

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Estudo comparativo da adsorção de Pb por concentrados de zeólitas e
por basaltos zeolíticos**

Ianny da Silva Vieira

Orientador: Professor Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade
Co-Orientadora: Ma. Letícia dos Santos Macedo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

TF-18/17

São Paulo, 2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Monografia de Trabalho de Formatura
TF-18/17

**Estudo comparativo da adsorção de Pb por concentrados de zeólitas e
por basaltos zeolíticos**

Ianny da Silva Vieira

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Co-Orientadora: Ma. Letícia dos Santos Macedo

São Paulo, 2018

O coração do homem planeja o seu caminho, mas o Senhor lhe dirige os passos.

Provérbios 16:9

Aos meus pais (in memoriam): Dimas e Izabel

AGRADECIMENTOS

A Deus, à família e aos amigos.

Aos meus orientadores: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade e Ma. Letícia dos Santos Macedo.

Aos Professores Miriam Shinzato (UNIFESP) pela aquisição das Zeólitas Cubanás, Gaston Eduardo Enrich (IGC-USP) e Christine Bourotte (IGC-USP) pelo apoio na realização da etapa de campo, Gergely Szabó (IGC-USP) e Lucilene Martins (IGC-USP) pela orientação no preparo das amostras.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), principalmente, à equipe do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas – LRAC (Vera, Reginaldo, Fabio e Oderlei), onde pude desenvolver com total liberdade e apoio os ensaios laboratoriais necessários para desenvolver esse trabalho.

Ao Vinícius, pela gentileza de realizar, de forma altruista, todas as análises de Espectometria de Absorção Atômica que compõem esse trabalho.

A todos acima citados, o meu muito obrigada.

RESUMO

A mineração de basalto para produção de agregados para a construção civil se concentra no aproveitamento de basalto maciço, enquanto que as variedades vesiculada e amigdaloidal são rejeito do processo devido à sua baixa resistência mecânica. No presente estudo, basaltos com amígdalas e fraturas preenchidas por zeólitas foram analisados quanto à sua capacidade de adsorção de chumbo em solução, para uso em remediação de áreas contaminadas. Para avaliar a sua eficiência, o basalto zeolítico (BZ) foi comparado com concentrados de zeólitas cubanas puras (ZC). A adsorção foi medida considerando-se tempo de contato entre 5 e 2880 min, concentração inicial de 50 a 250 mg/l e variação de pH entre 2 e 8. Quanto ao tempo de contato, a amostra BZ atingiu a saturação em chumbo em 1440 min, enquanto que a amostra ZC saturou-se em 60 min. As amostras BZ e ZC possuem alta capacidade de adsorção, com eficiência de remoção de 93 e 90%, respectivamente. Para ambas as amostras, foi verificada uma eficiência máxima de remoção de chumbo em soluções de até 100 mg/l. As duas amostras apresentaram comportamento similar com variação do pH, sendo que o processo de adsorção é mais eficiente em meio básico em comparação com meio ácido. Os dados experimentais estão em concordância com o modelo de isoterma de Langmuir, o que indica o predomínio do processo de adsorção em monocamadas. Conclui-se que o basalto zeolítico tem potencial para uso na remediação de áreas contaminadas por chumbo.

ABSTRACT

Basalt mining for construction aggregates targets massive basalts, whereas vesiculated and amygdaloidal basalts are mining tailings due to their low mechanical resistance. In the present study, basalts with cavities filled by zeolites were analyzed for their capacity to adsorb lead in solution for use in remediation of contaminated areas. Zeolitic basalt (BZ) was compared with a sample of concentrated cuban zeolite (ZC). The adsorption was measured considering the contact time between 5 and 2880 min, initial concentration of 50 to 250 mg/l and pH ranging from 2 to 8. Regarding the contact time, the BZ sample reached the saturation in lead in 1440 min, while the ZC sample was saturated in 60 min. The samples BZ and ZC have high adsorption capacity, with removal efficiency of 93 and 90%, respectively. Maximum lead removal efficiency was verified in solutions up to 100 mg/l for both samples. The adsorption is more efficient in basic medium compared to acidic medium for both samples. Experimental data are in agreement with the Langmuir isotherm model, which indicates the predominance of the adsorption process in monolayers. Results indicate that zeolitic basalt has potential for use in the remediation of areas contaminated by lead.

Sumário

Agradecimentos.....	I
Resumo	II
Abstract.....	III
Sumário	IV
Índice de Figuras	VI
Índice de Tabelas.....	VII
1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Justificativas	2
4. Localização da área e geologia regional	2
5. Fundamentação bibliográfica	5
5.1 Problemas ambientais envolvendo <i>metais pesados</i>	5
5.2 Casos de contaminação por chumbo no Brasil.....	6
5.3 Chumbo.....	7
5.3.1 Ocorrências naturais e principais usos.....	7
5.3.2 Efeitos para a saúde humana	8
5.3.3 Tecnologias de remediação	9
5.4 Zeólitas.....	10
5.4.1 Estrutura e classificação	11
5.4.2 Zeólitas naturais	12
5.4.3 Principais aplicações	12
5.4.4 Estudos sobre adsorção de Pb por zeólitas naturais.....	12
5.5 Remoção de metais pesados por troca iônica	14
6. Materiais e Métodos	17
6.1 Caracterização das zeólitas.....	18
6.1.1 Descrição sob lupa binocular	18
6.1.2 Difração de Raios - X.....	18
6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	18
6.1.4 Adsorção em Azul de Metileno	18
6.1.5 Ensaios Granulométricos.....	20
6.1.6 Ensaios de equilíbrio em lote	20
6.1.7 Espectrometria de Absorção Atômica	22
7. Resultados e discussão	24
7.1 Coleta em campo	24
7.2 Caracterização das zeólitas.....	26
7.3 Análise mineralógica	27

7.4 Difração de Raios - x	29
7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
7.6 Adsorção em azul de metileno	40
7.7 Ensaios granulométricos	41
7.8 Teste de remoção do chumbo	43
7.9 Isotermas de Langmuir e Freundlich	48
8. Considerações finais	51
9. Referências Bibliográficas	53

Anexos I – Relatório Fotográfico

Anexos II – Metodologia: Ensaios de equilíbrio em lote

Anexos III – Difratogramas

Anexos IV – MEV

Anexos V – Ensaios Granulométricos

Índice de Figuras

Figura 1: Localização da área. Coordenadas UTM: 22K 792444.24 m E; 7578885.24 m S. Fonte: Google Earth.....	3
Figura 2: Seção geológica esquemática de um derrame. Fonte: (CPRM, 2006).....	5
Figura 3: Curva de Calibração: correlaciona as concentrações dos padrões com a absorbância fornecida pelo equipamento.....	22
Figura 4: (A) área destinada ao beneficiamento mineral; (B) pilhas de rejeito.....	23
Figura 5: (A) brecha magmática com baixo teor de zeólitas; (B) basalto vesicular com baixo teor de zeólitas	24
Figura 6: Exemplos de amostras selecionadas para o estudo de adsorção. (A) brecha preenchida por heulandita (2) e cristais de calcita (1); (B) amígdala preenchida por natrolita (1) e clinoptilolita (2) e (C) associação de calcita (1) com heulandita (2).....	25
Figura 7: (A) amostra BZ-01 (clinoptilolita), (B) amostra BZ-02 – matriz esverdeada (clinoptilolita) - e BZ-02a – cristal tabular transparente (Stellerita), (C) amostra BZ-03 (natrolida associada à stellerita), (D) Amostra BZ-04 – matriz vítreia (clinoptilolita) – e BZ-04a – “gravitinha branca” (laumontita).	26
Figura 8: (E) amostra BZ-06 (calcita), (F) amostra BZ-08 (Apofilita), (G) amostra BZ-30 (natrolita) e (H) amostra ZC (clinoptilolita).....	27
Figura 9: Difratograma da amostra BZ-01, a qual foi identificada como uma heulandita	28
Figura 10: Difratograma da amostra BZ-02a, evidencia a coexistência de stellerita e stilbita.	29
Figura 11: Difratograma da amostra BZ-03, evidenciando a coexistência entre chabazita, natrolita e stellerita.....	29
Figura 12: Difratograma da amostra BZ-04a, evidenciando a coexistência da chabazita e laumontita.	30
Figura 13: Difratograma da amostra BZ-06b, evidencia a coexistência da calcita e heulandita.	30
Figura 14: Difratograma da amostra BZ-08a evidencia a ocorrência de apofilita.....	31
Figura 15: Difratograma da amostra BZ-09a, evidencia a coexistência de stilbita e quartzo.	31
Figura 16: Difratograma da amostra BZ-14b, evidencia a coexistência da mesolita e natrolita.	32
Figura 17: Difratograma da amostra ZC, evidência a ocorrência de heulandita (clinoptilolita) e modernita.....	32
Figura 18: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-01 – Heulandita (Clinoptilolita).	34
Figura 19: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-02a – Stilbita.	35
Figura 20: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-02 – Heulandita (Clinoptilolita).	35

Figura 21: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-06 – Laumontita.....	36
Figura 22: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-03 – Natrolita (prismas maiores) e Stellerita (prismas curtos).	36
Figura 23: Detalhe da Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-03 – Sterellita incrustada na natrolita.....	37
Figura 24: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-08 – Apofilita	37
Figura 25: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra ZC – Heulandita (Clinoptilolita). ..	38
Figura 26: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra ZC – Heulandita (Clinoptilolita). ..	38
Figura 27: Curva Graniométrica da amostra BZ, classificada como uma areia-silte-argilosa.	
.....	40
Figura 28: Curva Graniométrica da amostra ZC, classificada como uma areia-silte-argilosa.	
.....	41
Figura 29: Eficiência de remoção do Pb em função do tempo – Amostra BZ e ZC.	43
Figura 30: Eficiência de remoção do Pb em função da concentração inicial – Amostra BZ e ZC.....	45
Figura 31: Gráfico da Eficiência de Remoção do Pb em função do pH – Amostra BZ e ZC. 46	
Figura 32: (A) regressão linear de Langmuir; (B) regressão linear de Freundlich.....	48
Figura 33: Isoterma de Langmuir (A) e Freundlich (B).	49

Índice de Tabelas

Tabela 1 – capacidade de adsorção de alguns adsorventes de baixo custo	13
Tabela 2– Preparo dos padrões para construção da curva de calibração.	20
Tabela 3 - Fórmula química e sistema cristalino das zeólitas identificadas.	34
Tabela 4 – Capacidade de Troca Catiônica e Superfície Específica.	39
Tabela 5 - Capacidade de Troca Catiônica e Superfície Específica.	40
Tabela 6 – Determinação do Tempo de Equilíbrio - BZ.....	42
Tabela 7 - Determinação do Tempo de Equilíbrio - ZC	42
Tabela 8– Determinação da concentração inicial ideal - BZ.....	44
Tabela 9 - Determinação da concentração inicial ideal - ZC	44
Tabela 10 - Estudo da Variação do pH - BZ.....	45
Tabela 11 - Estudo da Variação do pH - ZC	46
Tabela 12 – Parâmetros obtidos por regressão linear.....	49
Tabela 13 - Parâmetros obtidos por regressão linear e isotermas de Langmuir e Freundlich. Modificado de Shinzato et al., (2009).....	50

1. Introdução

Diversos efeitos nocivos têm sido causados ao meio ambiente devido ao desenvolvimento de atividades industriais e ao crescimento populacional. O crescimento acelerado que marca a história de inúmeras cidades, tais como São Paulo, associado a uma crescente demanda por itens de consumo pessoal e de construção civil, impulsiona atividades industriais que são fontes pontuais de contaminação de águas subterrâneas.

Além disto, em países com má distribuição de riqueza, como o Brasil, problemas econômicos e sociais geram grandes áreas com ocupações irregulares onde o saneamento ambiental é precário ou inexistente, situação essa que potencializa a contaminação do meio ambiente devido à disposição irregular de efluentes domésticos, seja em fossas sépticas ou diretamente em redes fluviais.

As águas subterrâneas podem ser contaminadas por metais pesados devido a processos naturais, lixiviação de aterros sanitários e de rejeitos de minas, despejo irregular de efluentes domésticos e infiltração de resíduos industriais (Hashim *et al.*, 2011).

Acima dos limites recomendados, os metais pesados podem promover quadros toxicológicos graves. Os sinais gerais da contaminação por metais pesados incluem: distúrbios gastrointestinais, diarréia, estomatite, tremor, hemoglobinúria, ataxia, paralisia, vômitos e convulsões, depressão e pneumonia. Alguns, como arsênio e cádmio, são mutanogênicos e carcinogênicos (Duruíbe *et al.*, 2007).

As atuais tecnologias de remoção de metais pesados nas águas subterrâneas, além do alto custo associado, podem provocar efeitos colaterais adversos como, por exemplo, a geração de subprodutos tóxicos durante tratamento químico, assim, o estudo de tecnologias eficazes e de baixo custo é necessário (Hashim *et al.*, 2011).

Este projeto, cujo escopo é o estudo de adsorção do íon chumbo por basaltos zeolíticos pulverizados, usando como referência concentrados de zeólitas puras, tem como base teórica a diversidade de estudos que mostram a capacidade das zeólitas naturais em adsorver metais pesados.

A metodologia do estudo consiste na caracterização mineralógica dos materiais empregados e na avaliação da capacidade de adsorver chumbo, por meio de teste de equilíbrio em lote.

Palavras Chaves: zeólitas, metais pesados, chumbo, adsorção, basalto zeolítico.

2. Objetivos

Este projeto tem por escopo avaliar o potencial de adsorção do íon chumbo por basaltos zeolíticos pulverizados, usando como referência concentrados de zeólitas puras. Para tanto, foram efetuados testes de equilíbrio em lote para verificar se apesar do alto grau de impureza dos basaltos zeolíticos, atualmente descartados como rejeito da mineração de brita, eles podem ser empregados para o tratamento e remediação de águas contaminadas por chumbo.

3. Justificativas

O trabalho se justifica, pois além de contribuir com novos dados acerca da adsorção do íon chumbo por zeólitas naturais, vislumbra uma possibilidade de aproveitamento de rejeitos da mineração de basaltos. Atualmente este material é um passivo ambiental, pois apresenta baixa resistência mecânica devido à presença de amígdalas preenchidas por diversos minerais, dentre eles, zeólitas e vesículas, o que impede de ser usado como agregado em concreto.

4. Localização da área e Geologia Regional

A etapa de campo foi realizada no dia 12/05/2018 no município de Araraquara, na pedreira Cristiane pertencente a SANEM ENGENHARIA. Trata-se de uma pedreira ativa que explora basalto para uso como agregados para a construção civil. O acesso à pedreira pode ser feito pela saída 268 da rodovia Washington Luiz (SP-310), seguindo no sentido sul por aproximadamente 6 km. Coordenadas UTM: 22K 792444.24 m E; 7578885.24 m S. A **Figura 01** a seguir apresenta a localização da área.

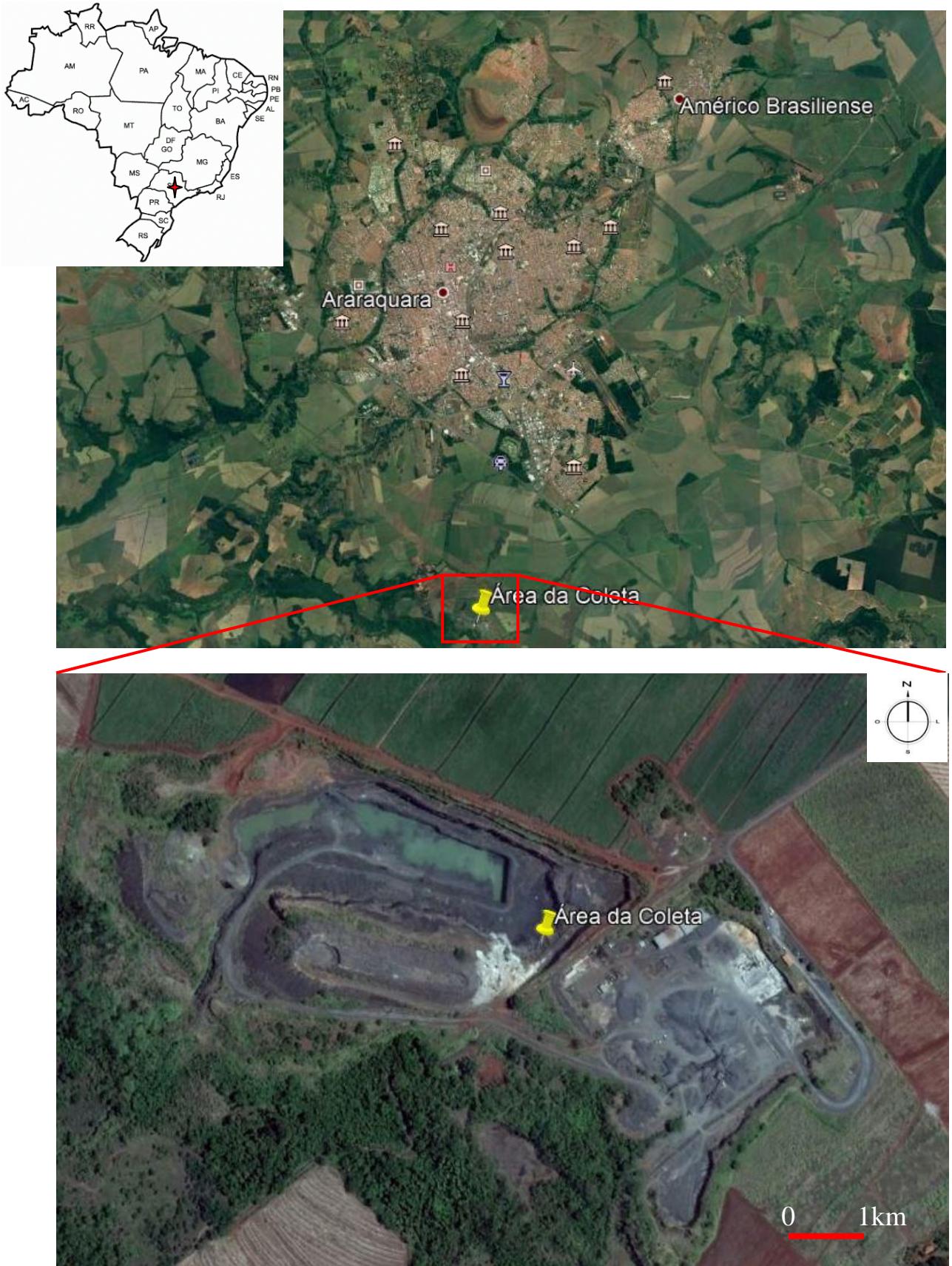


Figura 1: Localização da área. Coordenadas UTM: 22K 792444.24 m E; 7578885.24 m S. Fonte: Google Earth.

Geologia Regional

A área de coleta das amostras está inserida no contexto geológico regional da Bacia do Paraná, mais precisamente no Grupo Serra Geral (CPRM, 2006). A Formação Serra Geral foi elevada a categoria de Grupo e, no sul do Brasil, é subdividida em 04 formações: Torres, Vale do Sol, Palmeiras e Esmeralda (Rossetti *et al.*, 2017).

A Bacia do Paraná comprehende uma área de 1,5 milhões de quilômetros quadrados e possui forma ovalada com eixo maior N-S. A estratigrafia da Bacia do Paraná é, de acordo com Milani (2007), dividida em seis supersequências (Supersequências Rio Ivaí; Paraná; Gondwana I, II, III e Bauru).

O Grupo Serra Geral faz parte da Supersequência Gondwana III. Neste intervalo estratigráfico se posicionam os arenitos da Formação Botucatu e os derrames magmáticos do Grupo Serra Geral. Em São Paulo, parte do Grupo Serra Geral é sobreposto pelos Grupos Bauru e Caiuá (Milani *et al.*, 2007; Fernandes e Coimbra, 2000). Próximo ao contato entre o Grupo Serra Geral e a Formação Botucatu ocorrem camadas de arenito que se intercalam com os derrames basálticos (Fernandes *et al.*, 2010).

O Grupo Serra Geral é uma unidade geológica que comprehende as rochas formadas por um intenso vulcanismo fissural que afetou as bacias cratônicas sul-americanas durante o Mesozóico. Na Bacia do Paraná, ela corresponde a cerca de três quartos da área total da Bacia, o que corresponde a $1,2 \times 10^6$ km² e abrange áreas no Uruguai, Paraguai, Argentina e Brasil, além de chegar até 1000 m de espessura. A Formação Serra Geral comprehende camadas de derrames, diques que cortam as camadas sedimentares e diversos níveis de sills (Milani *et al.*, 2007; CPRM, 2004; Rossetti *et al.*, 2017).

As rochas do Grupo Serra Geral são constituídas por basaltos toleíticos e andesitos basálticos e, subordinadamente, por riolitos e riodacitos (Milani *et al.*, 2007 e Rossetti *et al.*, 2017). O zoneamento vertical dos derrames consiste em três zonas principais: base constituída por vidro e basalto com fraturas horizontais, porção central composta por basalto maciço com fraturamento vertical e topo composto por zonas vesiculares e amigdaloidais que podem ser mineralizadas por calcita, zeólitas e fluorita (Leinz, 1949 *apud* Fernandes *et al.*, 2010). A **Figura 02** a seguir apresenta um perfil geológico esquemático de um derrame do Grupo Serra Geral.

Seção geológica esquemática de um derrame

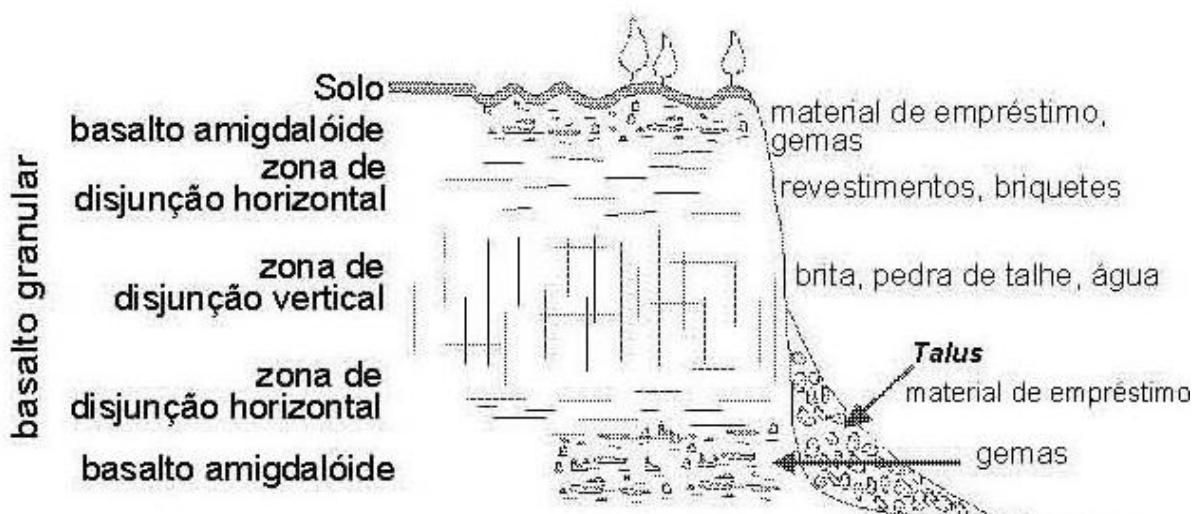


Figura 2: Seção geológica esquemática de um derrame. Fonte: (CPRM, 2006).

5. Fundamentação bibliográfica

5.1 Problemas ambientais envolvendo metais pesados

“Metais pesados” é um termo genérico usado para definir o grupo de metais e metalóides cuja densidade atômica supera 4000 kg/m³. Comumente, se vincula a esses elementos os conceitos de toxicidade e contaminação, porém, alguns metais pesados são componentes naturais da crosta terrestre e, muitos deles, atuam como micronutrientes essenciais para os seres vivos. No entanto, concentrações elevadas desses metais podem ocasionar graves problemas ambientais e afetar a saúde humana (Oliveira, 2011; Hashim et al., 2011).

Os metais que oferecem os maiores riscos à saúde humana são: Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ag⁺ e As³⁺. Esses, reagem com biomoléculas do corpo humano formando compostos biotóxicos de alta estabilidade (Hashim et al., 2011).

Uma vez que os metais pesados entram no solo ou em aquíferos, sua remoção é extremamente difícil devido à sua complexa química de especiação (Hashim et al., 2011).

Em comparação com outros contaminantes, tais como pesticidas e hidrocarbonetos derivados do petróleo, os metais costumam ser mais persistentes, porém, podem ser solubilizados com a variação do pH no solo e, assim, migrarem para os aquíferos ou tornarem-se disponíveis para determinados organismos, entrando na cadeia alimentar (Hashim et al., 2011 e Kabata – Pendias, 2000).

A ocorrência de metais pesados em aquíferos devido a fontes naturais é diretamente ligada à geologia local. Por meio das reações de intemperismo, rochas, tais como calcário, dolomita, xisto, granito, gабro, nefelina sianito, basalto, andesito e rochas ultramáficas,

contribuem com elementos que podem acarretar na contaminação de aquíferos (Saha e Paul, 2016).

Alguns dos minerais que, quando dissolvidos, contribuem com a liberação de metais pesados, são: magnetita, hematita, goethita, siderita, calcita, cuprita, malaquita, azurita, cromita, caolinita, montmorillonita, arsenopirita, smithsonita e rodocrosita. Ni, Pb e Hg podem ser depositados em sistemas aquáticos devido à precipitação de aerossóis (Saha e Paul, 2016).

Cádmio pode ser disponibilizado por meio de descargas industriais. Aditivos destinados ao controle do crescimento de algas disponibilizam cobre em corpos hídricos. Ferro e manganês estão relacionados a atividades de mineração devido a ocorrências de drenagens ácidas, esgoto, e efluentes industriais. Crômio está presente em efluentes de indústrias metalúrgicas e químicas. Extração mineral e combustão de combustíveis fósseis podem liberar arsênio (Saha e Paul, 2016).

Atividades agrícolas, descarga de esgoto doméstico, deposição atmosférica de resíduos de incineração, combustão de carvão e petróleo, pirometalurgia e atividades de mineração, são algumas das inúmeras fontes antropogênicas de contaminação de águas por metais pesados (Saha e Paul, 2016).

5.2 Casos de contaminação por chumbo no Brasil

Dois casos, de grande relevância, podem ser citados como exemplo de regiões contaminadas por chumbo no Brasil. As regiões do Vale do Ribeira (PR) e Santo Amaro (BA) que se encontram impactadas ambiental e socialmente devido às atividades de mineração e metalurgia desenvolvidas nessas áreas (Souza *et al.*, 2013).

Vale do Ribeira

A região do Vale do Ribeira que se localiza entre os estados do Paraná e São Paulo, já foi uma das maiores províncias metalogenéticas de chumbo do Brasil, o que gerou forte impacto ambiental e social (Cunha *et al.* 2006 *apud* Souza *et al.*, 2013).

As atividades de exploração de chumbo começaram em 1954 e se estenderam até 1995, devido ao esgotamento das jazidas, deixando um grande passivo ambiental que atingiu outros municípios devido à contaminação atmosférica e hídrica (mapa da injustiça ambiental e saúde no Brasil, 2009 *apud* Souza *et al.*, 2013)

Durante mais de 50 anos o município de Adrianópolis foi alvo das atividades de extração e refinamento de chumbo. Nesse período, a empresa responsável pelas atividades lançou grande quantidade de material particulado no ar, acumulou rejeitos a céu aberto e jogou efluentes, sem tratamento, diretamente nos rios. Parte dos rejeitos foi utilizada pelos moradores no calçamento de ruas da Vila Mota e Vila Capelinha (Souza *et al.*, 2013).

Estudos, realizados com a população local, diagnosticaram presença elevada de chumbo no sangue de crianças e adultos (Souza *et al.*, 2013).

Santo Amaro

Santo Amaro é considerada uma das cidades mais poluídas por chumbo no mundo, o município, que faz parte do Recôncavo Baiano, a 100 km da capital, foi alvo da atividade metalúrgica até 1993. A empresa que atuou na área deixou 490 mil toneladas de resíduos contaminados por metais pesados, principalmente, chumbo e cádmio, o que levou à contaminação do solo, de corpos d'água, organismos de estuário e da população, principalmente, crianças (96% que residiam a menos de 900 metros da indústria apresentaram níveis de chumbo no sangue acima do limite de toxicidade) (Anjos e Sanchez, 2001 *apud* Souza *et al.*, 2013;).

Durante o processo de beneficiamento do minério, a escória era amontoada no terreno, no entorno da usina. Além disso, partículas de chumbo eram expelidas pelas chaminés. Dentre os inúmeros impactos ambientais causados destaca-se que a empresa distribuía parte da escória contaminada para a população e prefeitura, essa escória era então usada como aterro, pavimentação de ruas, construções públicas como creches e escolas o que ocasionou uma contaminação em grande área. Além do prejuízo ambiental, houve prejuízos nas atividades econômicas como a pesca, a produção hortifrutigranjeira e a criação de gado, alta concentração de metais nos manguezais contaminou os moluscos e prejudicou a base alimentar da população (Alcântara, 2010; Carvalho *et al.*, 2003; Anjos e Sanchez, 2001 *apud* Souza *et al.*, 2013).

5.3 Chumbo

5.3.1 Ocorrências naturais e principais usos

O chumbo é um elemento metálico de ocorrência natural, com peso atômico de 207,2 e número atômico 82, representado pelo símbolo Pb. É caracterizado por possuir cor cinza azulada, brilho metálico, ser mole, dúctil e maleável, trabalhável a frio e razoável condutor de calor (Santos, 2009).

O chumbo raramente é encontrado como elemento nativo, no entanto, é comumente encontrado em combinações com outros elementos, ocorrendo, principalmente, na forma de sulfetos. As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas e intemperismo geoquímico. As maiores fontes geológicas de chumbo são as rochas ígneas e metamórficas (Kabata-Pendias *et al.*, 2000).

O chumbo tende a se concentrar em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos, nos quais as concentrações comuns de Pb variam de 10 a 40 ppm. Em rochas

ultramáficas e em sedimentos calcários o seu intervalo é de 0,1 a 10 ppm (Kabata-Pendias *et al.*, 2000).

Os mais importantes minerais de minério de chumbo são: galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocroíta e wulfenita. Sua concentração na crosta terrestre é de apenas 0,002%, no entanto, suas jazidas são relativamente comuns e são exploradas com um teor em torno de 3% (Santos, 2009)..

A galena (PbS) é o seu mineral de minério de maior importância, normalmente, ocorre associada com prata. Zinco, ouro, antimônio e cobre também podem ocorrer em associação com o chumbo (DNPM, 2015). Duas espécies de chumbo podem ser encontradas: chumbo primário de origem geogênica (incorporado aos minerais no momento de sua formação) e secundário de origem radiogênica (se forma a partir do decaimento de U e Th). O Chumbo possui dois estados de oxidação (Pb^{2+} e Pb^{4+}) sendo a variedade Pb^{2+} dominante (Paoliello, 2001; Kabata-Pendias *et al.*, 2000).

O mais amplo uso do chumbo é na fabricação de acumuladores de energia, setor que demanda cerca de 80% do metal consumido no mundo. Também encontra grande mercado na fabricação de forros para cabos, devido à sua rápida oxidação superficial em forma de película de óxido, funcionando como um protetor da corrosão atmosférica. Além disto, encontra uso na construção civil, em pigmentos, soldas e munições (Santos, 2009).

O conteúdo de chumbo no solo é herdado da rocha mãe, no entanto, muitos solos podem ser enriquecidos neste elemento, principalmente nas camadas superiores, devido à poluição gerada por ações antrópicas (Kabata-Pendias *et al.*, 2000).

O Pb é o menos móvel dentre todos os metais, porém, sua solubilidade está diretamente relacionada ao pH do solo. pH alto pode precipitar o chumbo como hidróxido, fosfato ou carbonatos, bem como promover a formação de complexos orgânicos que são bastante estáveis. O aumento da acidez, por sua vez, aumenta a solubilidade do chumbo, mas essa mobilização ocorre de forma mais lenta que a taxa de acúmulo no horizonte orgânico do solo (Kabata-Pendias *et al.*, 2000).

5.3.2 Efeitos para a saúde humana

A concentração de chumbo no solo é muito influenciada por atividades antrópicas. Naturalmente, os níveis de chumbo no solo tendem a ser restringir ao intervalo de 10 a 70 mg/kg (Paoliello, 2001).

No Brasil a portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 consolida as normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Por meio do seu capítulo V, seção II, Art. 129, Anexo XX, estabelece a tabela padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. Essa legislação estabelece que o limite de chumbo para consumo humano é de 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Ministério da Saúde, 2017).

Segundo Paoliello (2001), em geral, a exposição ao chumbo se dá por via oral. A autora cita os efeitos sistêmicos que são ocasionados pela ingestão de chumbo:

- **Efeitos gastrointestinais:** como por exemplo, a cólica que é um sintoma precoce da intoxicação por chumbo, caracteriza-se pela dor abdominal acompanhada de constipação, câimbras, náuseas, vômitos e anorexia.
- **Efeitos hematológicos:** o chumbo inibe a atividade de enzimas envolvidas na biossíntese do heme (grupo prostético de proteínas). Como sintomas têm-se um aumento das atividades urinárias, aumento da destruição de células vermelhas e anemia.
- **Efeitos renais:** a ingestão de chumbo pode induzir a uma nefropatia aguda caracterizada pela ocorrência de fibrose intersticial progressiva, dilatação dos túbulos, atrofia ou hiperplasia das células epiteliais tubulares, redução da taxa de filtração glomerular e uremia. Esses efeitos são irreversíveis.
- **Efeitos Neurológicos:** Em adultos a intoxicação por chumbo pode causar a encefalopatia, termo geral que descreve inúmeras doenças que afetam o funcionamento do cérebro. Os sintomas podem incluir apatia, irritabilidade, dificuldade de concentração, dor de cabeça, perda de memória, tremor muscular e alucinações. Em crianças, além dos efeitos já citados, pode causar ainda a redução do QI e outras doenças neurofisiológicas.
- **Mortalidade:** doenças cerebrovasculares, devido à exposição ao chumbo, podem levar a morte.

5.3.3 Tecnologias de Remediação

A seleção da tecnologia adequada para a remediação de águas subterrâneas é um grande desafio, pois além dos altos custos estimados, devem ser observadas as características físicas, químicas e geológicas do solo e do aquífero a serem remediados, tais como: permeabilidade, padrão de fluxo e processos químicos. Além disto, devem ser balanceados os efeitos colaterais da técnica escolhida (Hashim *et al.*, 2011).

Em muitos casos mais de uma tecnologia pode ser empregada, concomitantemente, a fim de se obter uma maior eficácia na remediação, no entanto, a escolha deve ser pautada nas questões de sustentabilidade e ética ambiental. Segundo Hashim (2011) as atuais tecnologias de remediação de águas subterrâneas contaminadas por metais são divididas nas seguintes categorias: químicas, físico-químicas, biológicas, bioquímicas e de bioassorção.

Tratamento químico

O tratamento químico é indicado quando a contaminação ocupa uma grande área. Nestes casos, produtos químicos são usados com o objetivo de diminuir a toxicidade ou a mobilidade do contaminante metálico. Reações de oxidação, redução e de neutralização podem ser usadas para esse fim, no entanto, a redução é a alternativa mais utilizada

O estado de redução pode ser obtido por meio da injeção de redutores líquidos ou gasosos no aquífero, exemplos de redutores solúveis são: sulfito, tiosulfato e sulfeto de hidrogênio.

A injeção química *in situ* é uma técnica promissora, uma vez que o tratamento *ex situ* é complexo e requer manuseio do poluente, no entanto, essa técnica pode alterar os processos químicos naturais que ocorrem no aquífero e no solo. Outro ponto a ser observado é que alguns produtos químicos não são biodegradáveis e podem, até mesmo, produzir intermediários tóxicos e cancerígenos, portanto, trata-se de uma técnica que exige muita cautela em seu emprego.

Tratamentos biológicos, bioquímicos e de bioassorção

Atividades biológicas naturais não possuem a capacidade de remover metais pesados em camadas mais profundas do aquífero. No entanto, processos como fitoremediação, fitoextração e hiperacumulação podem ser usados para remediação em longo prazo. A lentidão do processo, no entanto, é o principal ponto negativo no emprego dessas técnicas.

Tratamento físico-químico

Dentro dessa categoria as barreiras reativas representam as soluções mais práticas para a remediação de águas subterrâneas. Nas barreiras reativas são incorporadas outras tecnologias de remediação, tais como as zeólitas. No entanto, a construção de barreiras reativas, de forma inadequada, pode ocasionar obstrução ou redução da permeabilidade levando o fluxo da águas subterrâneas a contorná-la. Substituir o material adsorvente também é outro grande desafio.

5.4 Zeólitas

Zeólitas são tectossilicatos hidratados com alumínio, sódio, potássio e cálcio em sua composição (Klein e Dutrow, 2012). As zeólitas foram descobertas em 1976 por Baron Axel Frederick Consted; mineralogista sueco (Luz, 1995). O termo zeólita deriva do grego “zéo e líthos” e significa pedra que efervesce; devido ao fato de liberarem água quando aquecidas (Klein e Dutrow, 2012).

Atualmente são reconhecidas cerca de 60 espécies de zeólitas. Apesar da variedade, apenas 8 tipo são abundantes e comercializadas como matéria prima industrial: analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, heulandita, laumontita, mordenita e philipsita (Hawkins, 1969 *apud* Carballo, 2014).

5.4.1 Estrutura e Classificação

Zeólitas são constituídas por uma estrutura elementar de aluminossilicatos que compreende um arranjo tetraédrico de cátions de silício (Si^{4+}) e cátions de alumínio (Al^{3+}) que são cercados por quatro ânions de oxigênio (O^{2-}). Cada íon de oxigênio se conecta a dois cátions e é compartilhado entre dois tetraedros formando uma estrutura tridimensional (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

Zeólitas formam um grupo que possui similaridades em sua composição, associação e modo de ocorrência (Klein e Dutrow, 2012). São constituídas por uma rede tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 ($\text{T} = \text{Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...}$) cujos vértices são unidos por átomos de oxigênio. As estruturas das zeólitas são abertas com espaços e canais que se interligam, dentro dos quais ocorrem íons de compensação, moléculas de água; que são ligadas por pontes de hidrogênio e, outros adsorvatos e sais (Klein e Dutrow, 2012; Luz, 1995). Esses canais possuem dimensões que variam de 0,3 a 1,0 nm (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

A estrutura das zéolitas confere a elas uma superfície interna muito superior à superfície externa e permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos (Luz, 1995).

Quando íons Si^{4+} são substituídos por íons Al^{3+} surge carga residual negativa na estrutura dos tectossilicatos, essa carga resulta da diferença de valência normal entre os tetraedros de $(\text{AlO}_4)^{5-}$ e $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e se localiza em um dos ânions de oxigênio que se conecta a um cátion de alumínio. O excesso de cargas negativas é equilibrado por cátions positivos, principalmente, metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos que se ligam à superfície externa das zeólitas por ligações eletrostáticas fracas (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

5.4.2 Zeólitas Naturais

Zeólitas podem ter ocorrência natural ou serem artificiais, ou seja, são sintetizadas para fins comerciais ou científicos (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

Zeólitas naturais podem se formar em condições de alta salinidade, em lagos ou solos alcalinos, sedimentos de mar profundo, sistemas hidrológicos abertos de baixa temperatura, processos diagenéticos e sistemas hidrotermais (Moshoeshoe *et al.*, 2017; Luz, 1995; Carballo, 2014).

Em lagos salinos e alcalinos as camadas de cinzas vulcânicas são alteradas rapidamente para zeólitas, o que resulta em depósitos puros e com alto potencial econômico

Os principais exportadores de zeólitas naturais são: Ásia, Austrália, Europa e Estados Unidos (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

5.4.3 Principais Aplicações

Segundo Breck (1974 *apud* Carballo, 2014), as zeólitas se caracterizam por ter as seguintes propriedades:

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando estão desidratadas;
- Estabilidade da estrutura cristalina quando desidratadas;
- Troca iônica;
- Canais de tamanho uniforme;
- Condutividade elétrica e,
- Adsorção de gases e vapores

Devido às suas propriedades de adsorção e peneira molecular, zeólitas possuem diversas aplicações em áreas da indústria, tecnologia de remediação ambiental, controle de poluição e eliminação de materiais perigosos (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

Zeólitas podem ser usadas como condicionadores de solo, com a finalidade de aumentar a capacidade de o solo reter água e nutrientes e, assim, aumentar sua capacidade produtiva (Wu, 2013). Outra grande aplicação é o uso das zeólitas naturais como mecanismos de liberação lenta de fertilizantes. Wu (2013) estudou a capacidade da zeólita clinoptilolita em reter amônia de efluentes da indústria do alumínio e sua posterior utilização como fertilizante de liberação lenta. Também são grandemente utilizadas para a remoção de metais pesados em efluentes industriais (Shinzato, 2007).

5.4.4 Estudos sobre adsorção de Pb por zeólitas naturais

Nos últimos 50 anos tem se intensificado a realização de estudos que visem identificar e caracterizar tecnologicamente zeólitas, dando ênfase às suas propriedades físico-químicas. Inúmeros trabalhos ressaltam o uso de zeólitas naturais na remoção de metais pesados, cuja seletividade relaciona-se direta e inversamente ao tamanho do raio iônico hidratado dos íons (Shinzato *et al.*, 2009).

Zeólitas são consideradas adsorventes de baixo custo, assim como, casca de arroz e argilas.

A **Tabela 1** a seguir apresenta a capacidade de adsorção desses adorventes.

Tabela 1 – capacidade de adsorção de alguns adsorventes de baixo custo

Material	Pb (mg/g)
Casca de Arroz	10,86
Bentonita	19,19
Zeólitas	150,40

Fonte: Modificado de Andrade e Valenzuela (2017)

Shinzato et al. (2009) estudaram amostras de dacito amigdaloidal da região de Timburi (SP) que apresentavam cerca de 10% - 20 % em volume de amígdalas preenchidas por zeólitas e amostras de zeólitas puras retiradas diretamente das vesículas dos dacitos.

Neste estudo foi analisada a eficiência de remoção de chumbo e cromo III, avaliando o efeito do tempo de contato, concentração inicial de chumbo e cromo e, competição entre os íons.

O estudo mostrou que ambas as amostras retiram com maior eficiência o chumbo em relação ao cromo, com remoção de 100 % de chumbo entre 30 e 60 min, contra uma retenção máxima de 13 % em 60 min para o íon cromo III. No estudo da influência da concentração inicial do contaminante em solução, observou-se que quanto menor a concentração maior a eficiência da remoção. Na competição de íons a absorção de Pb²⁺ foi muito maior que a de Cr³⁺.

Saqueto et al., (2010) estudaram a adsorção de Cd²⁺, Cr³⁺ e Pb²⁺ em soluções aquosas, empregando a zeólita natural escolecita em diferentes medidas de pH, temperatura e concentração inicial de íons.

O estudo da concentração inicial mostrou que quanto maior a concentração inicial menor a retenção. O estudo com a variação de pH mostrou que para a faixa de pH estudada (3, 4 e 5) os íons Cd²⁺, Cr³⁺ foram completamente adsorvidos, já o íon Pb²⁺ teve a adsorção favorecida em pH mais baixo, com absorção máxima (93%) em pH = 3.

Dursun e Pala (2007) estudaram a capacidade de adsorção de Pb²⁺ da zeólita clinoptilolita, o efeito da concentração inicial foi o mesmo obtido por Shinzato et al., (2009) e Saqueto et al. (2010), ou seja, quanto maior a concentração inicial, menor a capacidade de adsorção. Ao estudar o pH o percentual de adsorção de Pb aumentou até o pH = 5 e depois decaiu.

5.5 Remoção de metais pesados por troca iônica

Devido às suas propriedades físico-químicas e estruturais as zeólitas despertam grande interesse na área ambiental. Diversos estudos reportam o uso das zeólitas no tratamento de soluções contaminadas por metais pesados (Shinzato *et al.* 2009; Saqueto *et al.* 2010; Dursun e Pala 2007). Esses estudos contribuíram para entender como variáveis externas como temperatura, pH, concentração iônica inicial e tempo de contato podem interferir no processo de adsorção e na sequência de seletividade (Shinzato, 2007).

Dois mecanismos estão envolvidos na imobilização de metais pesados por zeólitas: adsorção química e troca iônica (Shinzato, 2007).

A capacidade de troca iônica das zeólitas está diretamente ligada ao grau de substituição de Si^{4+} pelo Al^{3+} na estrutura zeolítica, pois quanto maior a substituição, maior a deficiência de carga na estrutura e maior o número de átomos de metais necessários para manter a neutralidade elétrica. Em zeólitas que apresentam elevados valores para a razão Si/Al, ocorre dispersão dos centros ácidos, aumentando a distância média entre os sítios aniônicos (AlO_2^-) adjacentes, logo acomodam com mais facilidade cátions monovalentes. Já para razões Si/Al baixas o efeito inverso é observado, pois a grande quantidade de alumínio aproxima os centros ácidos e cargas negativas ficam muito próximas, o que permite a acomodação de cátions polivalentes (Mumpton, 1985 *apud* Oliveira, 2011).

A seletividade das zeólitas também é afetada pela energia de hidratação dos cátions metálicos, uma vez que cátions em solução devem perder parte de suas águas de hidratação para possibilitar sua entrada na estrutura da zeólita e ter acesso aos sítios de adsorção. Assim íons com menor energia de hidratação são, preferencialmente, adsorvidos, no entanto, íons com alta energia de hidratação podem ser adsorvidos quando a concentração inicial é baixa (Shinzato, 2007 e Dal Bosco *et al.*, 2004 *apud* Oliveira, 2011).

Na adsorção química o elemento (adsorvato) é fixado à superfície do adsorvente formando um composto químico de superfície. Esse mecanismo pode ser avaliado por meio da construção de isotermas de adsorção, na construção das isotermas de adsorção considera-se que o íon liberado pelo adsorvente não influencia na adsorção dos íons metálicos. Os modelos de isotermas mais frequentemente utilizados são o de Langmuir e Freundlich (Shinzato, 2007).

Oliveira (2011), explica que as constantes de isotérmicas de Langmuir e Freundlich descrevem como o adsorvente interage com o contaminante.

A equação de Langmuir considera uma superfície plana, sugerindo que a adsorção ocorra sobre uma superfície homogênea em monocamadas, sem que ocorra interação entre os íons adsorvidos. A isoterma de adsorção de Langmuir é obtida pelo emprego da equação a seguir (Shinzato, 2007).

$$q_e = (q_m * b * C_e) / (1 + b * C_e) \quad (\text{I})$$

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) (Shinzato, 2007).

As constantes q_m e b podem ser determinadas ao se projetar os valores de C_e/q_e versus C_e . (Shinzato, 2007), essa projeção é uma reta cuja intersecção é dada por $1/(q_m * b)$ e a inclinação corresponde a $1/q_m$. Nesse modelo pode ser calculado o parâmetro de equilíbrio (RI), que permite prever a forma da isoterma, indicando se a adsorção é favorável, desfavorável ou irreversível. A equação que permite o cálculo deste parâmetro pode ser vista a seguir.

$$Rl = 1/[1 + (q_m * b)] \quad (\text{II})$$

No caso se $RI > 1$ (não favorável), $RI = 1$ (linear), $0 < RI < 1$ (favorável) e $RI = 0$ (irreversível).

A equação de Freundlich considera uma superfície heterogênea e de multicamadas, sua isoterma é dada pela equação a seguir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{III})$$

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 (Shinzato, 2007).

O gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com intersecção igual a $\ln k_f$ e inclinação igual a $1/n$. $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou desfavorável, se $0,1 < 1/n < 1$ o processo é favorável.

No processo de troca iônica, o adsorvato ficará retido com o sólido trocador de íons. Nas zeólitas a troca catiônica é possível devido à sua carga residual que é compensada por cátions situados em suas cavidades (Shinzato, 2007). Essa mesma carga, que resulta em uma alta seletividade por cátions, também faz com que zeólitas naturais tenham pouca ou nenhuma afinidade por ânions ou oxiâniões de metais tóxicos, tais como: CrO_4 , SeO_4 e TcO_4 (Pabalan e Bertetti, 2001).

Os cátions adsorvidos são mantidos por ligações fracas e, portanto, são facilmente removidos da superfície da estrutura cristalina. O comportamento de troca catiônica também depende da configuração e dimensão dos canais, do tamanho e forma dos íons, densidade de carga e concentração da solução eletrolítica (Pabalan e Bertetti, 2001).

6. Materiais e Métodos

Zeólitas

Neste estudo, foram comparadas as capacidades de adsorção de Pb de dois materiais zeolíticos: um basalto zeolítico proveniente do Grupo Serra Geral, município de Araraquara – SP, e um concentrado de zeólitas cubanas, proveniente da jazida de Tasajeras-Piojillo. A amostra brasileira foi obtida em campo, enquanto que a zeólita cubana, foi concedida pela empresa Celta Brasil. A zeólita brasileira está contida em amígdalas e vesículas em basaltos.

O estudo foi realizado em quatro etapas: campo, caracterização das zeólitas, ensaios laboratoriais e análise química.

Solução contaminante

As soluções contaminantes foram preparadas por meio da dissolução de acetato de chumbo ($(CH_3COO)_2 Pb \cdot 3H_2O$; P.M. 379,33; Teor min. 99%), adquirido pela LAFAN Química Fina Ltda., em água destilada.

Preparo das Amostras

As etapas a seguir descrevem os procedimentos que foram adotados para a homogeneização das amostras coletadas em campo. Todas as etapas foram realizadas no Laboratório de Tratamentos de Amostras do IGC-USP. Os procedimentos para homogeneização das amostras foram baseados em Sertek (2010).

- **Fragmentação com marreta:** Nessa etapa as amostras foram fragmentadas com dimensões máximas de 4 a 6 cm. A placa de ferro (utilizada como suporte para a quebra da amostra por marreta) foi limpa com escova e o material resultante da escavação foi removido com auxílio de estopa embebida em álcool. O local onde foi feita a fragmentação foi previamente limpo. Os fragmentos foram lavados com auxílio de escova de nylon em água corrente e, posteriormente, secos a temperatura ambiente. Após essa etapa o material inicial (10,3 kg) passou por uma seleção manual em função do teor de zeólitas, resultando em uma massa de 3,9 kg.
- **Fragmentação inicial com britador primário de mandíbulas de aço manganês:** As mandíbulas do britador e os demais utensílios usados foram limpos com escova de aço, estopa e álcool. Após essa etapa os fragmentos obtidos tinham em média 2 cm de arestas.
- **Fragmentação adicional com britador secundário:** Os mesmos cuidados de limpeza descritos anteriormente foram empregados. As amostras foram passadas pelo britador duas vezes. Após essa etapa os fragmentos alcançaram dimensões finais em torno de 5 mm.

- **Quarteadores:** Após a etapa de fragmentação o material resultante foi quarteado.
- **Pulverização com moinhos planetários ou de bolas:** O moinho também foi limpo conforme procedimentos descritos acima. A amostra ficou no moinho por 20 segundos e então foi passada na peneira de 32 mesh. Essa etapa foi realizada tanto para as amostras coletadas em campo quanto para as amostras cubanas.

A sequência da metodologia empregada para a homogeneização das amostras pode ser observada no **Anexo 01** – Registro fotográfico.

6.1 Caracterização das zeólitas

6.1.1 Descrição sob lupa binocular

O processo de caracterização se iniciou com a separação e limpeza das amostras coletadas em campo. Cada amostra foi descrita sob lupa binocular com o objetivo de se identificar através das feições externas possíveis variedades de zeólitas. Em seguida as amostras foram fotografadas, nessa etapa de trabalho foi usado a lupa Leica: Microscópio petrográfico Leica – modelo DM750P, com recursos de luz polarizada, *charriot* com precisão variável (ideal para contagens), luz refletida e transmitida, luz condensada e platina móvel. Proporciona um aumento máximo de 500x. Software LAS – Leica Application Suite com módulo para análise de imagens, e câmera Leica MC170HD. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Petrografia Sedimentar do IGC-USP.

Depois de fotografados e codificados, os minerais foram separados manualmente e guardados em recipientes adequados e devidamente identificados.

6.1.2 Difração de Raios – X

Foram realizadas 33 análises de difração de raios-x, com o objetivo de caracterizar os diferentes minerais presentes no basalto zeolítico. A coleta de dados difratométricos de amostras em pó foi realizada em difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci do Instituto de Geociências da USP com as seguintes condições analíticas: Comprimento de onda CuKa = 1,54060 Å; Voltagem = 40 kv; Corrente = 40 mA; Intervalo 2θ = 2° - 69,992°; passo angular = 0,02° e velocidade = 38,40 passos/segundo.

6.1.3 Microscopia Eletrônica de varredura

As imagens produzidas com o Microscópio Eletrônico De Varredura (MEV) foram obtidas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI-USP e serviram para analisar a morfologia dos minerais encontrados. O equipamento usado foi o LCT – Quanta 650FEG, com voltagem de 20.00 kv, distância livre de trabalho em média 14,0 mm.

6.1.4 Adsorção em azul de metileno

As amostras foram submetidas ao ensaio de adsorção em azul de metileno com a finalidade de se determinar a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e a Superfície Específica (SE) de cada material. O ensaio foi determinado conforme procedimento interno do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC-IPT) e consiste em:

- Preparar amostra em granulometria inferior a 0,075 mm;
- Determinar o teor de umidade da amostra;
- Pesar 0,05 g da amostra e adicionar 10 ml de água destilada;
- Agitar a solução por 3 minutos em agitador magnético;
- Adicionar 1 ml da solução de azul de metileno em agitação por 30 s;
- Após a agitação, inserir um bastão de vidro na solução, retirar e depositar uma gota sobre um papel de filtro;

Deve-se repetir o procedimento até que o resultado seja positivo, ou seja, quando aparecer uma auréola azul mais clara no entorno da gota azul escura. Quando o teste é positivo, deve-se aguardar mais 3 minutos, com agitação, retirar e colocar novamente uma gota sobre o papel de filtro, se novamente for positivo, o ensaio está encerrado.

O Cálculo da capacidade de Troca catiônica (CTC) é dado pela equação a seguir:

$$CTC = V * C * 100/M_s \quad (\text{IV})$$

Onde:

CTC = Meq/100g ou cmol/kg

V = Volume da solução de azul de metileno (mL)

C = Concentração da solução (0,0047 N = 1,5 g/L)

M_s = Material seco (zeólita) (0,05 g)

O Cálculo da Superfície Específica (SE) é dado pela seguinte equação:

$$SE = 3,67 * V/M_s \quad (\text{V})$$

Onde:

SE = Superfície específica do material (m^2/g)

V = Volume da solução de azul de metileno gasto (mL)

M_s = Material seco (zeólita) (g)

6.1.5 Ensaios granulométricos

Parte do material obtido após a etapa de homogeneização foi submetido ao ensaio granulométrico conjunto para obtenção da curva granulométrica dos dois materiais. O ensaio granulométrico conjunto consiste em duas etapas distintas: sedimentação para determinação dos finos e peneiramento para determinação da fração grossa ($> 0,075$ mm). O ensaio é realizado conforme procedimento descrito na ABNT NBR 7181 (2016) e procedimentos internos do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC-IPT).

Para a elaboração de uma curva granulométrica, foi necessário determinar a densidade de partículas de ambos os materiais: Basalto Zeolítico (BZ) e Zeólicas Cubanás (ZC).

A sequência da metodologia empregada para a realização dos ensaios granulométricos pode ser observada no **Anexo 01** – Registro fotográfico.

6.1.6 Ensaios de equilíbrio em lote

O estudo da capacidade de adsorção foi feito por meio de ensaios de adsorção em lote. Os passos para a realização do ensaio encontram-se descritos a seguir.

Ensaios de equilíbrio em lote são, comumente, utilizados para o estudo da capacidade de adsorção de contaminantes em solos. O procedimento para a execução do ensaio consiste em colocar em contato uma solução com concentração previamente conhecida (solução contaminante) com o material a ser estudado por um intervalo de tempo estabelecido.

Após a interrupção do contato, a solução é analisada para determinação de sua concentração final. A concentração adsorvida é então determinada subtraindo-se a concentração final (C_f) da concentração inicial (C_0). O ensaio se divide em duas etapas: 1) determinação do tempo de equilíbrio e 2) variação da concentração inicial. O ensaio foi baseado na ASTM D4646-03 e em procedimentos internos do LRAC-IPT.

A sequência da metodologia empregada durante os ensaios de equilíbrio em lote pode ser observada no **Anexo 01** – Registro fotográfico.

Preparo da Solução Contaminante

A solução contaminante, com concentração de 100 mg/L, foi preparada dissolvendo-se $0,3667 \pm 0,0001$ g de acetato de chumbo ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; P.M. 379,33; Teor min. 99%), adquirido pela LAFAN Química Fina Ltda., em 2 litros de água destilada.

A solução foi agitada por cinco minutos em agitador magnético da TECNAL e seu pH foi determinado em peágâmetro de bancada Digimed. Nessa etapa, foram preparadas as soluções padrões com concentrações de 10, 25, 50, 100 e 200 mg/L, utilizadas para a construção da curva de calibração do método analítico adotado.

As massas de acetato de chumbo usadas para o preparo de cada um dos padrões encontram-se discriminadas na **Tabela 2**.

Tabela 2– Preparo dos padrões para construção da curva de calibração.

Padrão (mg/L)	Massa de acetato de chumbo (g)	Volume preparado (ml)
10	0,0055 ± 0,0001	300
25	0,0138 ± 0,0001	300
50	0,0250 ± 0,0001	300
100	0,3667 ± 0,0001	2000
200	0,1010 ± 0,0001	300

Para preservação, as soluções padrões tiveram o seu pH abaixado com ácido nítrico para valores menores que 2 e foram mantidas, em vidro de âmbar, em temperatura controlada de 4 a 6 °C.

Determinação do Tempo de Equilíbrio

O emprego do ensaio de adsorção em lote, para análise do tempo de equilíbrio, tem como objetivo verificar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio cinético de adsorção do contaminante pelas zeólitas.

Para a realização deste ensaio, foram estudados os seguintes tempos de contato: 5, 15, 30; 60; 120; 240; 480; 1440 e 2880 minutos. O sistema usado foi composto por 2 gramas de zeólitas e 200 ml de solução com concentração igual a 100 mg/l de Pb²⁺ e pH = 6.128.

Essas misturas, após terem sido agitadas pelo tempo pré-estabelecido, foram centrifugadas e filtradas em filtro com abertura de 0,4 µm. Para preservação, as soluções tiveram o seu pH abaixado com ácido nítrico para valores menores que 2 e foram mantidas, em vidro de âmbar, em temperatura controlada de 4 a 6 °C. O **Anexo 02** mostra as especificações do procedimento adotado.

Determinação da Concentração Inicial

O estudo desse parâmetro tem por objetivo averiguar como a taxa de adsorção varia em função do aumento da concentração inicial do contaminante. Para tanto, foram preparadas soluções com as seguintes concentrações iniciais: 50; 150; 200 e 250 mg/l. O sistema usado foi composto por 2 gramas de zeólitas e 200 ml de solução com contaminante de Pb²⁺ e pH entre 6.0 a 6,5. O tempo de equilíbrio observado para a zeólita cubana (ZC) foi de 1h e a do Basalto Zeolítico (BZ) foi de 24h.

A diferença no tempo de equilíbrio se deve às diferentes respostas obtidas na 1º etapa do ensaio de adsorção (Determinação do tempo de equilíbrio), na qual a ZC alcançou a capacidade de adsorção máxima em 1h, enquanto o BZ apenas alcançou a capacidade de adsorção máxima em 24h.

Essas misturas após terem sido agitadas pelo tempo pré-estabelecido foram centrifugadas e filtradas em filtro com abertura de 0,4 µm. Para preservação, as soluções tiveram o seu pH abaixado com ácido nítrico para valores menores que 2 e foram mantidas, em vidro de âmbar, em temperatura controlada de 4 a 6 °C. O **Anexo 02** mostra as especificações do procedimento adotado.

Estudo da variação do pH

O estudo desse parâmetro tem por objetivo averiguar como a taxa de adsorção varia em função do pH. Para tanto, foram preparados sistemas contendo 200 ml de solução com concentração de 100 mg/l e 2g de zeólitas, o pH foi controlado com a adição de NaOH e HCl. A faixa de pH estudada foi 2 a 8. Os ensaios tiveram o seu tempo determinado a partir do estudo de tempo de equilíbrio, sendo de 1 h para a ZC e 24 horas para a BZ, após o ensaio de equilíbrio em lote as soluções foram centrifugadas, os teores finais do contaminante foram determinados por espectrometria de absorção atômica. O **Anexo 02** mostra as especificações do procedimento adotado.

Eficiência da Remoção

A eficiência de remoção do contaminante pode ser determinada, segundo Wu (2013), por meio das seguintes equações:

$$\% \text{ Remoção} = [(C_i - C_f) \div C_i] * 100 \quad (\text{VI})$$

$$q_e = [(C_i - C_f) * V] \div M \quad (\text{VII})$$

Onde C_i = Concentração inicial; C_f = Concentração final; V = volume da solução, M = massa da zeólita e q_e = concentração retida por g de zeólita (mg/g) (Wu, 2013).

6.1.7 Espectrometria de Absorção Atômica

Para análise das concentrações finais das soluções foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica. A espectrometria de absorção atômica consiste em uma técnica para a determinação de elementos traços em diversos tipos de amostras. Tem como princípio de funcionamento a de que átomos livres (estado gasoso) absorvem radiação em frequências específicas (Borges et al., 2005).

Em equipamentos mais simples há uma fonte de radiação específica para cada elemento, são as chamadas fontes de linhas. Assim cada fonte seleciona apenas um único elemento da tabela periódica (Borges et al. 2005).

No total foram realizadas 42 análises, sendo 18 para a etapa do estudo do tempo de equilíbrio, 10 para a etapa do estudo da variação da concentração e 14 para o estudo da variação do pH. As análises químicas por espectrometria de absorção atômica foram realizadas no Instituto de Química da USP (IQ-USP) no equipamento Spectra AA da Varian. A sequência da metodologia empregada para a realização das análises químicas pode ser observada no **Anexo 01** – Registro fotográfico.

A **Figura 03** apresenta a curva de calibração construída a partir das soluções padrões realizadas. A curva de calibração fornece o valor da tangente de α , a partir da qual é possível, com os valores de absorbância obtidos no aparelho e fazendo uso da equação VIII, calcular a concentração final do contaminante na solução.

$$A = Tg\alpha * C \quad (\text{VIII})$$

Onde A = absorbância e C = concentração.

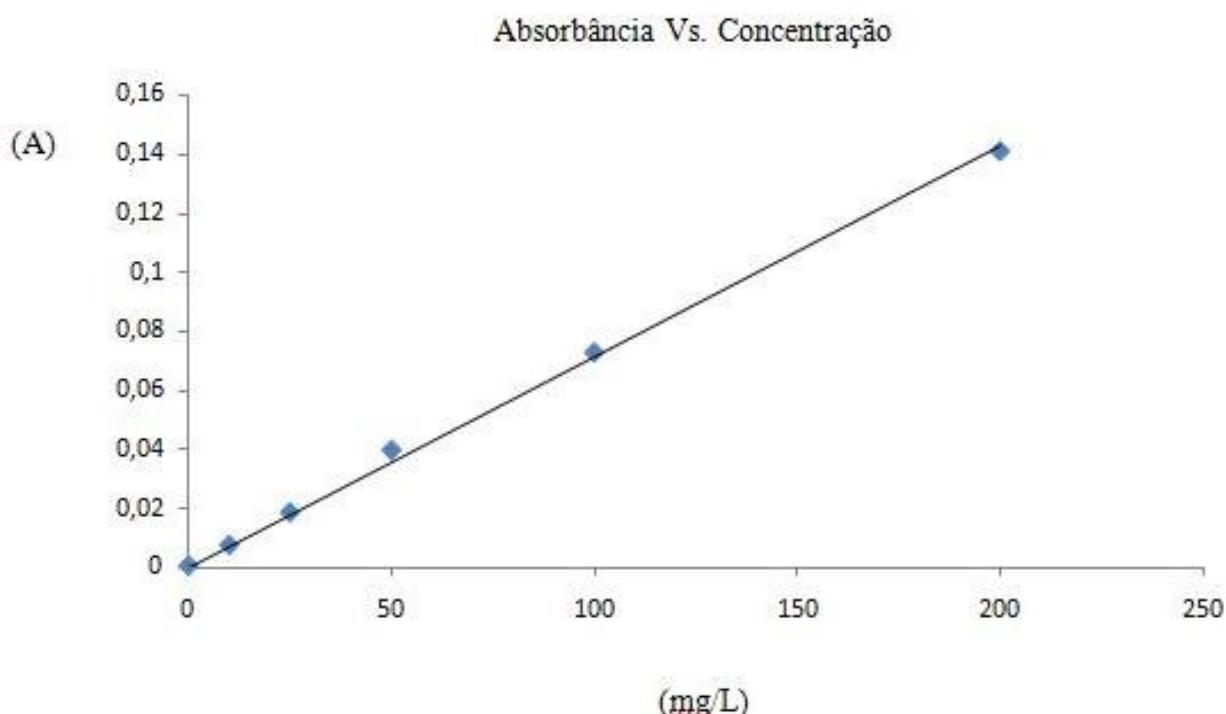


Figura 3: Curva de Calibração: correlaciona as concentrações dos padrões com a absorbância fornecida pelo equipamento.

7. Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os dados e discutidos os resultados obtidos durante as etapas de campo, caracterização das amostras ZC e BZ, teste de adsorção do íon chumbo por meio de ensaios de equilíbrio em lote e análise por espectrometria de absorção atômica.

7.1 Coleta em Campo

A empresa SANEM ENGENHARIA explora a pedreira Cristina com a finalidade de fornecer basalto para uso como agregados na construção civil, no entanto, para que tenha acesso ao basalto maciço é preciso extrair uma camada com cerca de 10 (dez) metros de espessura de basalto vesicular e amigdaloidal, o qual é depositado em diversas pilhas de rejeitos que representam um passivo ambiental para a empresa. A **Figura 04** ilustra o processo de beneficiamento dos agregados e as pilhas de rejeito.



Figura 4: (A) área destinada ao beneficiamento mineral; (B) pilhas de rejeito.

Durante a etapa de campo notou-se que, de fato, os basaltos são ricamente mineralizados por zeólitas. Foram observadas, ao menos, três formas principais de ocorrência das zeólitas: em brechas magmáticas, em amígdalas e em veios. Dentro do grupo das brechas magmáticas é possível distinguir ainda, de forma qualitativa, dois subgrupos, diferenciados pela razão zeólita/basalto. Para fins de coleta, optou-se pelo grupo das brechas magmáticas que apresentavam a maior razão zeólita/basalto. As **Figuras 05 e 06** ilustram a diversidade de tipos e formas de ocorrência das zeólitas.



Figura 5: (A) brecha magmática com baixo teor de zeólitas; (B) basalto vesicular com baixo teor de zeólitas.

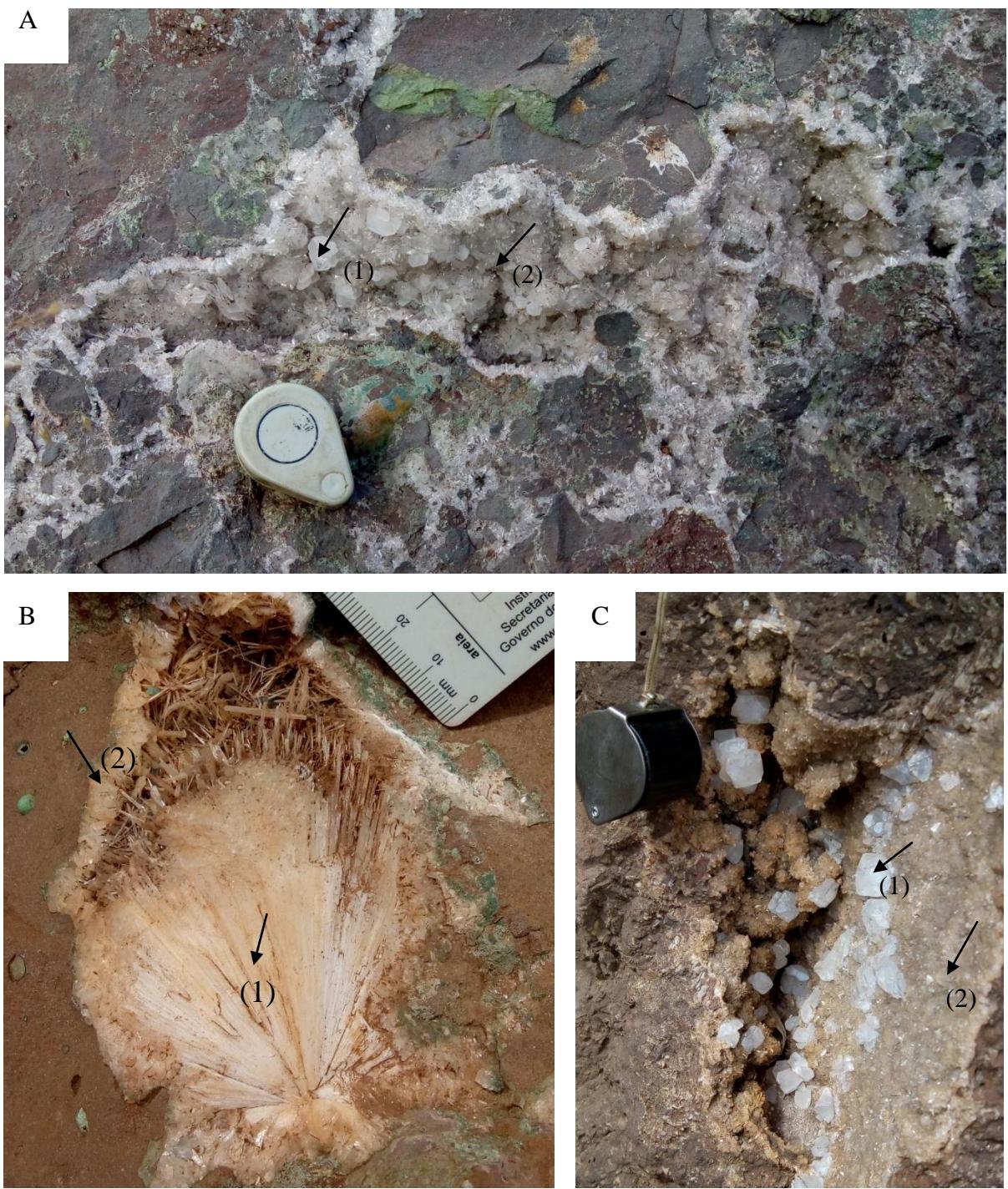


Figura 6: Exemplos de amostras selecionadas para o estudo de adsorção. (A) brecha preenchida por heulandita (2) e cristais de calcita (1); (B) amígdala preenchida por natrolita (1) e clinoptilolita (2) e (C) associação de calcita (1) com heulandita (2).

7.2 Caracterização das amostras

Durante a etapa de caracterização das amostradas foram tiradas 30 fotos sob lupa binocular, realizadas 23 análises de Difração de Raios – X (DRX) e obtidas 22 imagens de elétrons secundários (BSE), além de realizado um ensaio de adsorção em azul de metileno.

Aqui serão apresentados apenas os resultados que apresentam, provavelmente, variedades mineralógicas distintas. A totalidade dos dados pode ser obtida na seção de anexos.

7.2.1 Análise mineralógica

As **Figuras 6 e 7** representam algumas das imagens tiradas e buscam evidenciar a diversidade mineralógica que preenchem as amígdalas do Basalto Zeolítico. A cada imagem obtida do Basalto Zeolítico foi atribuído um código BZ-00 conforme pode ser observado nos exemplos dados. A totalidade das imagens obtidas pode ser vista no **Anexo - 01 – Registro Fotográfico**.

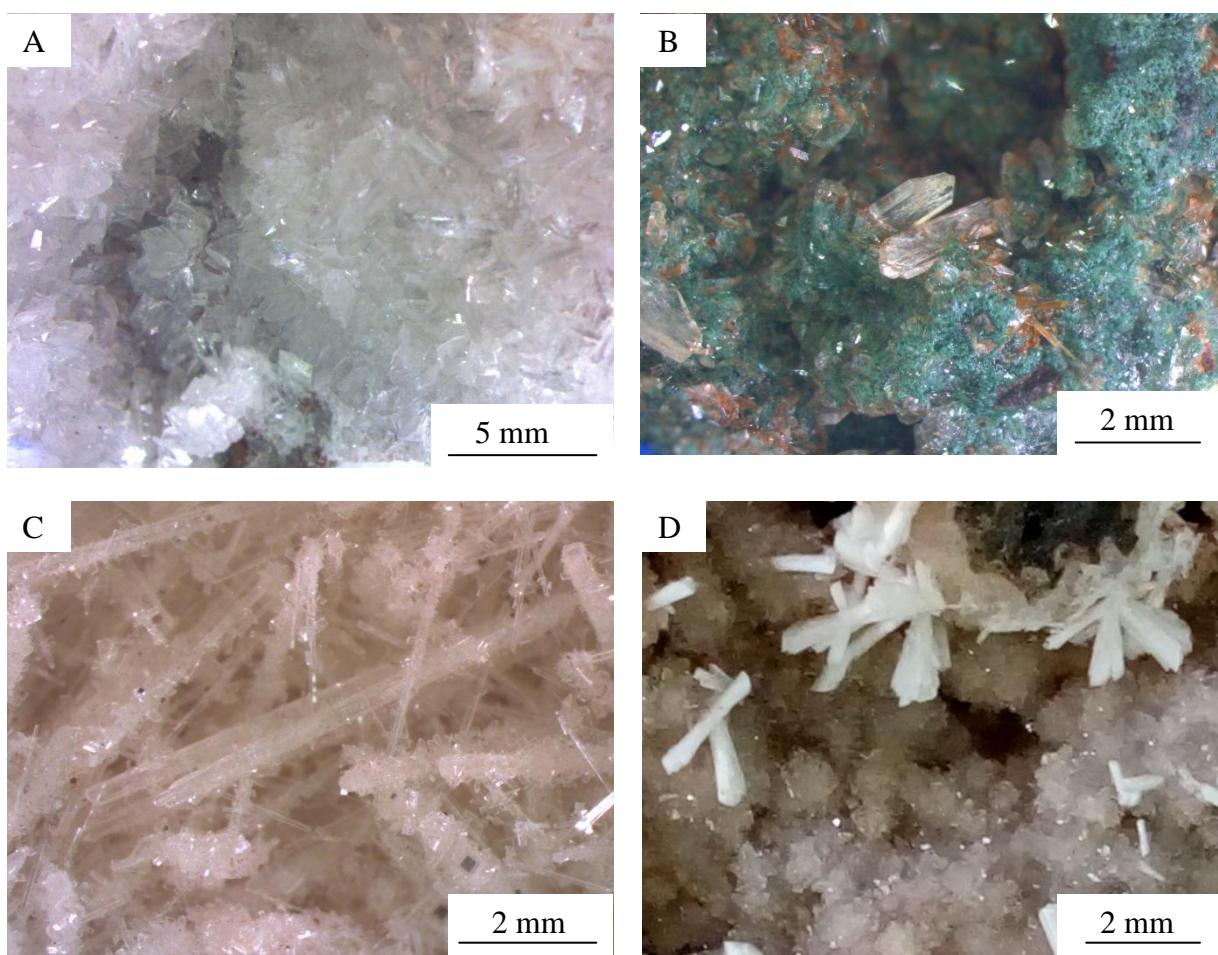


Figura 7: (A) amostra BZ-01 (clinoptilolita), (B) amostra BZ-02 – matriz esverdeada (clinoptilolita) - e BZ-02a – cristal tabular transparente (Stellerita), (C) amostra BZ-03 (natrolida associada à stellerita), (D) Amostra BZ-04 – matriz vítreia (clinoptilolita) – e BZ-04a – “gravitinha branca” (laumontita).

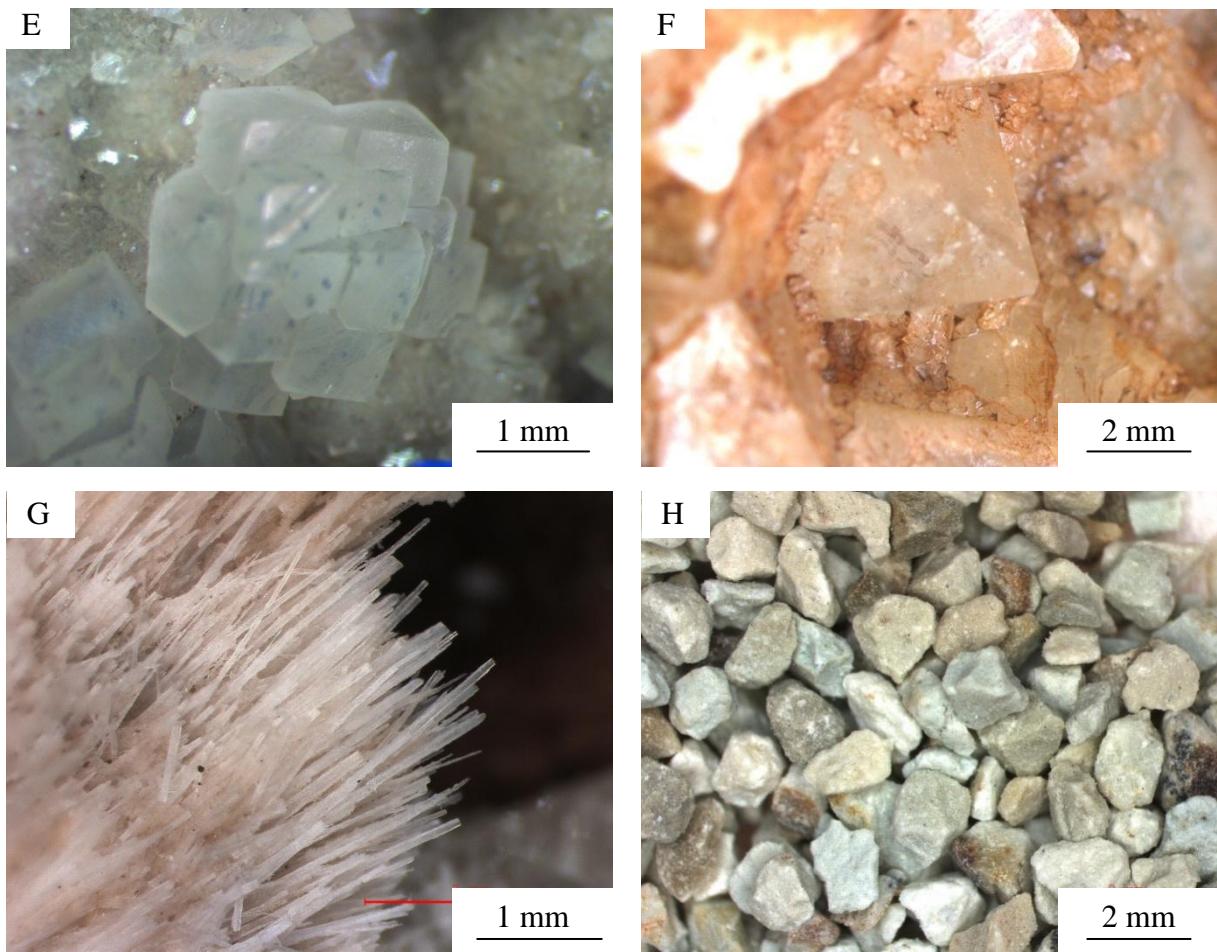


Figura 8: (E) amostra BZ-06 (calcita), (F) amostra BZ-08 (Apofilita), (G) amostra BZ-30 (natrolita) e (H) amostra ZC (clinoptilolita).

Nota-se que, em sua maioria, os minerais contidos nas amígdalas dos basaltos apresentam brilho vítreo, transparência e são incolores. No entanto, é perceptível a variedade de hábitos e sistemas cristalinos que cada espécie mineral apresenta.

Apenas com o aumento proporcionado pela lupa binocular não foi possível identificar a qual sistema cristalino a amostra BZ-01 pertence, na amostra BZ-02a, no entanto, é possível visualizar a ocorrência de 03 eixos cristalográficos ($a \neq b \neq c$) e ângulos ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) o que a coloca no sistema monoclinico.

As amostras BZ-03 e BZ-30 apresentam hábito acicular com 03 eixos cristalográficos ($a = b \neq c$) e ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) o que as colocam no sistema tetragonal. A amostra BZ-04a destaca-se pelo seu hábito em forma de “gravatinhas”. A amostra BZ-06b é romboédrica e por efervescer ao contato com ácido clorídrico a frio foi identificada já nessa etapa como sendo uma calcita. A amostra BZ-08 foi identificada como pertencente ao sistema tetragonal.

A Zeólita Cubana não possui faces bem desenvolvidas que ajude, apenas com análise a olho nu e sob lupa binocular, identificar o seu sistema cristalino.

7.2.2 Difração de raios - X

Visando identificar os diversos minerais encontrados dentro das amígdalas e brechas do Basalto Zeolítico, foram efetuadas 23 análises de Difração de Raios – X. Os difratogramas que apresentaram diferentes resultados estão apresentados nas **Figuras 09 a 17**. A totalidade dos difratogramas pode ser vistos no **Anexo 03** – Difratogramas.

Os difratogramas evidenciaram que o Basalto Zeolítico é mineralizado por diferentes espécies ou grupos de zeólitas, enquanto a Zeólita Cubana é composta apenas por Clinoptilolita e Modernita. Segundo Wu (2013) a ZC é constituída por 98 % de Clinoptilolita e 2 % de Modernita.

BZ-01

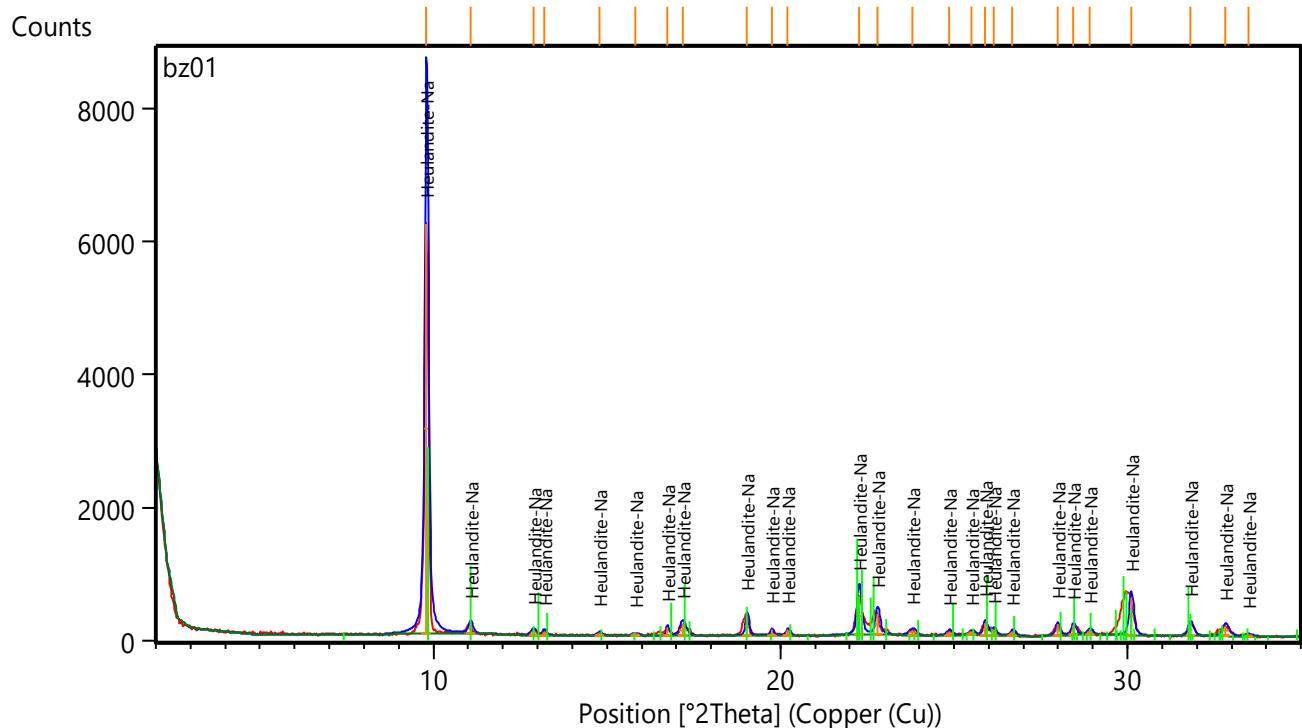


Figura 9: Difratograma da amostra BZ-01, a qual foi identificada como uma heulandita

BZ-02a

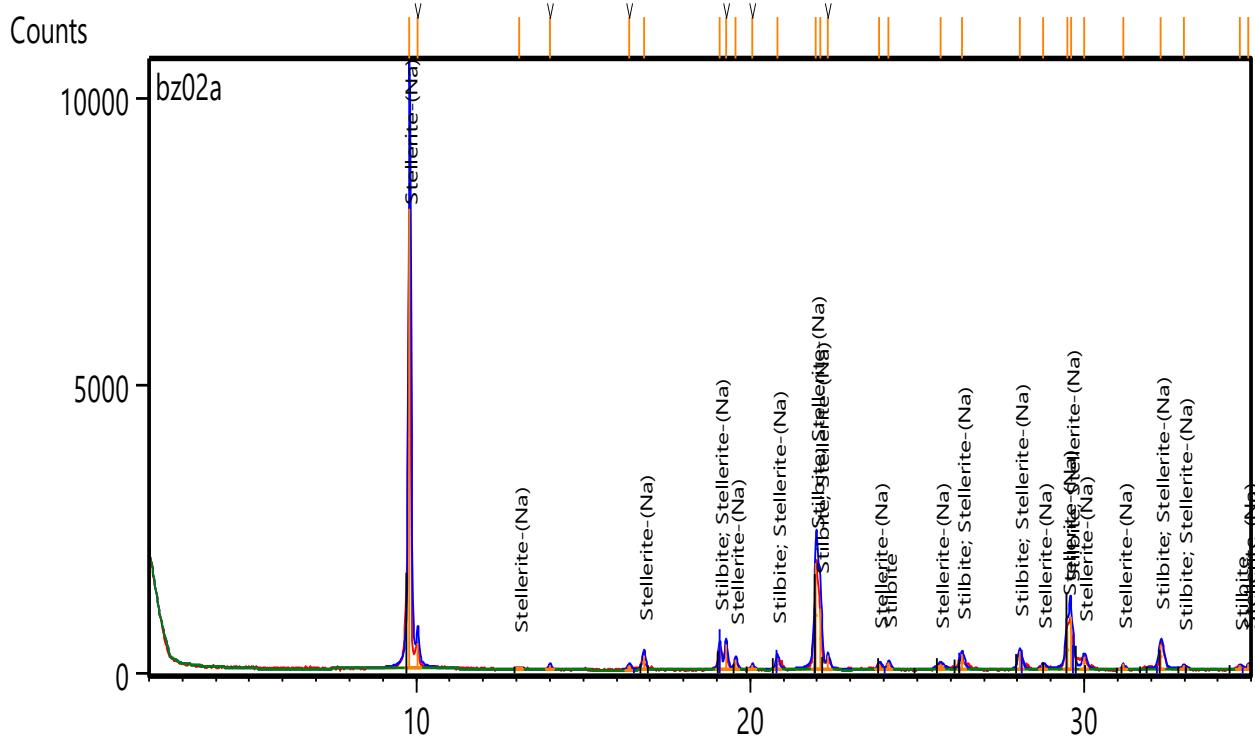


Figura 10: Difratograma da amostra BZ-02a, evidencia a coexistência de stellerita e stilbita.

BZ-03

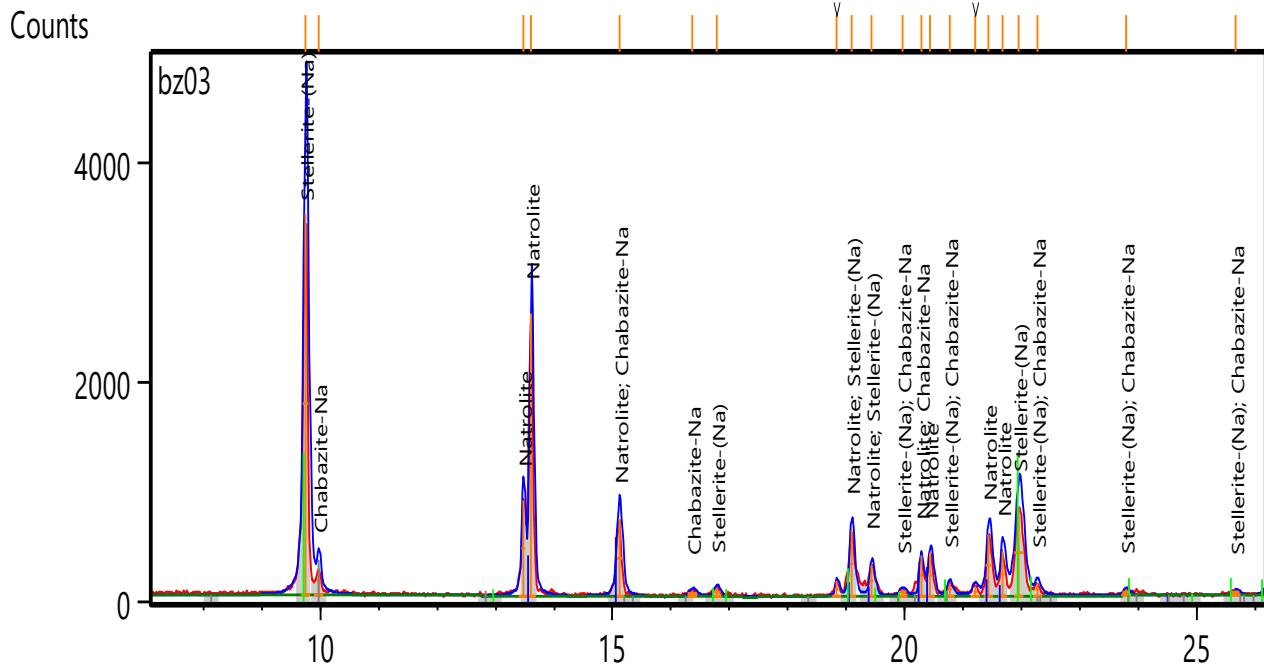


Figura 11: Difratograma da amostra BZ-03, evidenciando a coexistência entre chabazita, natrolita e stellerita.

BZ-04a

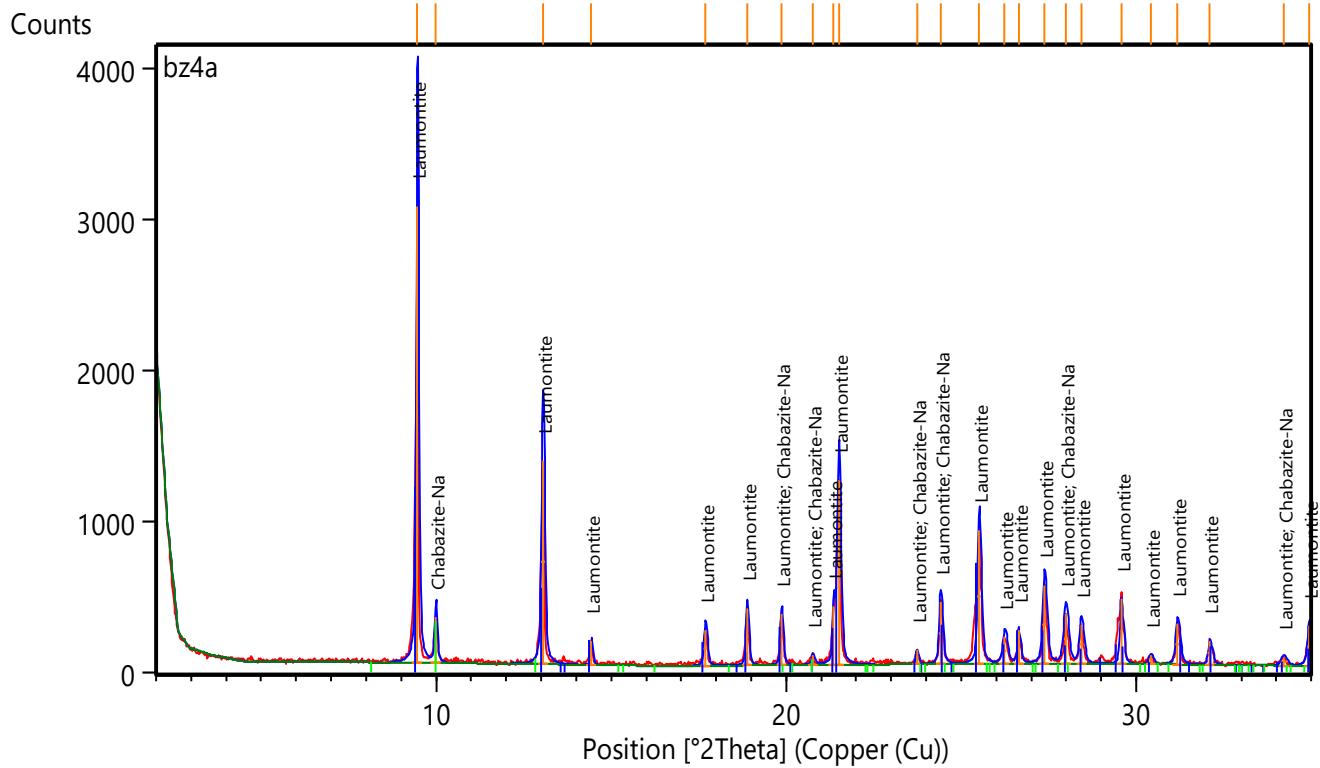


Figura 12: Difratograma da amostra BZ-04a, evidenciando a coexistência da chabazita e laumontita.

BZ-06b

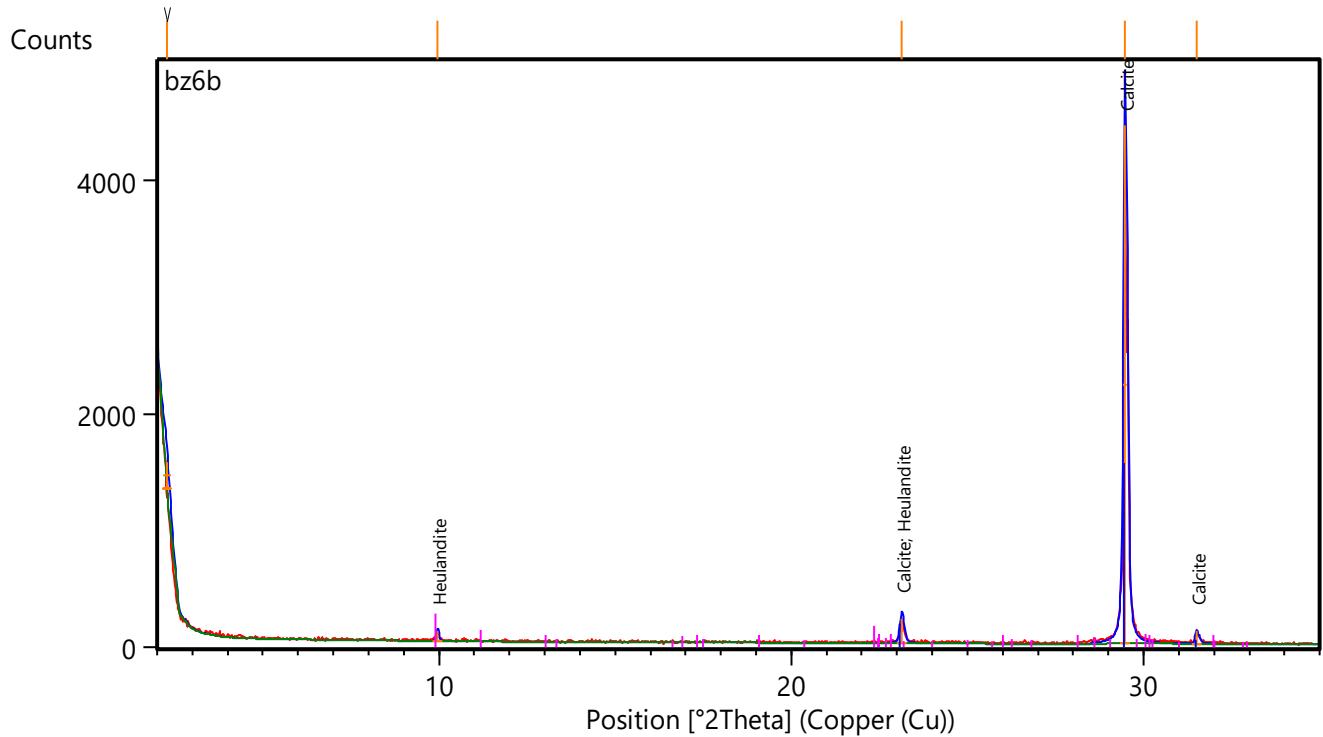


Figura 13: Difratograma da amostra BZ-06b, evidencia a coexistência da calcita e heulandita.

BZ-08a

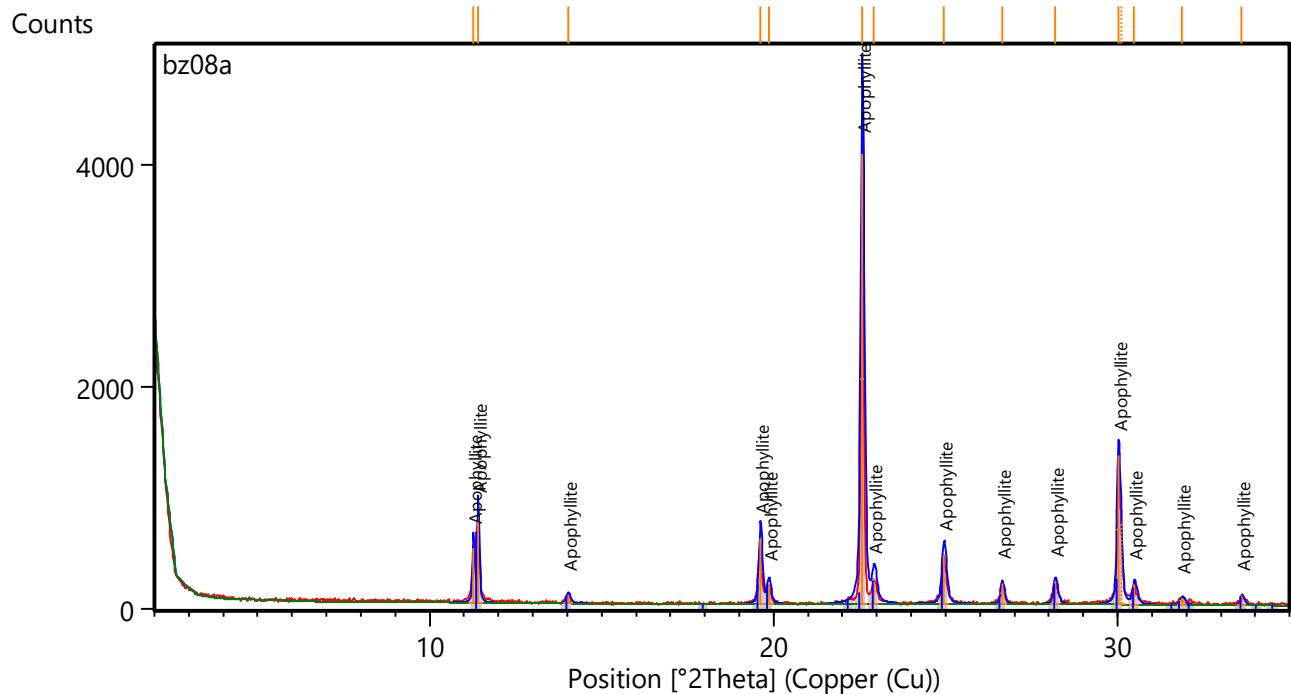


Figura 14: Difratograma da amostra BZ-08a evidencia a ocorrência de apofilita.

BZ-09a

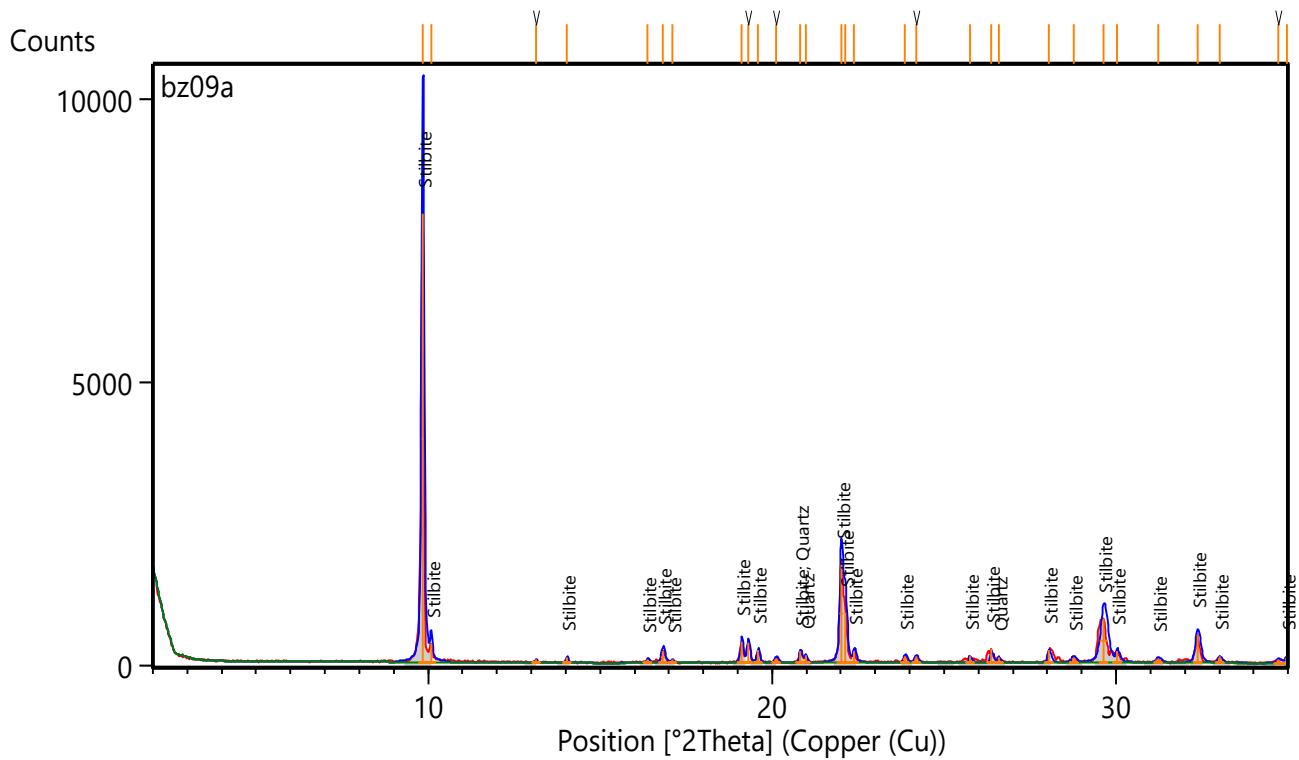


Figura 15: Difratograma da amostra BZ-09a, evidencia a coexistênciade stilbita e quartzo.

BZ-14b

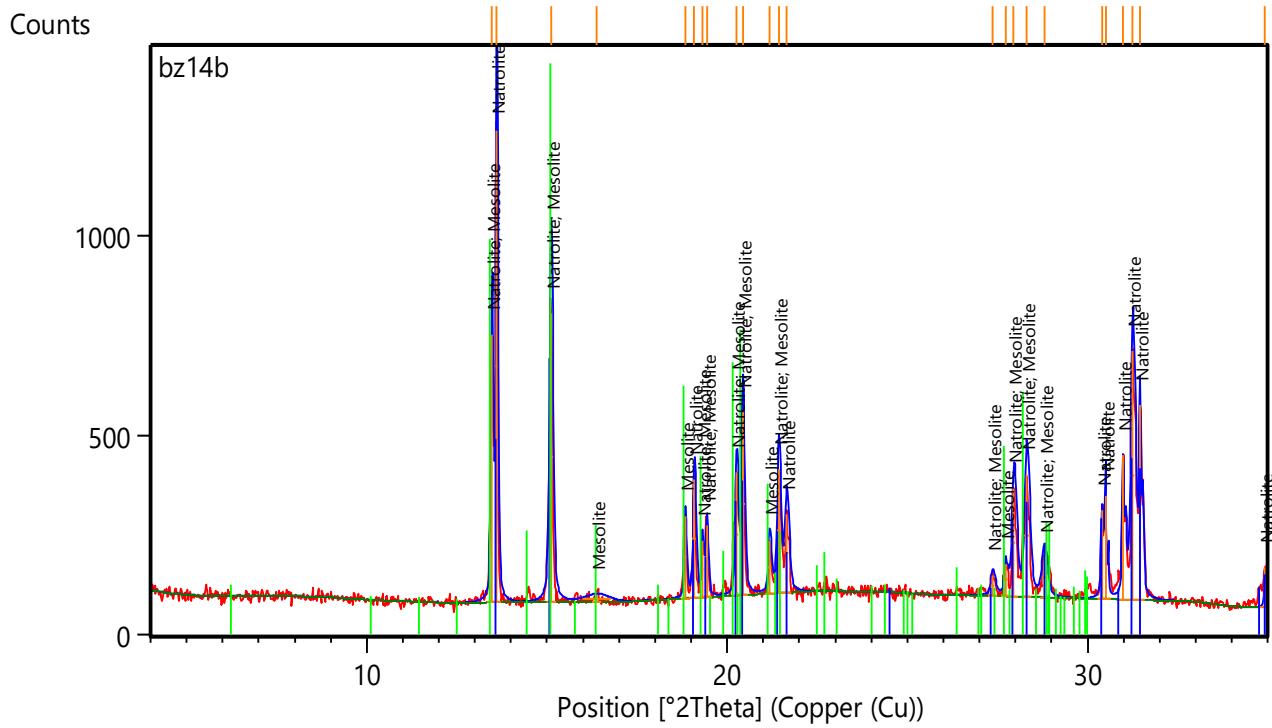


Figura 16: Difratograma da amostra BZ-14b, evidencia a coexistênciada mesolita e natrolita.

zc

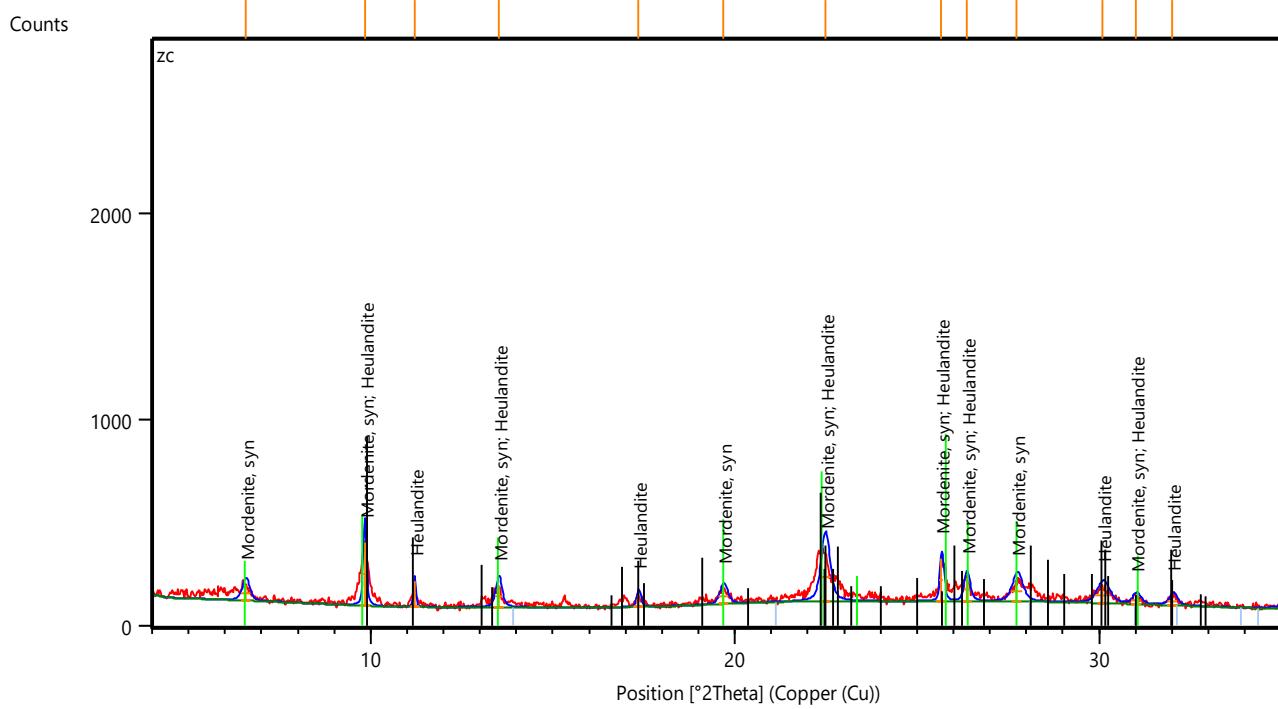


Figura 17: Difratograma da amostra ZC, evidência a ocorrência de heulandita (clinoptilolita) e modernita.

Os difratogramas mostraram a ocorrência de, pelo menos, 12 variedades minerais, são elas: heulandita, gismondina, stellerita, stilbita, chabazita, natrolita, laumontita, analcima, mesolita, apofilita, calcita e quartzo. As fórmulas químicas, bem como, o sistema cristalino dessas espécies podem ser vistos na **Tabela 03**.

Há que ressaltar, no entanto, que a distinção entre as diferentes espécies de zeólitas, apenas por meio de difração de raios – x, não é adequada, tendo em vista que os parâmetros das células unitários de zeólitas que pertencem a um mesmo grupo são muito semelhantes.

Bish e Boak (2001), em um estudo intitulado “*Clinoptilolite – Heulandite Nomenclature*” destacam que comumente essas duas espécies não podem ser definidas com facilidade ou exatidão apenas por meio de difratogramas, uma vez que os parâmetros de célula unitária, apesar de serem distintos, são sensíveis e se alteram conforme se altera o teor de água na estrutura cristalina do mineral.

Ruiz (2001), ao estudar zeólitas provenientes da região de Araraquara e serrana identificou as seguintes espécies: mordenita, clinoptilolita, heulandiata, estilbita, sterellita, analcima, wairakita, cabazita, natrolita, calcita e quartzo.

O grupo da clinoptilolita ou heulandita é o grupo de maior ocorrência na área estudada ocorrendo, principalmente, em cavidades amigdaloidais e, por vezes, associada com cristais de calcita, laumontita e natrolita. As zeólitas, assim identificadas, são caracterizadas por serem transparentes, apresentarem um brilho vítreo e hábito placoidal.

A stellerita, ao contrário do grupo da clinoptilolita ou heulandita, possui ocorrência reduzida, podendo estar associada com a natrolita e com o grupo da clinoptilolita ou heulandita. É incolor, transparente com brilho vítreo e hábito tabular

A natrolita, incolor, transparente, com brilho vítreo e hábito acicular, ocorre associada com stellerita e com o grupo da clinoptilolita. A natrolita é umas das espécies mais abundantes no Basalto Zeolítico.

A laumontita, grupo da analcima, possui ocorrência pontual nas amostras coletadas, é caracterizada por ser translúcida, possuir um hábito prismático em forma de “gravata”, cor branca e um brilho sedoso.

A calcita possui grande ocorrência dentro das amígdalas, existindo tanto como cristais bem formados quanto na matriz associada com diversas variedades de zeólitas, tais como: clinoptilolita ou heulandita e stellerita.

Nas amostras coletadas os cristais de apofilita são pontuais, em campo, todavia, foi encontrada apofilita em escala macroscópica, sendo evidenciados em apenas duas amostras, são caracterizados por possuírem brilho vítreo, apresentarem transparência, serem incolores e possuírem hábito piramidal.

Tabela 3 - Fórmula química e sistema cristalino das zeólitas identificadas.

Zeólita	Fórmula Química	Sistema Cristalino
Heulandita	$(Ca, Na)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} * 12(H_2O)$	Monoclínico
Gismondina	$Ca_2Al_4Si_4O_{16} * 9(H_2O)$	Monoclínico
Stellerita	$CaAl_2Si_7O_{18} * 7(H_2O)$	Ortorrômico
Stilbita	$Na, Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}] * n(H_2O)$	Monoclínico
Chabazita	$(Ca_{0,5}, Na, K)_4[Al_4 Si_8O_{24} * 12(H_2O)$	Triclinico
Natrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] * 2(H_2O)$	Ortorrômico
Laumontita	$CaAl_2Si_4O_{12} * 4(H_2O)$	Monoclínico
Analcima	$NaAlSi_2O_6 * (H_2O)$	Triclinico
Mesolita	$Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30} * 8(H_2O)$	Monoclínico

Fonte: Webmineral

7.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo micromorfológico dos minerais foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura. Imagens representadas nas **Figuras de 18 a 26**. Ao todo 22 imagens de elétrons secundários foram obtidas. A totalidade das imagens pode ser vista no **Anexo 04 – MEV**.

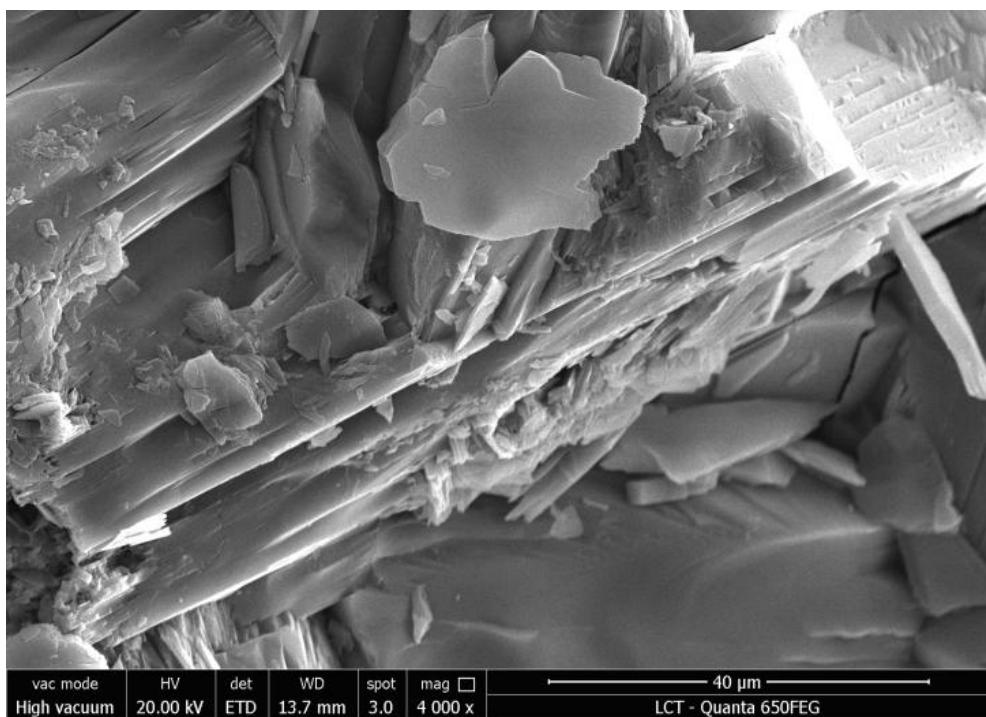


Figura 18: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-01 – Heulandita (Clinoptilolita).

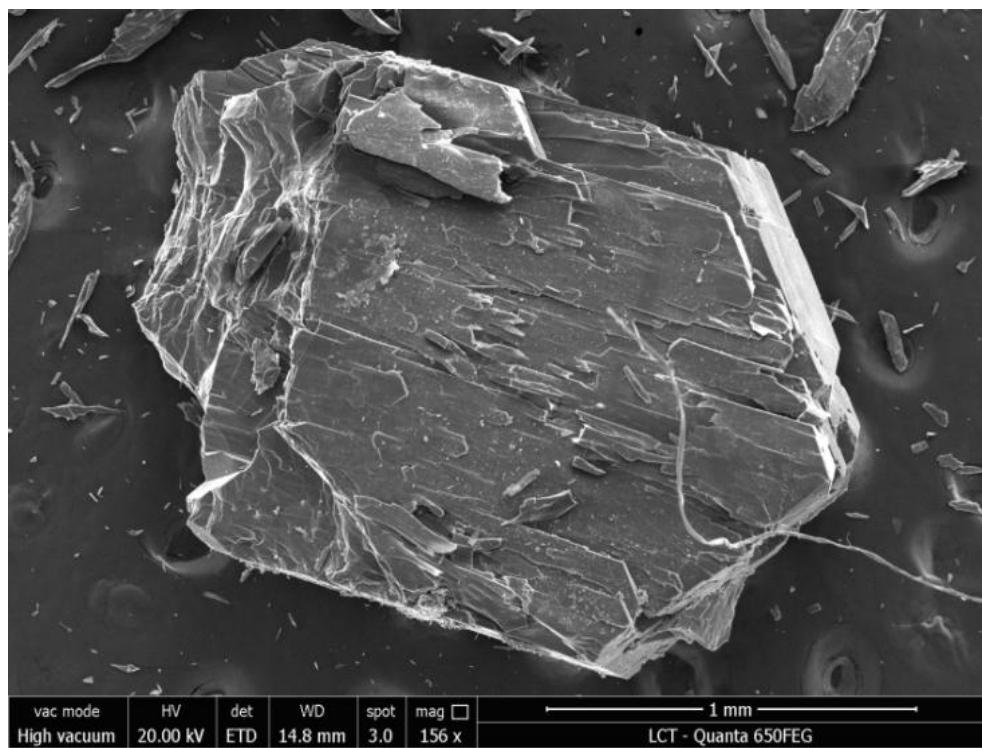


Figura 19: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-02a – Stilbita.

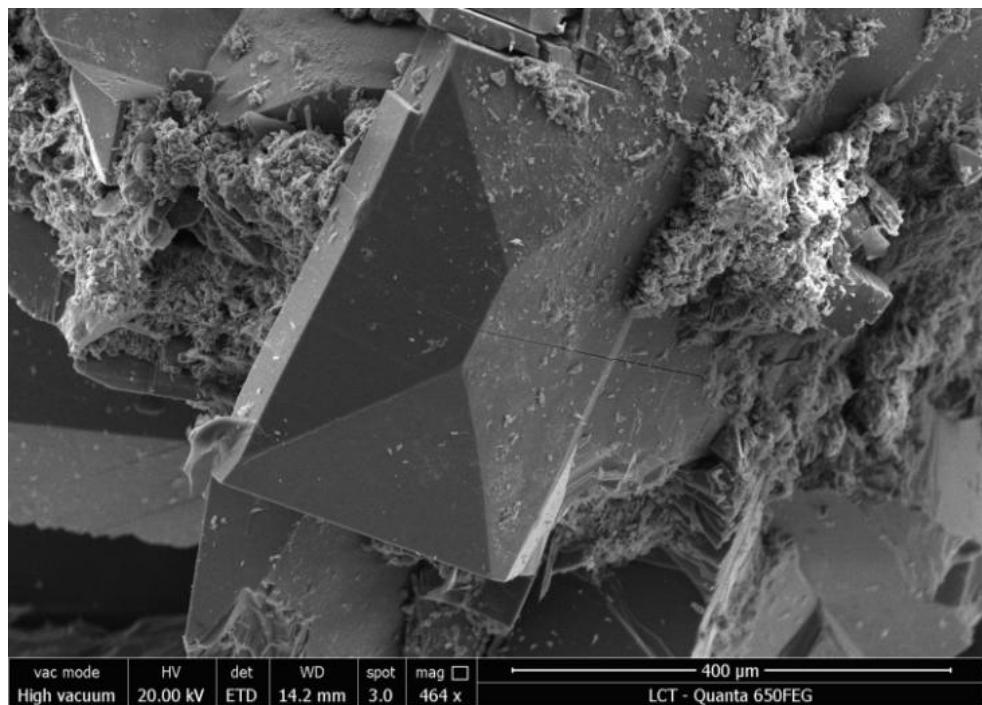


Figura 20: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-02 – Heulandita (Clinoptilolita).



Figura 21: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-06 – Laumontita.

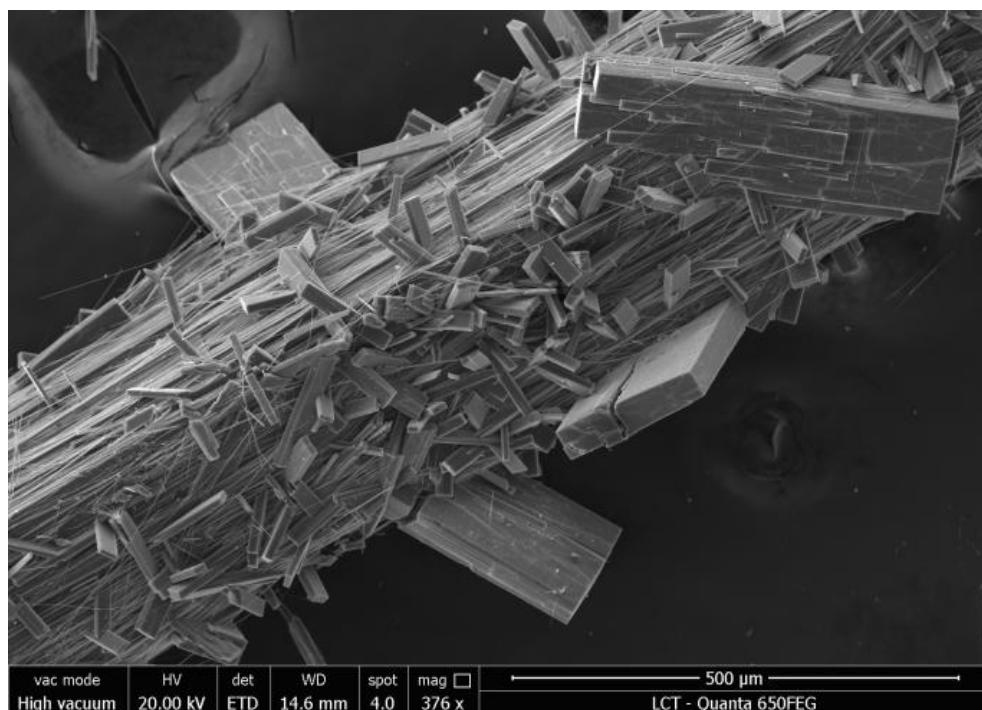


Figura 22: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-03 – Natrolita (prismas maiores) e Stellerita (prismas curtos).

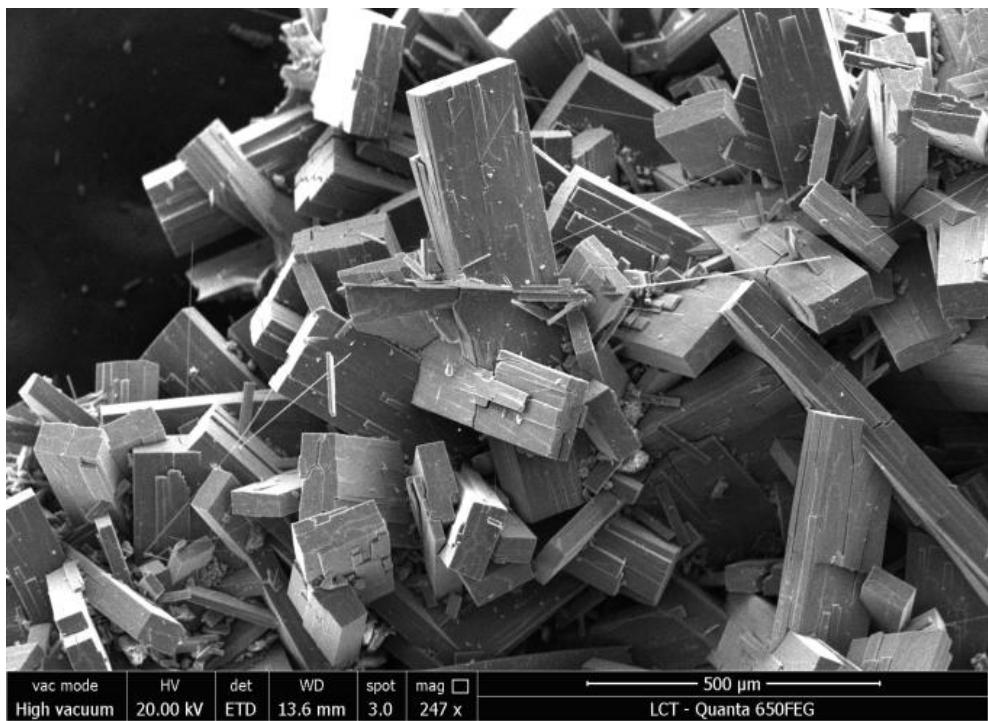


Figura 23: Detalhe da Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-03 – Sterellita incrustada na natrolita.

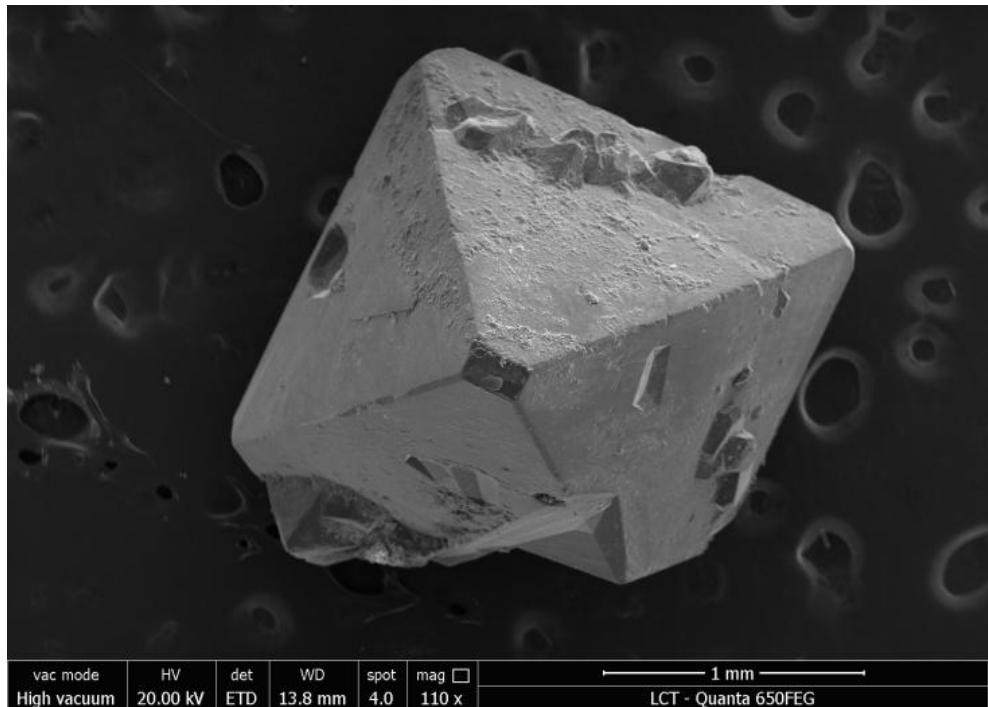


Figura 24: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra BZ-08 – Apofilita

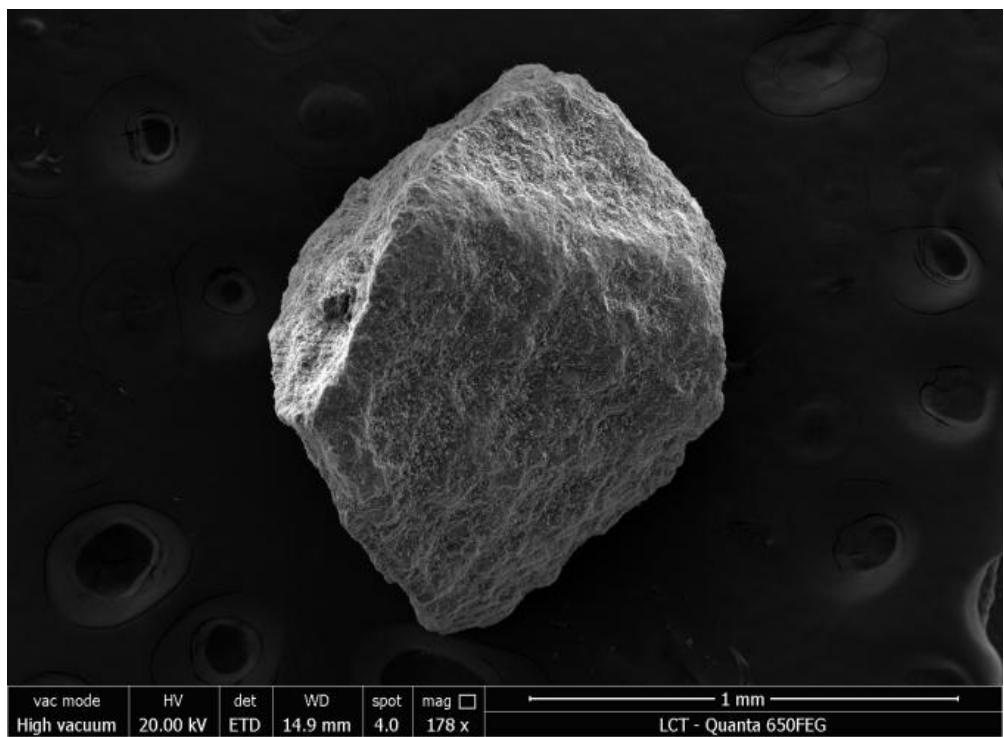


Figura 25: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra ZC – Heulandita (Clinoptilolita).

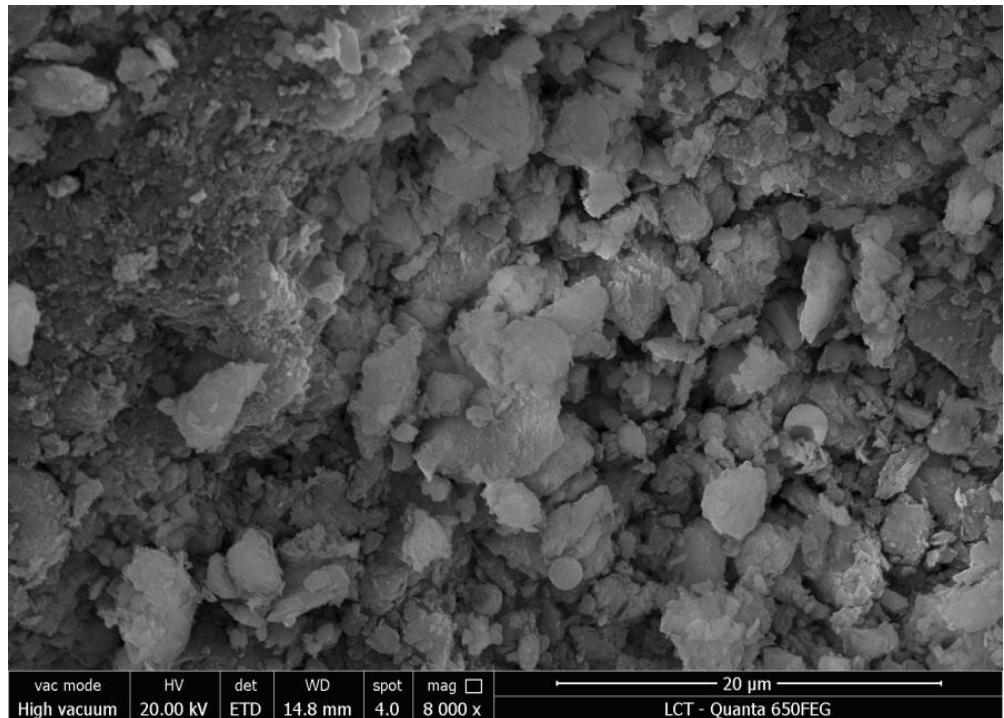


Figura 26: Imagem de Elétrons Secundários da Amostra ZC – Heulandita (Clinoptilolita).

A análise das imagens de elétrons secundários, obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura, mostrou que as zeólitas presentes no Basalto Zeolítico possuem morfologias distintas. A clinoptilolita ou heulandita é uma das espécies de maior ocorrência dentro das cavidades do Basalto Zeolítico, na imagem de eletros secundários apresentada na **Figura 18** é apresentada a amostra BZ-01, onde fica evidente o seu hábito placoidal. Wu (2013) estudando amostras de clinoptilolita também verificou esse hábito.

A **Figura 20** apresenta a amostra BZ-02 incrustada por um material xenomófico que a olho nu possuía coloração verde, não foi possível identificar a natureza desse material. O cristal bem formado que aparece na imagem pertence ao grupo da heulandita.

A **Figura 21** apresenta a amostra BZ-04a que foi identificada como sendo uma laumontita. A laumontita foi encontrada em apenas uma amostra e sua ocorrência, em termos de volume, é pouco significativa.

A **Figura 22** apresenta a amostra BZ-03 associada com a amostra BZ-03a cujo detalhe é apresentado na **Figura 23**. A amostra BZ-03 possui hábito acicular e foi identificada como sendo um cristal de natrolita. A natrolita possui ampla ocorrência no Basalto Zeolítico, seus cristais, comumente, aparecem com hábitos bem formados e grandes. Assim, no material preparado para o estudo de adsorção, a natrolita exerceu forte influência.

A amostra BZ-03a mostra o cristal de natrolita incrustado por cristais ortorrômbicos, identificados como sendo cristais de sterellita. Comumente, a natrolita também ocorre associada com cristais de heulandita. A **Figura 24** apresenta um cristal isolado de apofilita.

As **Figuras 25 e 26** apresentam a Zeólita Cubana (ZC), constituída, predominantemente, por clinoptilolita que na imagem (I) é todo o material com hábito placóide. Wu (2003), ao estudar esse mesmo material, observou, em imagens de elétrons secundários, que a mordenita que representa apenas 2% do material possui hábito de tubos alongados e ocorre preenchendo os espaços entre as placas da clinoptilolita.

7.3 Adsorção em Azul de Metíleno

Os dados obtidos a partir do ensaio de adsorção com Azul de Metíleno mostram que a amostra da Zeólita Cubana (ZC) possui maior superfície de contato e maior capacidade de adsorção que a amostra do Basalto Zeolítico (BZ). Os valores obtidos podem ser observados na **Tabela 04** a seguir.

Tabela 4 – Capacidade de Troca Catiônica e Superfície Específica.

ID	CTC Meq/g	SE (m/g)
ZC	1,30	1016,9
BZ	0,766	598,3

Oliveira (2011), ao estudar a adsorção de metais pesados em diferentes materiais zeolíticos observou as seguintes capacidades de troca catiônica utilizando o método de saturação por solução de acetado de sódio e amônia.

Tabela 5 - Capacidade de Troca Catiônica e Superfície Específica.

ID	CTC Meq/g
Clinoptilolita	1,52
Clinoptilolita Modernita	1,79

7.4 Ensaios Granulométricos

As **Figuras 27 e 28** apresentam as curvas granulométricas das amostras BZ e ZC, respectivamente. Os resultados dos ensaios granulométricos para as duas amostras estudadas, Basalto Zeolítico (BZ) e Zeólita Cubana (ZC), podem ser observados no **Anexo 05 – Ensaio Granulométrico**.

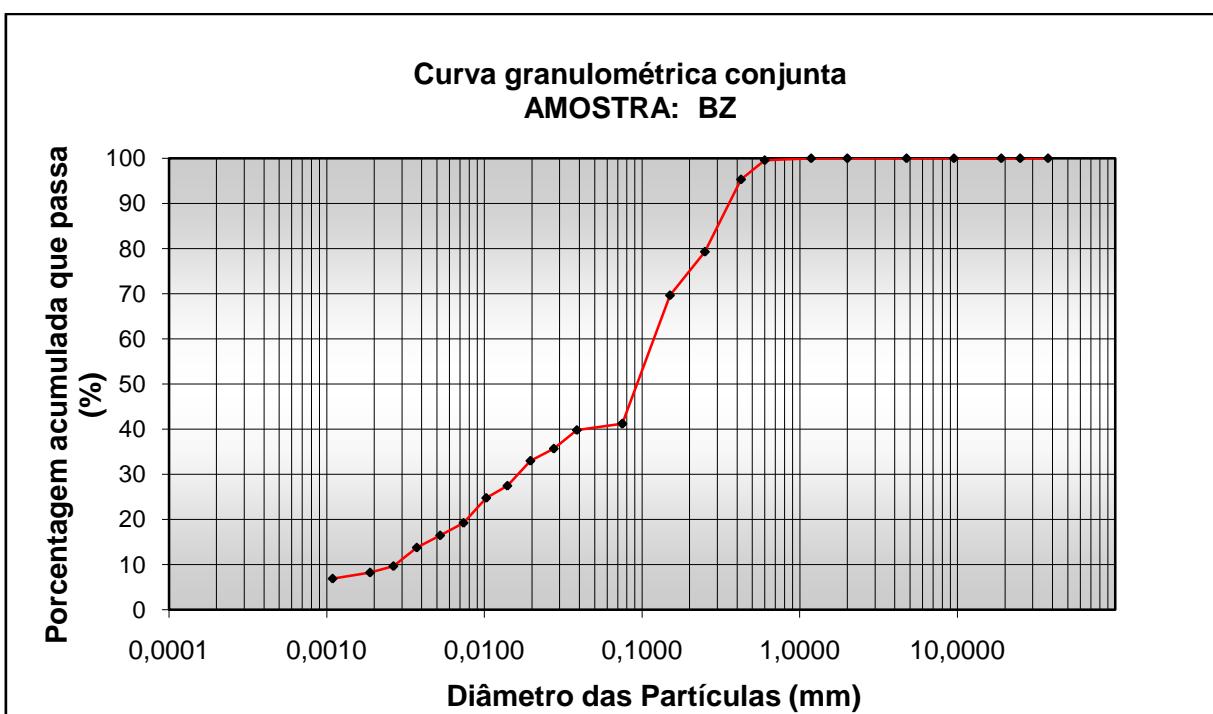


Figura 27: Curva Graniométrica da amostra BZ, classificada como uma areia-silte-argilosa.

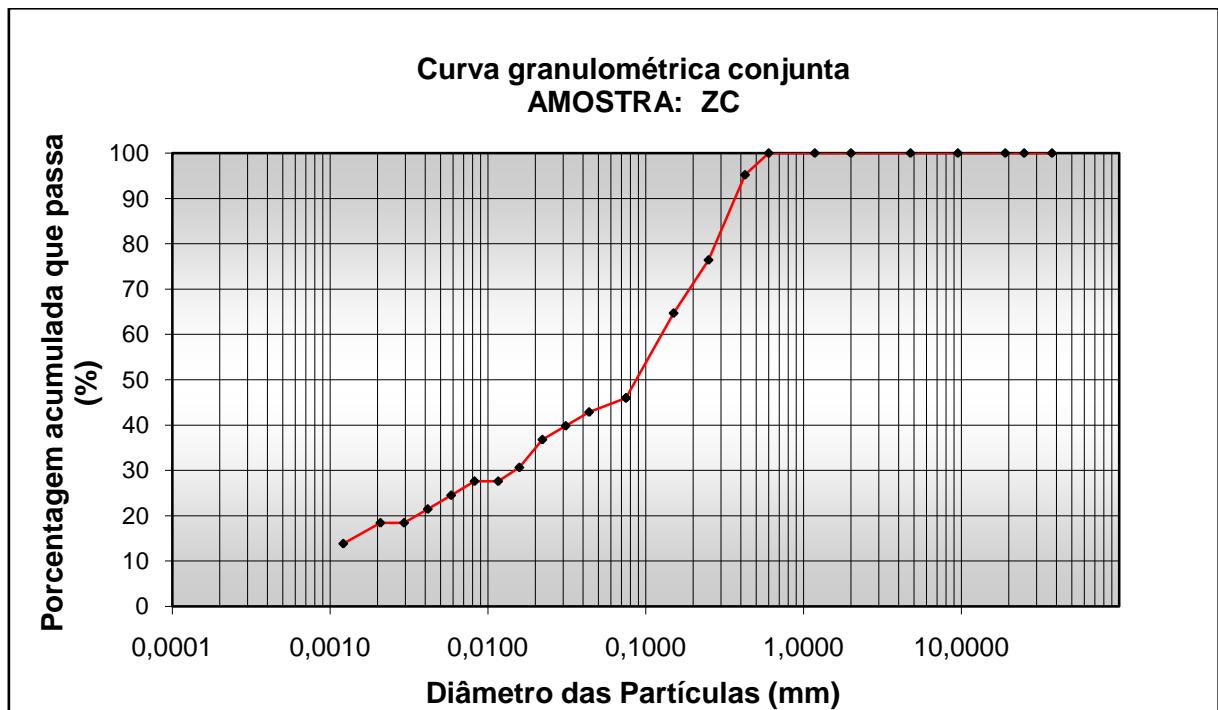


Figura 28: Curva Granilométrica da amostra ZC, classificada como uma areia-silte-argilosa.

Sabe-se que a capacidade de adsorção de um material está diretamente ligada à sua granulometria, isso porque quanto menor o grão, maior a superfície de contato e, consequentemente, maior a capacidade de adsorção.

As amostras foram tratadas para se obter distribuição granulométrica similar, conforme mostrado na **Figura 27 e 28**. Assim, ambos os materiais foram classificados como areia-silte-argilosa. No entanto, o teor de argila da amostra ZC (18%) é bem maior que o teor de argila da amostra BZ (8,2%), portanto, mesmo que o teor de finos das amostras ZC (46 %) e BZ (41%) sejam semelhantes, a porcentagem de finos, partículas menores que 0,075mm, da amostra ZC é muito mais fina que a da amostra BZ e isso influencia diretamente a superfície específica do material contribuindo para a sua maior capacidade de adsorção.

Vale ressaltar que a amostra BZ possui um volume considerável de material inerte e, portanto, sua capacidade de adsorção também é reduzida.

A escolha da granulometria menor que 600 micrometros foi baseada em um estudo feito por Malliou et al. (1993), sobre adsorção de chumbo por clinoptilolita em diversas granulometrias. O estudo mostrou que quanto menor o tamanho das partículas, maior a adsorção do chumbo. No entanto, a diferença na capacidade de adsorção só é evidente nos momentos iniciais do processo de adsorção. No final do processo, após as amostras atingirem o equilíbrio, não há grande variação na quantidade de contaminante adsorvido nas diferentes faixas granulométricas.

7.5 Teste de remoção de chumbo

Essa etapa teve por objetivo analisar como os parâmetros tempo, concentração inicial e pH influenciam na capacidade de adsorção do íon chumbo. Ao todo foram realizadas 42 análises químicas por meio do método de absorção atômica, das quais 18 destinaram-se ao estudo do tempo de equilíbrio, 10 ao estudo da concentração inicial e 14 ao estudo da variação do pH.

Determinação do tempo de equilíbrio

Os resultados obtidos encontram-se discriminados nas **Tabelas 05 e 06**. O cálculo da concentração final do contaminante na solução se deu por meio da equação VIII, o cálculo da concentração em mg/g e o da eficiência de remoção se deram, respectivamente, pelas equação (VII) e (VI).

Tabela 6 – Determinação do Tempo de Equilíbrio - BZ

Basalto Zeolítico 100 mg/l						
ID	Tempo de contato	Abs. ¹	Cf (líquido) ²	C (retida) ³	C (mg/g) ⁴	% R ⁵
BZ-5m	5 minutos	0,067	43	57	5,7	57
BZ-15m	15 minutos	0,054	35	65	6,5	65
BZ-01	0,5 horas	0,024	36	64	6,4	64
BZ-02	1 hora	0,021	31	69	6,9	69
BZ-03	2 horas	0,024	36	64	6,4	64
BZ-04	4 horas	0,019	28	72	7,2	72
BZ-05	8 horas	0,017	25	75	7,5	75
BZ-06	24 horas	0,007	10	90	9	90
BZ-07	48 horas	0,005	7	93	9,3	93

1 – Absorbância; 2 – Concentração final na solução; 3 – Concentração retida (Mg/l); 4 – Concentração retida (Mg/g); 5 – Percentual da concentração retida.

Tabela 7 - Determinação do Tempo de Equilíbrio - ZC

Zeólita Cubana 100 mg/l						
ID	Tempo de contato	Abs. ¹	Cf (líquido) ²	C (retida) ³	C (mg/g) ⁴	% R ⁵
ZC-5m	5 minutos	0,02	29,9	70,1	7,01	70
ZC-15m	15 minutos	0,005	7,5	92,5	9,25	93
ZC-01	0,5 horas	0,009	13,5	86,5	8,65	87
ZC-02	1 hora	0,007	10,5	89,5	8,95	90
ZC-03	2 horas	0,007	10,5	89,5	8,95	90
ZC-04	4 horas	0,008	12	88	8,8	88
ZC-05	8 horas	0,008	12	88	8,8	88
ZC-06	24 horas	0,007	10,5	89,5	8,95	90
ZC-07	48 horas	0,007	10,5	89,5	8,95	90

1 – Absorbância; 2 – Concentração final na solução; 3 – Concentração retida (Mg/l); 4 – Concentração retida (Mg/g); 5 – Percentual da concentração retida.

As amostras ZC e BZ apresentaram diferentes tempos de equilíbrio. Enquanto a amostra ZC atingiu o equilíbrio em 15 min, a mostra BZ apenas alcançou o seu equilíbrio em 24 horas. Observa-se que com o aumento do tempo de contato a taxa de remoção do chumbo tende a aumentar, após atingir o tempo de equilíbrio, no entanto, a taxa de remoção tende a ficar constante indicando que os sítios de trocas disponíveis foram saturados. O percentual de chumbo removido, pelas duas amostras, ao final do processo, foi próximo, com a Zeólita Cubana alcancendo concentração de 9 mg/g e o Basalto Zeolítico concentração de 9,3 mg/g. Esses valores correspondem a uma eficiência de 90 % e 93 %, respectivamente.

Apesar de apresentarem uma eficiência parecida ao final do processo, a amostra ZC é mais eficiente no quesito tempo. A **Figura 29** relaciona a eficiência de remoção do sistema (%) em função do tempo (h).

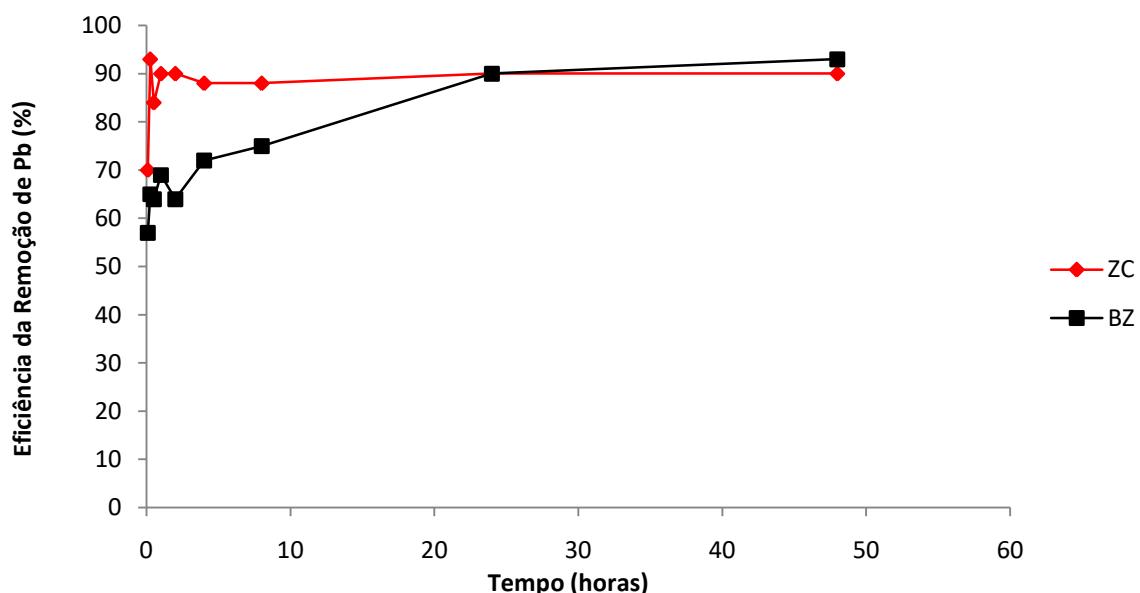


Figura 29: Eficiência de remoção do Pb em função do tempo – Amostra BZ e ZC.

A diferença para se atingir o tempo de equilíbrio justifica-se pelo fato da ZC ser um material puro constituído 100 % por zeólitas enquanto que o material BZ possui impurezas, que são inertes e, portanto, não contribuem para a adsorção do contaminante. Outro aspecto a ser observado é que, como demonstrado pelo ensaio de adsorção de azul de metileno, a amostra ZC possui maior capacidade de troca catiônica e maior superfície de contato. Há que se ressaltar ainda que a zeólita em maior concentração no Basalto Zeolítico é a natrolita e na Zeólita Cubana é a clinoptilolita.

Nadeem (2014) ao estudar a adsorção dos íons Pb²⁺ em Natrolita, obteve um tempo de equilíbrio de 60 min.

Concentração inicial de Pb

Os resultados obtidos encontram-se discriminados nas **Tabelas 07 e 08**. O cálculo da concentração final do contaminante na solução se deu por meio da equação VIII, o cálculo da concentração em mg/g e o da eficiência de remoção se deram, respectivamente, pelas equação (VII) e (VI).

Tabela 8– Determinação da concentração inicial ideal - BZ

Basalto Zeolítico 24h						
ID	Ci	Abs. ¹	Cf (líquido) ²	C (retida) ³	C (mg/g) ⁴	% R ⁵
BZ-08	50	0,007	10,5	39,5	3,95	79
BZ-06	100	0,007	10,5	89,5	8,95	89,5
BZ-09	150	0,015	22,5	127,5	12,75	85
BZ-10	200	0,017	25,5	174,5	17,45	87,25
BZ-11	250	0,034	51	199	19,9	79,6

1 – Absorbância; 2 – Concentração final na solução; 3 – Concentração retida (Mg/l); 4 – Concentração retida (Mg/g); 5 – Percentual da concentração retida.

Tabela 9 - Determinação da concentração inicial ideal - ZC

Zeólita Cubana 1h						
ID	Ci	Abs. ¹	Cf (líquido) ²	C (retida) ³	C (mg/g) ⁴	% R ⁵
ZC-08	50	0,007	10,5	39,5	3,95	79
ZC-06	100	0,007	10,5	89,5	8,95	89,5
ZC-09	150	0,015	22,5	127,5	12,75	85
ZC-10	200	0,026	39	161	16,1	80,5
ZC-11	250	0,036	54	196	19,6	78,4

1 – Absorbância; 2 – Concentração final na solução; 3 – Concentração retida (Mg/l); 4 – Concentração retida (Mg/g); 5 – Percentual da concentração retida.

As amostras ZC e BZ tiveram um comportamento similar com o aumento da concentração do contaminante, em ambos os casos a tendência é que a taxa de remoção diminua conforme se aumenta a concentração inicial. Para ambas as amostras, a máxima eficiência de remoção de Pb se deu para soluções com concentrações de até 100 mg/l. A **Figura 30** relaciona a eficiência de remoção do sistema (%) em função da concentração inicial de Pb (mg/l).

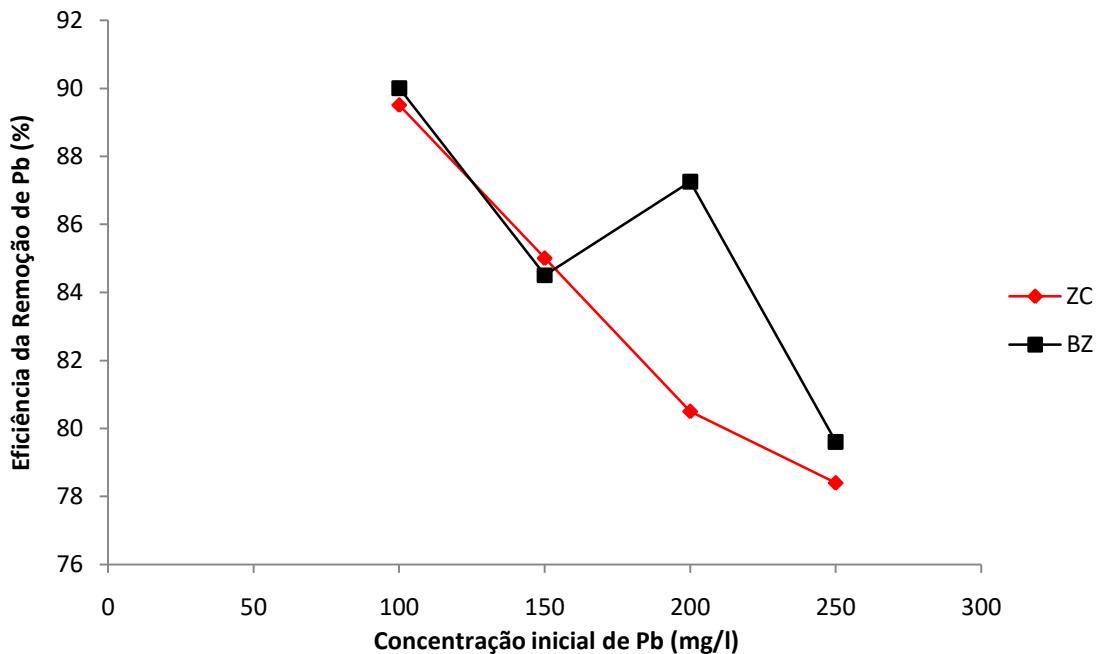


Figura 30: Eficiência de remoção do Pb em função da concentração inicial – Amostra BZ e ZC.

Diversos estudos demonstram que o aumento na concentração inicial de chumbo diminui a eficiência de remoção (Shinzato et al., 2009; Erdem et al., 2004; Saqueto et al. 2010; Trgo et. al., 2003; Sukru e Pala, 2007).

Variação do pH

Os resultados da análise da eficiência da remoção do Pb em função do pH da solução encontram-se descrevidos nas **Tabela 09 e 10**. O cálculo da concentração final do contaminante na solução se deu por meio da equação VIII, o cálculo da concentração em mg/g e o da eficiência de remoção se deram, respectivamente, pelas equações (VII) e (VI).

Tabela 10 - Estudo da Variação do pH - BZ

Basalto Zeolítico 100 mg/l (24 h)						
ID	pH	Abs. ¹	Cf (líquido) ²	C (retida) ³	C (mg/g) ⁴	% R ⁵
BZ-12	2	0,18	115,4	-15,4	*	*
BZ-13	3	0,102	65,4	34,6	3,46	34,6
BZ-14	4	0,047	30,1	69,9	6,99	69,9
BZ-15	5	0,006	3,9	96,1	9,61	96,1
BZ-16	6	0,002	1,3	98,7	9,87	98,7
BZ-17	7	0,005	3,2	96,8	9,68	96,8
BZ-18	8	0,005	3,2	96,8	9,68	96,8

1 – Absorbância; 2 – Concentração final na solução; 3 – Concentração retida (Mg/l); 4 – Concentração retida (Mg/g); 5 – Percentual da concentração retida.

Tabela 11 - Estudo da Variação do pH - ZC

Zeólita Cubana 100 mg/l (24 h)						
ID	pH	Abs. ¹	Cf (liquido) ²	C (retida) ³	C (mg/g) ⁴	% R ⁵
ZC-12	2	0,13	83,3	16,7	1,67	16,7
ZC-13	3	0,073	46,8	53,2	5,32	53,2
ZC-14	4	0,028	17,9	82,1	8,21	82,1
ZC-15	5	0,008	5,1	94,9	9,49	94,9
ZC-16	6	0,003	1,9	98,1	9,1	98,1
ZC-17	7	0,001	0,64	99,36	9,94	99,36
ZC-18	8	0,006	3,8	96,2	9,62	96,2

1 – Absorbância; 2 – Concentração final na solução; 3 – Concentração retida (Mg/l); 4 – Concentração retida (Mg/g); 5 – Percentual da concentração retida.

O processo da absorção de chumbo é diretamente afetado pela variação do pH da solução, para ambas as amostras um meio mais ácido dificulta o processo de adsorção. Para a amostra BZ o pH ideal é de 6 enquanto que para a amostra ZC o pH ideal é o de 7, acima desses valores a taxa de adsorção volta a cair. A **Figura 31** relaciona a eficiência de remoção do sistema (%) em função do pH.

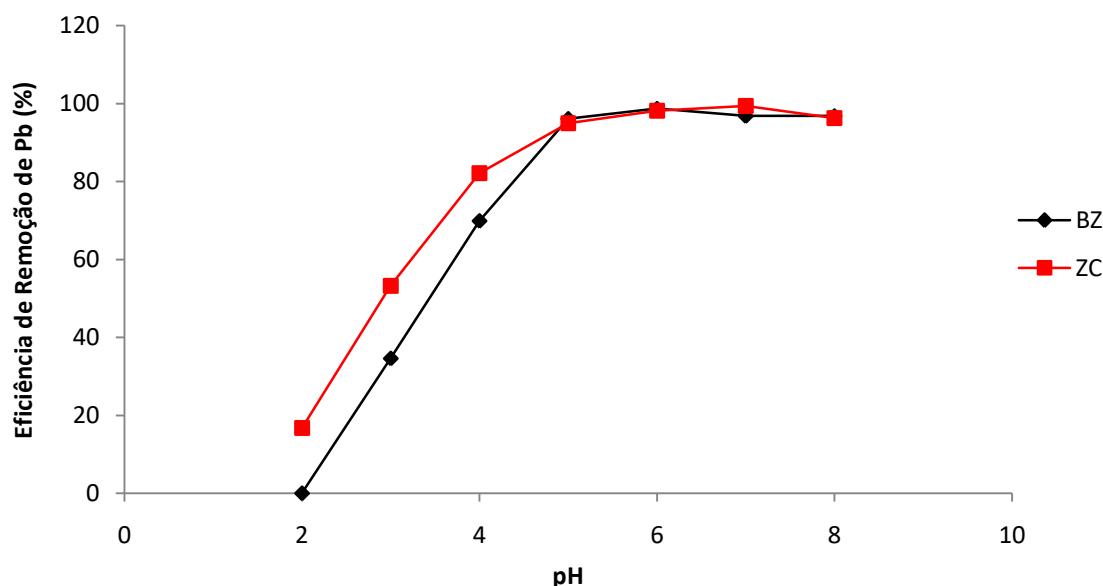
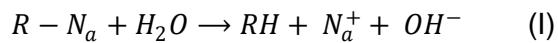


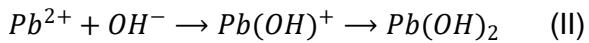
Figura 31: Gráfico da Eficiência de Remoção do Pb em função do pH – Amostra BZ e ZC

O pH é um importante parâmetro na absorção de íons, pois afeta diretamente a solubilidade dos íons metálicos, a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorbato (Nadeem, 2014).

A capacidade de adsorção do íon Pb por materiais zeolíticos tendem a aumentar conforme se aumenta o pH. A explicação para esse comportamento é que zeólitas são, naturalmente, pouco ácidas e as formas sódicas são seletivas para o íon hidrogênio, o que leva a altos valores de pH quando o trocador está em equilíbrio com soluções eletrolíticas diluídas. Quando os grupos funcionais superficiais das partículas são protonados, ficam carregados positivamente, o que faz com que a força de atração entre os íons metálicos positivos e as partículas seja diminuída. A equação química (I) representa a forma de ocorrência desse processo (Leinonen e Lehto, 2001 *apud* Andrades e Valenzuela, 2017).



O aumento da adsorção de chumbo quando o pH aumenta pode ser explicado com base na diminuição da competição entre o próton (H^+) e o metal na superfície do adsorvente. Com o aumento do pH os grupos funcionais das partículas são hidroxilados o que faz com que um percentual maior da superfície do adsorvente fique carregada negativamente e passe a atrair os íons metálicos. Entretanto a partir do pH 5 a hidrólise do íon começa (equação química II) e a formação compostos intermediários diminuem a capacidade de adsorção (Andrades e Valenzuela, 2001; Brady e Dukan, 2000; Marques El at., 2000 *apud* Nadeem, 2014).



A formação do íon $Pb(OH)^+$ faz com que os íons fiquem mais pesados e que a carga por íon seja reduzida, assim a atração reduz e o processo de remoção se torna mais lento. Em um pH onde há formação de $Pb(OH)_2$ a remoção se torna muito difícil (Nadeem, 2014).

7.6 Isotermas de Langmuir e Freundlich

Para a avaliação do mecanismo de adsorção da amostra BZ foram construídas as isotermas de Langmuir e Freundlich. Com base no valor de R^2 que corresponde ao coeficiente de determinação da curva ajustada, conclui-se que o modelo de Langmuir se ajusta melhor aos dados experimentais.

O modelo de Langmuir permite prever a forma da isoterma por meio do cálculo do parâmetro de equilíbrio (RI) através da fórmula (II). Assim, tem-se que $RI = 0,45$, portanto, o processo de adsorção é favorável. A **Figura 32** apresenta as regressões lineares construídas com os dados experimentais para obtenção das constantes de Langmuir e Freundlich e a **Figura 33** apresenta as isotermas.

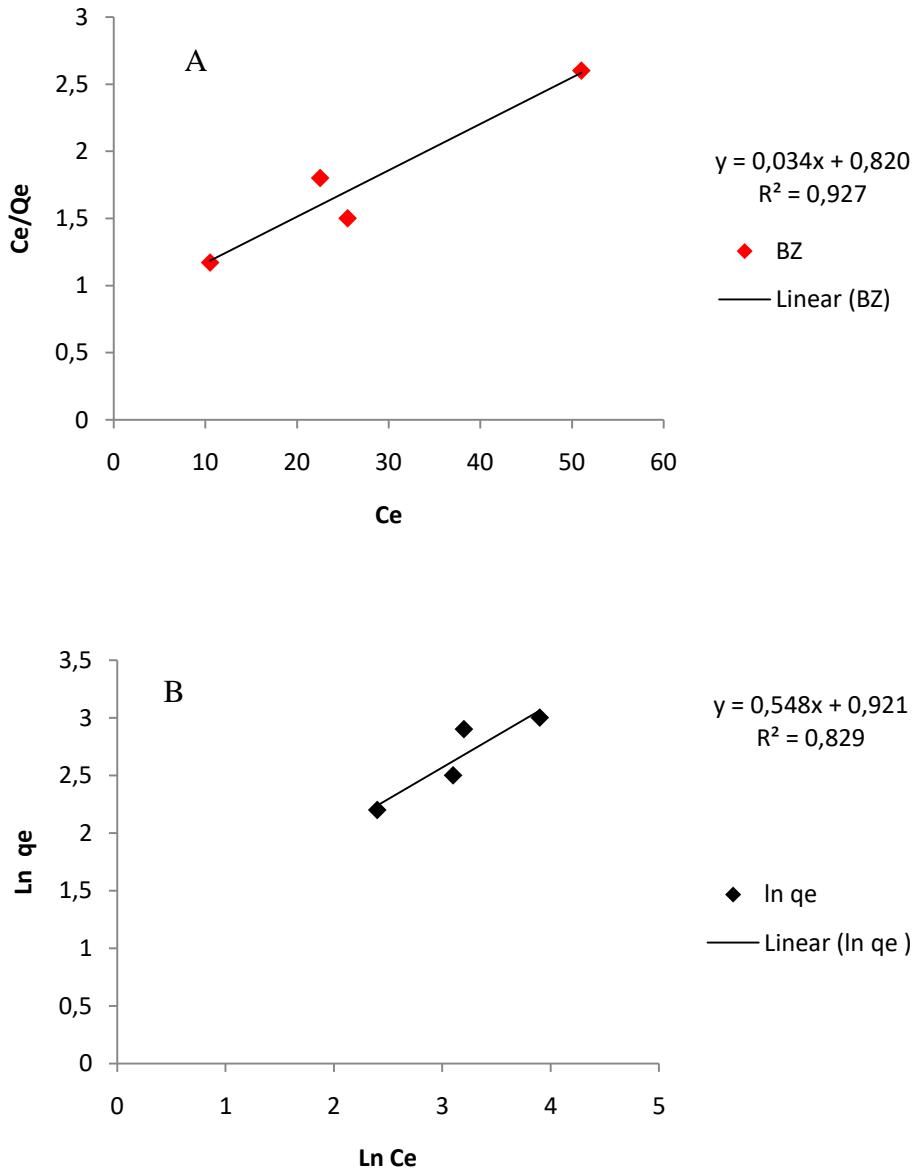


Figura 32: (A) regressão linear de Langmuir; (B) regressão linear de Freundlich.

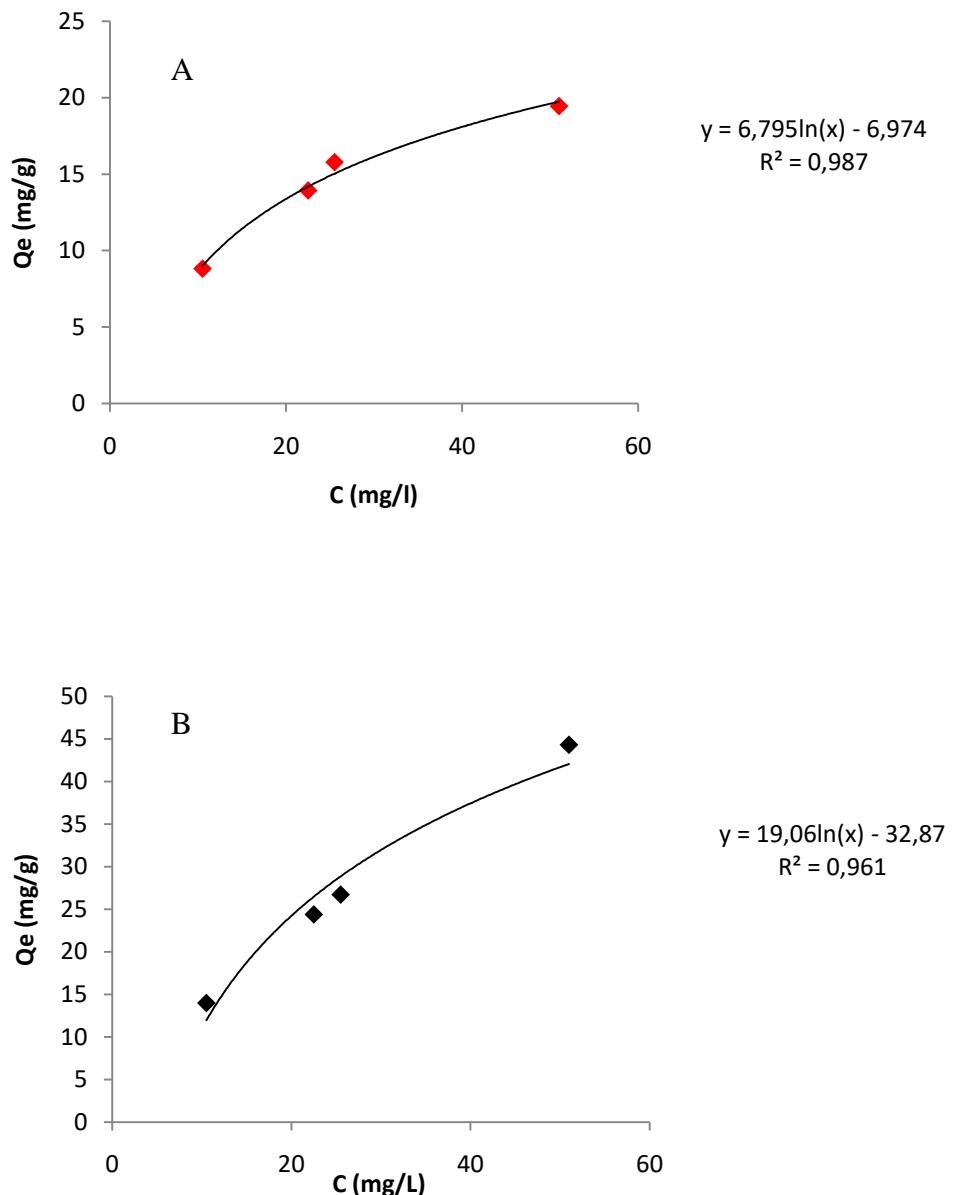


Figura 33: Isoterma de Langmuir (A) e Freundlich (B).

Os parâmetros obtidos com as isotermas encontram-se discriminados na **Tabela 11**.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos por regressão linear

Parâmetros	Langmuir	Parâmetros	Freundlich
R ²	0,987	R ²	0,961
Q _m	28,32	K _f	2,512
b	0,043	n	1,37
R _I	0,45	-	-

A capacidade máxima de adsorção calculada para a BZ foi de 28,32 mg/g. A **Tabela 13** apresenta dados obtidos por Shinzato et al. (2009) ao estudar a adsorção de Pb²⁺ por Dacitos Zeolíticos (ZD) e Zeólitas Puras (ZP) – obtidas a partir das cavidades do dacito.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos por regressão linear e isotermas de Langmuir e Freundlich. Modificado de Shinzato et al., (2009).

Metal	Amostra	Langmuir	Freundlich
Pb ²⁺	ZP	$r^2 = 0,997$ $q_m = 21,41 \text{ mg/g}$ $b = 0,31 \text{ L/mg}$ $R_L = 0,008$	$r^2 = 0,97$ $K_F = 64,45 \text{ mg/g}$ $n = 4,15$
	ZD	$r^2 = 0,998$ $q_m = 8,06 \text{ mg/g}$ $b = 0,20 \text{ L/mg}$ $R_L = 0,012$	$r^2 = 0,970$ $K_F = 42,10 \text{ mg/g}$ $n = 1,62$

8. Considerações Finais

Na pedreira Cristina, em Araraquara, encontra-se basaltos brechados, vesiculados e com amígdalas preenchidas por diversos minerais, principalmente, zeólitas. O processo de caracterização mineralógica possibilitou a identificação das seguintes espécies minerais: heulandita, gismondina, stellerita, stilbita, chabazita, natrolita, laumontita, analcima, mesolita, apofilita, calcita e quartzo, sendo a natrolita a espécie de maior volume.

Os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote mostraram que tanto as zeólitas cubanas como os basaltos zeolíticos apresentaram alto potencial para a remoção de chumbo em solução. As zeólitas cubanas, no entanto, mostraram-se mais eficientes no processo de remoção, tendo em vista que alcançou o tempo de equilíbrio em apenas 1 hora enquanto que o basalto zeolítico só entrou em equilíbrio após 24h e, ambas as amostras apresentaram, ao final do processo, taxas de remoção semelhantes.

A diferença no tempo de equilíbrio pode ser explicada pela natureza dos materiais envolvidos, uma vez que, a zeólita cubana é um material 100 % puro constituído por 98 % de clinoptilolita e 2% de mordenita, já o basalto zeolítico possui alto grau de material inerte e a zeólita com maior volume em massa é a natrolita.

Ambas as amostras apresentaram comportamento similar com o incremento da concentração do contaminante, para os dois materiais houve diminuição no percentual de remoção conforme se aumentava a concentração inicial do contaminante em solução.

Comportamento similar também foi observado no estudo de variação do pH. Em pH mais ácido a tendência é de baixa adsorção. O intervalo ótimo se dá entre 5 e 8, a partir daí observa-se uma tendência de queda no percentual de remoção do contaminante.

A análise dos modelos de adsorção indicou que o modelo de Langmuir se ajusta melhor aos dados experimentais, indicando que há predomínio do processo de adsorção em monocamadas.

Conclui-se que os basaltos zeolíticos, após passar por um processo simples de concentração, podem ser usados como material adsorvente para o tratamento de águas contaminadas por chumbo.

9. Referências Bibliográficas

- Andrades, R. C., Dias, F. R. V. (2017). Adsorção de metais pesados por zeólitas: uma revisão. *61 Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p.11.
- ASTM D4646 – 03 (Reaprovada em 2008). Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments.
- Bish, D. L., Boak, J. M. (2001). Clinoptilolite – Heulandite Nomenclature. *Reviews in mineralogy e geochemistry*. In: Natural zeolites: occurrence, properties, applications. 45 (1), 207 – 2016.
<https://DOI: 10.2138/rmg.2001.44.5>.
- Borges, D. L. G., Cutius, A. J., Welz, B., Heitmann, U. (2005). Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. *Revista Analytica*, 18, 58 - 66.
- Carballo, F. E. M. (2014). Zeólitas *naturales del Ecuador: Geología, caracterización y aplicaciones*. Ecuador: EPSOL.
- CPRM. (2004). Excursão Virtual aos Aparados da Serra – RS. Acesso em 05 de agosto de 2018,<https://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geoparques/Aparados/ap_q_eol_pag11.htm>
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., Egwurugu, J. N. (2007). Heavy Metal Pollution and Human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2 (5), 112-118.
- Dursun, S., Pala, A. (2007). Lead pollution removal from water using a natural zeolite. *Journal Int. Environmental Application e Science*. 2 (1 e 2), 11 – 19.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*. 208, 309 – 314.
<https://DOI:10.1016/j.jcis.2004.08.028>.
- Fernandes, L. A., Coimbra, A. M. (2000). Revisão Estratigráfica da parte Oriental da Bacia Bauru (neocretacio). *Revista Brasileira de Geociências*, 30 (4), 717 – 728.

Fernandes, A. J., Maldaner, C. H., Sobrinho, J. M. A., Pressinotti, M. N., Wahnfried, I. (2010). Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto) Baseada na Geologia Física, Petrografia e Geoquímica. *Revista do Instituto Geociências USP*, 10 (2), 73-99.

Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B. (2011). Remediation Technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92 (?) 2355-2388.

Klein, C., Dutrow, B. (2012). *Manual de Ciências dos Minerais*. Porto Alegre: BROOKMAN.

Luz, A. B. (1995). *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ.

Malliou, E., Loizidou, M., Spyrellis, N. (1993). Uptake of lead and Cadmium by clinoptilolite. *The Science of the Total Environment*, 149 (1994), 139 – 144.

Milani, E.J., Melo, J. H. G., Souza., P. A., Fernandes., L. A., França, A. B. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 8 (2), p. 265-287.

Ministério da Saúde, (2017). Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Acesso em 29 de outubro de 2018, <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>

Moshoeshoe, M., Tabbiruka, M.S.N., Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 7 (5), 196-221.

Nadeem, U. (2014). Adsorptive Removal of Pb(II) and Cr (VI) ions on natrolite. *Section B – Research paper*. 3 (5), 495 – 501.
<https://DOI:10.17628/ECB.2014.3.495>.

Oliveira, S. A. (2011). Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa. Dissertação (mestrado). Rio de Janeiro: Instituto Alberto Luiz Coimbra de pós-graduação e pesquisa de engenharia – UFRJ.

Paoliello, M. B., Chasin, A. M. (2001). *Ecotoxicologia do Chumbo e seus compostos*. Salvador: CRA – Centro de Recursos Ambientais.

Pabalan, R. T., Bertetti, F.P. (2001). Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. *Natural Zeólites in Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45 (1), 453-518.

Pendias, A. K., Pendias, H. (2000). Trace elements in soils and plants. Washington: CRC Press.

Ruiz, m. (2001). *Zeólitas em amigdalas do basalto das cidades de Araraquara e serraria – São Paulo*. Tese (doutorado). Araraquara: Instituto de química – UNESP.

Rossetti, L., Lima, E. F., Waichel, B.L., Hole, M. J., Simões, M. S., Scherer, C. M. S. (2017). Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and geothermal Research*, 355, 98 -114.

Saqueo, K. C., Salvador, N. N. B., Battisti, M. V., Machado, A. M. R. (2010). Estudo da remoção de Cd²⁺, Cr³⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolecita: uma abordagem cinética e termodinâmica. *Augmdomus*. 2, 49 – 59.

Santos, J.F. (2009). *Desenvolvimento de Estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 – 2030) de geologia, mineração e transformação mineral*. Minas Gerais: J. Mendo Consultoria.

Saha, P., Paul, B. (2016). Assessment of Heavy Metal Pollution in Water Resources and their Impacts: A review. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 3 (8), 671-675.

Sertek, J. P. (2010). *Estudo das contaminações provenientes do processo de cominuição de amostras geológicas*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP.

Shinzato, M. C. (2007). Remoção de metais pesados em solução por zeólitos naturais: Revisão Critica. *Revista do Instituto Geológico*, 1 (2), 65-78.

Shinzato, M. C., Montanheiro, T. J., Janasi, V. A., Andrade, S., Yamamoto, J. K. (2009). Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associados a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. *Química Nova*, 32 (8), 1989 – 1994.

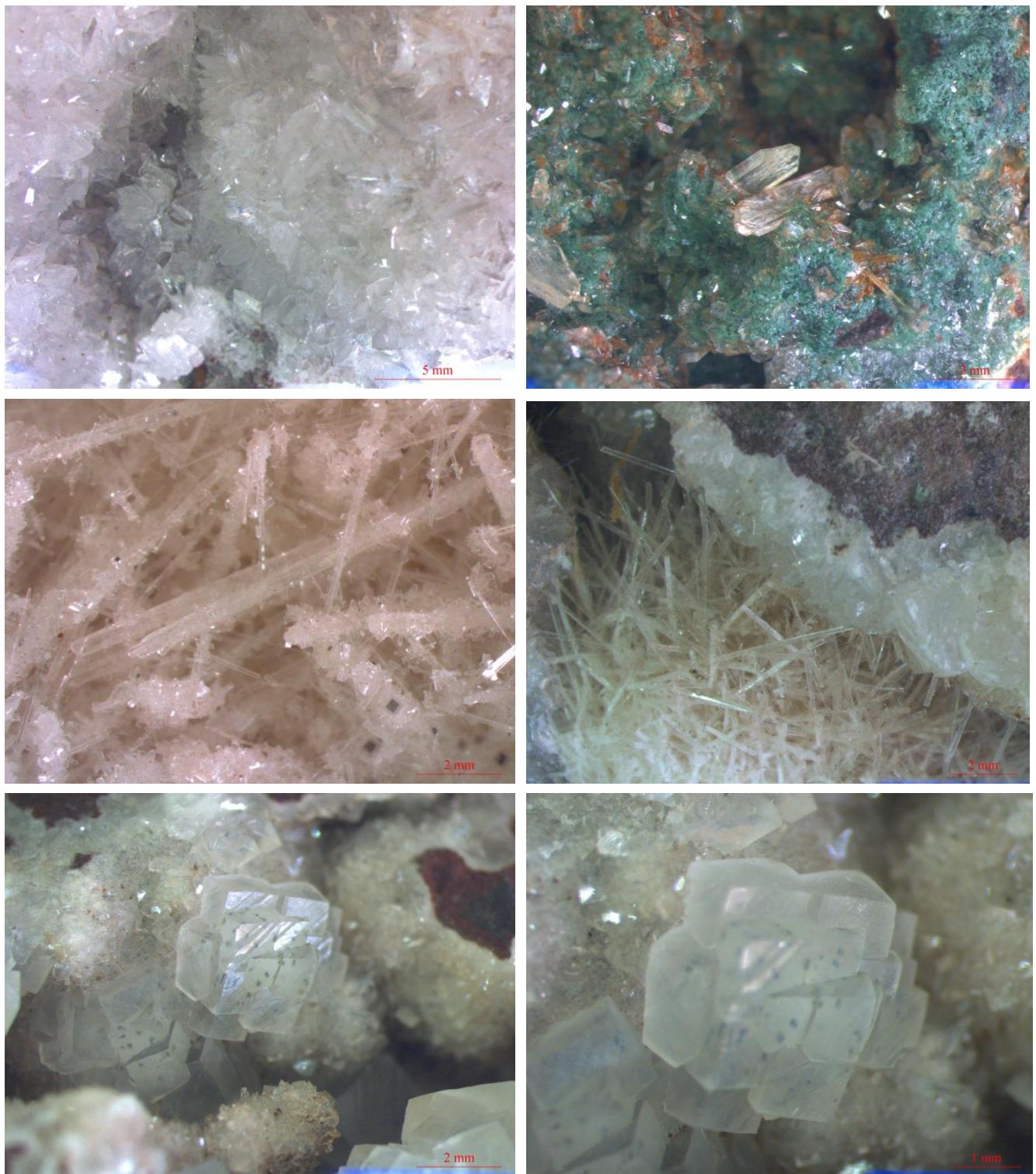
Souza, K. V., Lima, M. F., Araujo, E., Oliveira, R. D. (2012). Passivos socioambientais da minerometalurgia do chumbo em Santo Amaro e Boqueirão (BA), Vale do Ribeira (PR) e Mauá

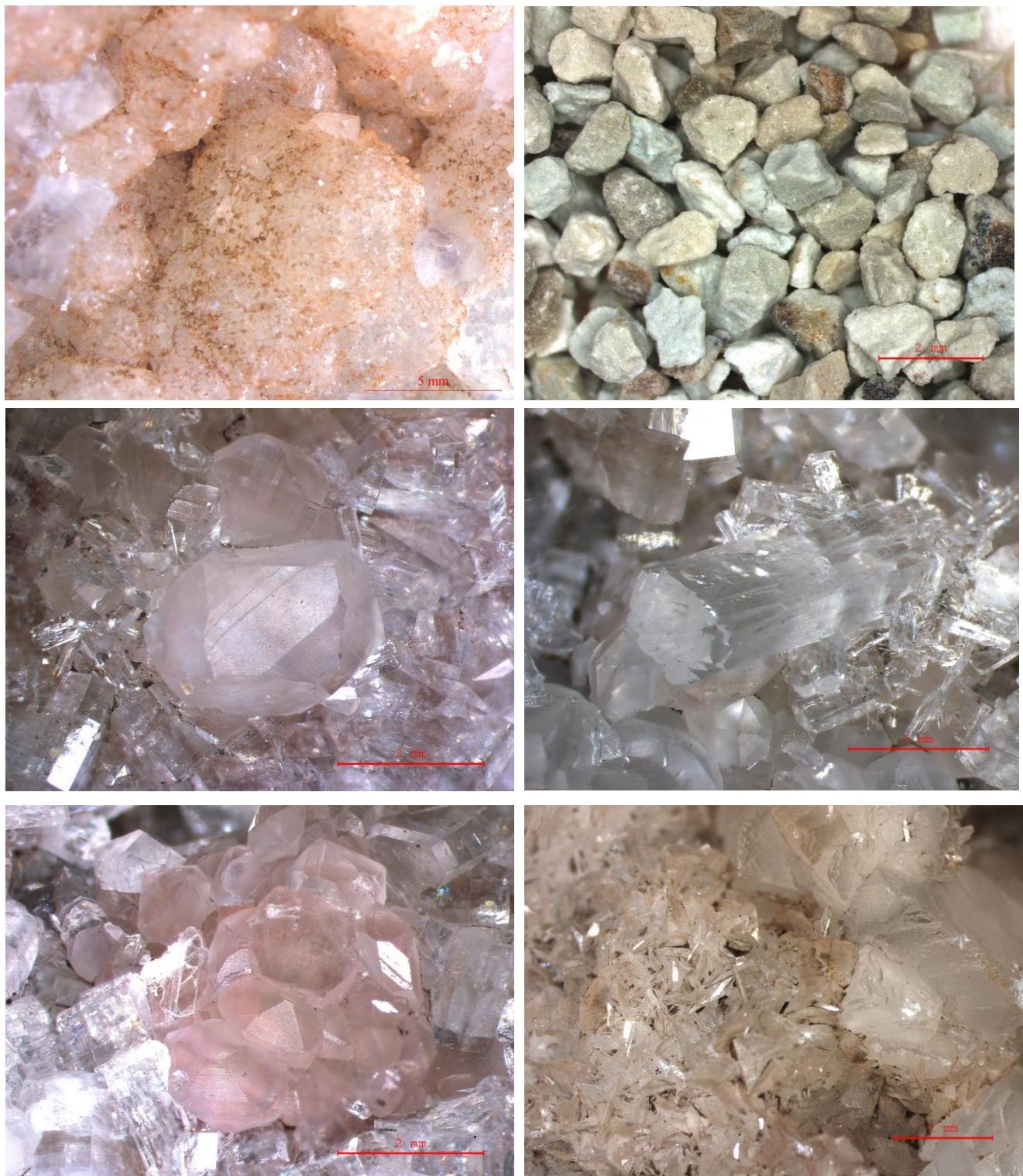
da Serra (PR). In: *projeto Santo Amaro (BA) aglutinando idéias, construindo soluções*, 2,19 – 41. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral.

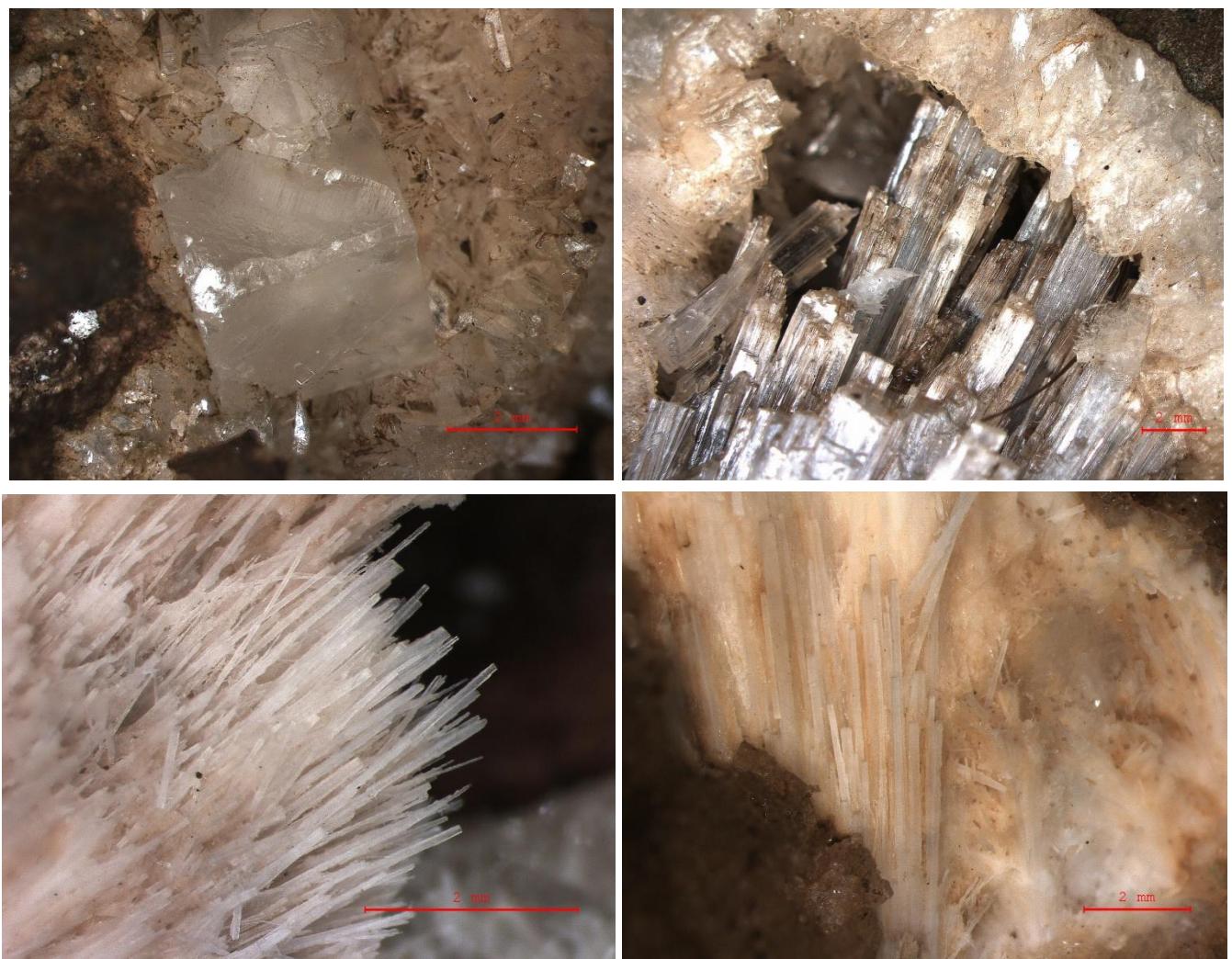
Wu, L.F. (2013). *Uso de Zeólitas na Remoção de Amônio de Efluentes da Indústria de Reciclagem de Alumínio*. Tese (Mestrado). São Paulo: Instituto de Ciências Ambientais, Química e Farmacêuticas – UNIFESP.

Anexos I – Relatório Fotográfico

Análise mineralógica – descrição sob lupa binocular.







Preparo das amostras



1º Etapa: Seleção das amostras a serem usadas no estudo de adsorção priorizou-se aquelas que apresentavam maior razão zeólita/basalto.



Exemplos de amostras selecionadas para o estudo de adsorção.



Amostras após primeira etapa de fragmentação com marreta.



2º e 3º Etapas: A) Britador Primário, B) Amostras após passar pelo britador primário, C) Amostras após passar duas vezes pelo britador secundário, D) Britador secundário.



Após a 4º Etapa (quarteamento), foi feita a 5º Etapa: Moagem das duas amostras ZC e BZ. A) Moinho, B) Panela de tungstênio, C) Peneira de 32 Mesh.



Aspectos finais dos materiais homogeneizados.

Ensaio Granulométrico



Etapas do ensaio granulométrico e da densidade de partículas: A) Pesagem, B) Agitação por 24 horas, C) Sedimentação para determinação dos finos.



Peneiramento para determinação da fração grossa: A) Lavagem para eliminação da porção fina; B) Eliminação da matéria orgânica e C) Peneiramento.

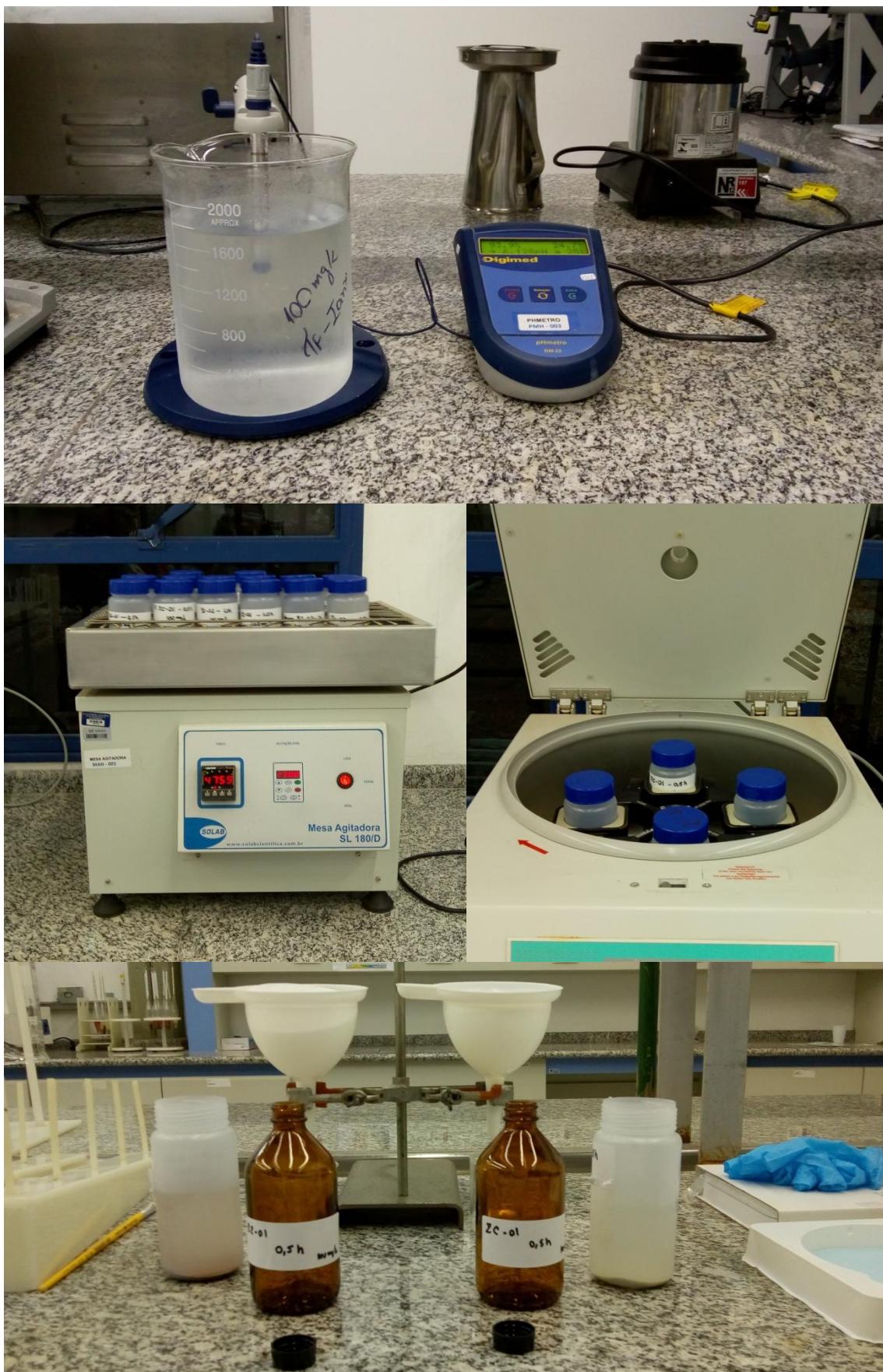


Determinação da densidade de partículas. A) Pesagem; B) Dessacador.

Ensaio de Equilíbrio em Lote



Etapas do ensaio de adsorção em lote, da direita para a esquerda: Frascaria usada nos ensaios de adsorção, Pesagem do contaminante e agitação magnética.



Etapas dos ensaios de adsorção em lote: A) Medição do pH, B) Mesa agitadora, C) Centrífuga e D) Filtragem.



A) Equipamento de espectrometria atômica; B) Painel de controle e visualização dos dados; C) Detalhe da cor natural da chama azul; D) Detalhe da cor da chama laranja quando queima a solução contaminante, a cor laranja indica presença de sódio na solução contaminante, o sódio é oriundo das relações de troca catio - iônica que ocorrem entre a solução e a zeólita; E) Detalhe da lâmpada que emite uma onda com frequência específica para a detecção do chumbo.

Anexos II – Metodologia: Ensaios de equilíbrio em lote

Etapa 01: Determinação do tempo de equilíbrio

Laboratório de Resíduos de áreas contamindadas (LRAC)												
Ensaios de adsorção em lote: Etapa 01 (tempo de Equilíbrio)												
Projeto: TF Ianny			T: 24 +/- 5 º C	Contaminante: Pb				pH inicial: 7		Data: 11/07/2018		
ID da amostra	Frasco	Massa de solo seco (g) # <0.6mm: RSS: 1/100	Concentração Inicial mg/L	Volume da Solução	Tempo de agitação (29 r/min)	Hora/Data Inicial	Hora/ Data Final	Tempo de Centrifugação (1500 rpm)	Hora/ Data Inicial	Hora/ Data Final	Filtração (0.4 µm)	Data de Envio para análise (4ºC)
ZC-01	1	2	100	200 ml	0,5	11:10	11:40	20 min	11:42	12:02	Sim	16/jul
ZC-02	2	2	100	200 ml	1	11:10	12:10	20 min	12:12	12:32	Sim	16/jul
ZC-03	3	2	100	200 ml	2	11:10	13:10	20 min	13:13	13:33	Sim	16/jul
ZC-04	4	2	100	200 ml	4	11:10	15:10	20 min	15:13	15:33	Sim	16/jul
ZC-05	5	2	100	200 ml	8	08:30	16:30	20 min	16:31	16:50	Sim	16/jul
ZC-06	6	2	100	200 ml	24	11:10	11:10	20 min	11:12	11:32	Sim	16/jul
ZC-07	7	2	100	200 ml	48	11:10	11:10	20 min	11:13	11:33	Sim	16/jul
Laboratório de Resíduos de áreas contamindadas (LRAC)												
Ensaios de adsorção em lote: Etapa 01 (tempo de Equilíbrio)												
Projeto: TF Ianny			T: 24 +/- 5 º C	Contaminante: Pb				pH inicial: 7		Data: 11/07/2018		
ID da amostra	Frasco	Massa de solo seco (g) # <0.6mm: RSS: 1/100	Concentração Inicial mg/L	Volume da Solução	Tempo de agitação (29 r/min)	Hora/Data Inicial	Hora/ Data Final	Tempo de Centrifugação (1500 rpm)	Hora/ Data Inicial	Hora/ Data Final	Filtração (0.4 µm)	Data de Envio para análise (4ºC)
BZ-01	1	2	100	200 ml	0,5	11:10	11:40	20 min	11:42	12:02	Sim	16/jul
BZ-02	2	2	100	200 ml	1	11:10	12:10	20 min	12:12	12:32	Sim	16/jul
BZ-03	3	2	100	200 ml	2	11:10	13:10	20 min	13:13	13:33	Sim	16/jul
BZ-04	4	2	100	200 ml	4	11:10	15:10	20 min	15:13	15:33	Sim	16/jul
BZ-05	5	2	100	200 ml	8	08:30	16:30	20 min	16:31	16:50	Sim	16/jul
BZ-06	6	2	100	200 ml	24	11:10	11:10	20 min	11:12	11:32	Sim	16/jul
BZ-07	7	2	100	200 ml	48	11:10	11:10	20 min	11:13	11:33	Sim	16/jul

Etapa 02: Determinação da concentração inicial ideal

Laboratório de Resíduos de áreas contamindadas (LRAC)												
Ensaios de adsorção em lote: Etapa 02 (Concentração Inicial)												
Projeto: TF Ianny			T: 24 +/- 5 º C	Contaminante: Pb			pH inicial: 6,0 a 6,5		Data: 18/07/2018			
ID da amostra	Frasco	Massa de solo seco (g) # <0.6mm: RSS: 1/100	Concentração Inicial mg/L	Volume da Solução	Tempo de agitação (29 r/min) (Tempo de Equilíbrio Fixo)	Hora/Data Inicial	Hora/ Data Final	Tempo de Centrifugação (1500 rpm)	Hora/ Data Inicial	Hora/ Data Final	Filtração (0.1 µm)	Data de Envio para análise (4ºC)
ZC-08	1	2	50	200 ml	1 h	12:00	13:00	20 min	13:04	13:24	Sim	23/jul
ZC-09	2	2	150	200 ml	1 h	12:00	13:00	20 min	13:04	13:24	Sim	23/jul
ZC-10	3	2	200	200 ml	1 h	12:00	13:00	20 min	13:04	13:24	Sim	23/jul
ZC-11	4	2	250	200 ml	1 h	12:00	13:00	20 min	13:04	13:24	Sim	23/jul

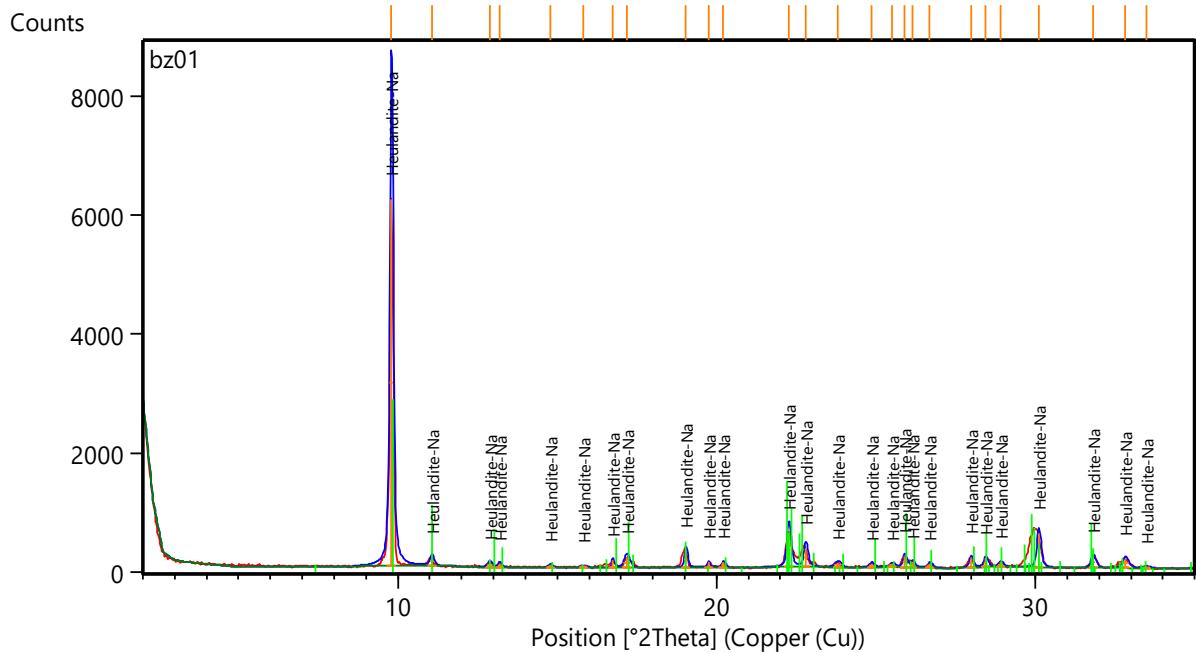
Laboratório de Resíduos de áreas contamindadas (LRAC)												
Ensaios de adsorção em lote: Etapa 02 (Concentração Inicial)												
Projeto: TF Ianny			T: 24 +/- 5 º C	Contaminante: Pb			pH inicial: 6,0 a 6,5		Data: 18/07/2018			
ID da amostra	Frasco	Massa de solo seco (g) # <0.6mm: RSS: 1/100	Concentração Inicial mg/L	Volume da Solução	Tempo de agitação (29 r/min) (Tempo de Equilíbrio Fixo)	Hora/Data Inicial	Hora/ Data Final	Tempo de Centrifugação (1500 rpm)	Hora/ Data Inicial	Hora/ Data Final	Filtração (0.4 µm)	Data de Envio para análise (4ºC)
BZ-08	1	2	50	200 ml	24 h	12:00	12:00	20 min	12:05	12:25	Sim	23/jul
BZ-09	2	2	150	200 ml	24 h	12:00	12:00	20 min	12:05	12:25	Sim	23/jul
BZ-10	3	2	200	200 ml	24 h	12:00	12:00	20 min	12:05	12:25	Sim	23/jul
BZ-11	4	2	250	200 ml	24 h	12:00	12:00	20 min	12:05	12:25	Sim	23/jul

Etapa 03: Estudo da influência do pH

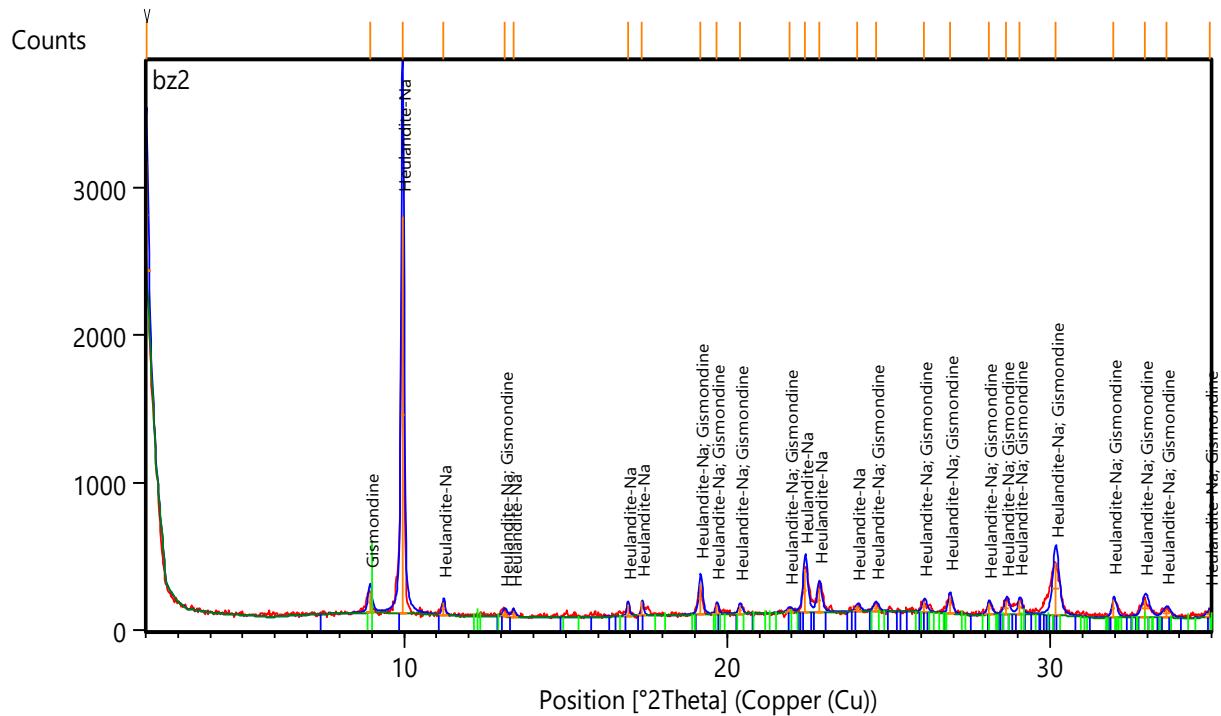
Laboratório de Resíduos de áreas contamindadas (LRAC)													
Ensaios de adsorção em lote: Etapa 03 (Ph)													
Projeto: TF Ianny			Contaminante: Pb			Concentração Inicial: Fixa				Data: 04/10/2018			Lote: ZC
ID da amostra	Frasco	Massa de solo seco (g) # <0.6mm: RSS: 1/100	pH Inicial	Volume da Solução	Tempo de agitação (29 r/min) (Tempo de Equilíbrio Fixo)	Hora/Data Inicial	Hora/ Data Final	Tempo de Centrifugação (1500 rpm)	Hora/ Data Inicial	Hora/ Data Final	Filtração (0.1 µm)	Data de Envio para análise (4°C)	Obs.:
ZC-13	1	2	2	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
ZC-14	2	2	3	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
ZC-15	3	2	4	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
ZC-16	4	2	5	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
ZC-17	5	2	6	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
ZC-18	6	2	7	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
ZC-19	7	2	8	200 ml	60 min	12:20	13:20	20 min	13:20	13:40	Sim	08/10/2018	
Laboratório de Resíduos de áreas contamindadas (LRAC)													
Ensaios de adsorção em lote: Etapa 03 (Ph)													
Projeto: TF Ianny			Contaminante: Pb			Concentração Inicial: Fixa (AD)				Data: 08/10/2018 a 09/10/2018			Lote: ZC
ID da amostra	Frasco	Massa de solo seco (g) # <0.6mm: RSS: 1/100	pH Inicial	Volume da Solução	Tempo de agitação (29 r/min) (Tempo de Equilíbrio Fixo)	Hora/Data Inicial	Hora/ Data Final	Tempo de Centrifugação (1500 rpm)	Hora/ Data Inicial	Hora/ Data Final	Filtração (0.1 µm)	Data de Envio para análise (4°C)	Obs.:
BZ-13	1	2	2	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	
BZ-14	2	2	3	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	
BZ-15	3	2	4	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	
BZ-16	4	2	5	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	
BZ-17	5	2	6	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	
BZ-18	6	2	7	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	
BZ-19	7	2	8	200 ml	1440 min	12:20	12:20	20 min	12:20	12:40	Sim	08/10/2018	

Anexos III – Difratogramas

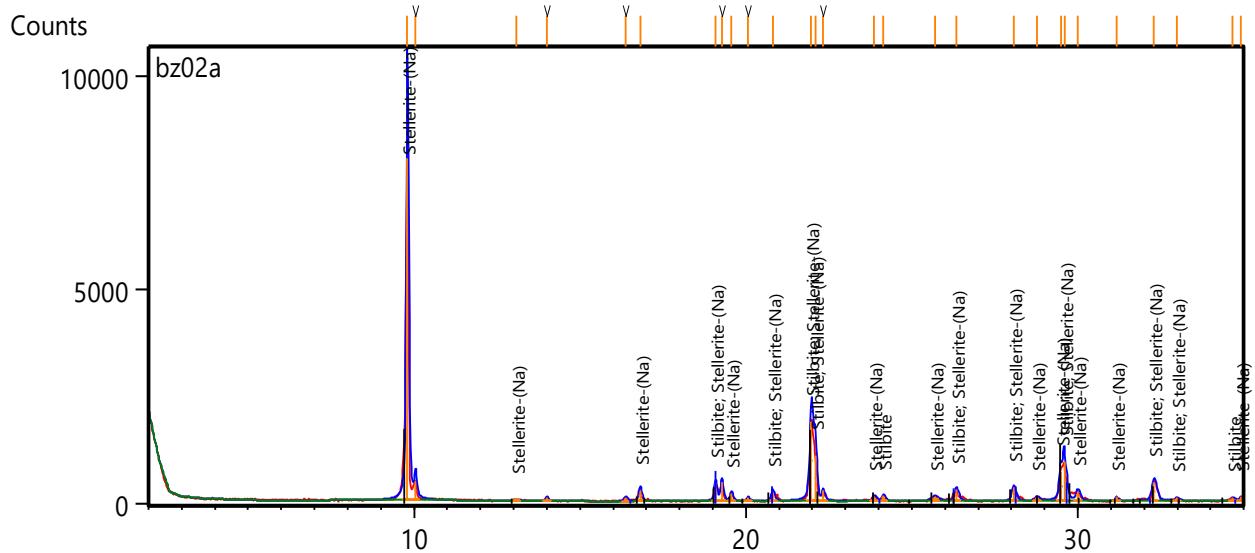
BZ-01 - Heulandita



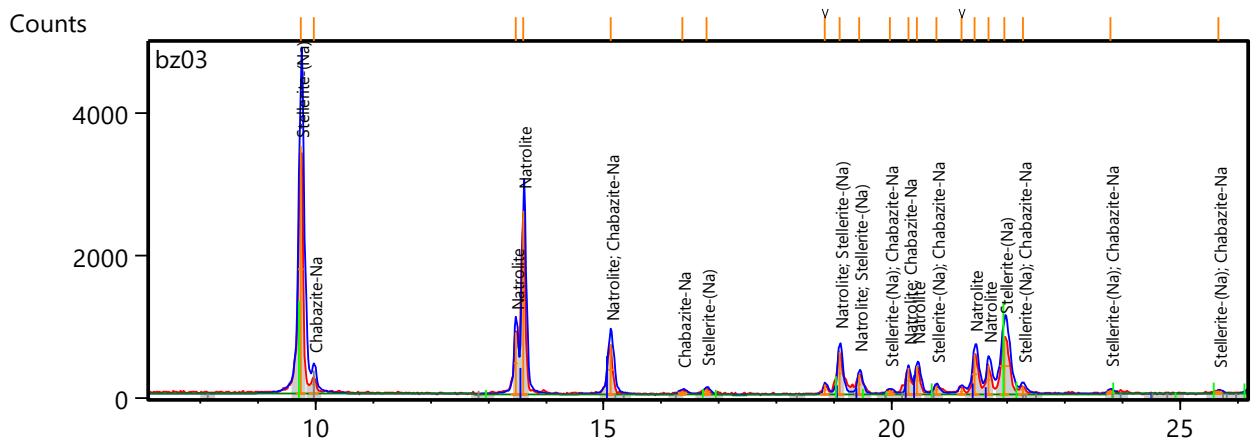
BZ-02 – Heulandita e Gismondina



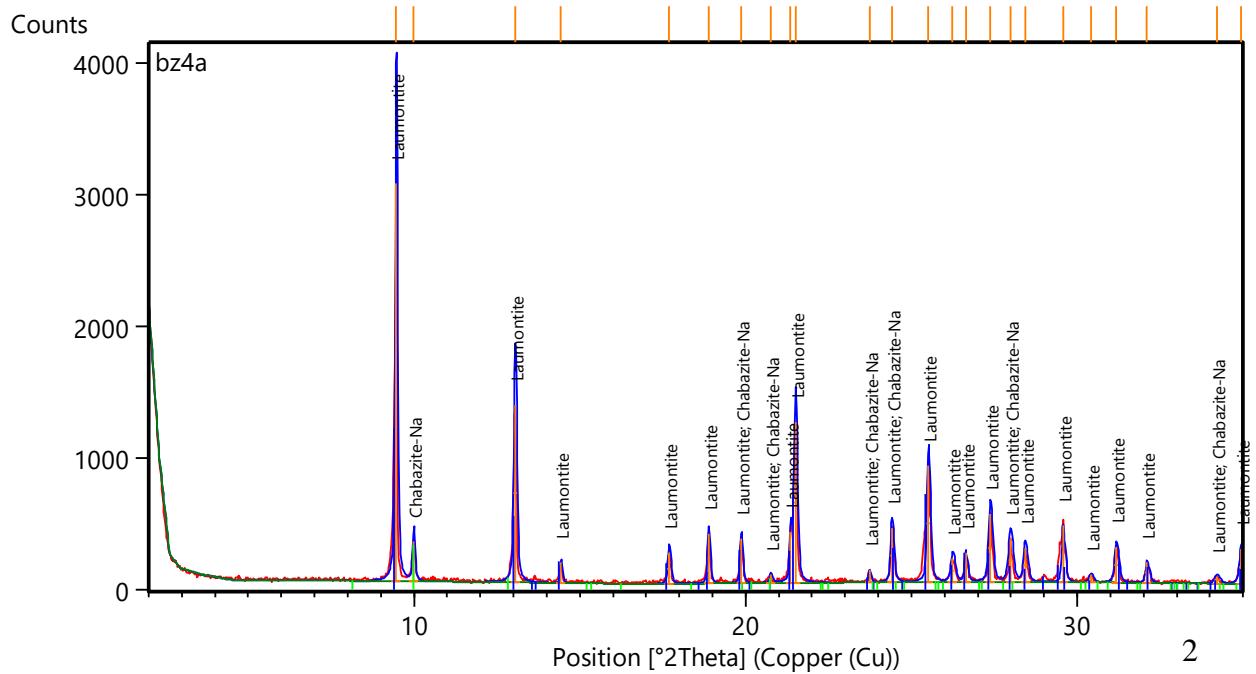
BZ-02a – Stellerita e Stilbita

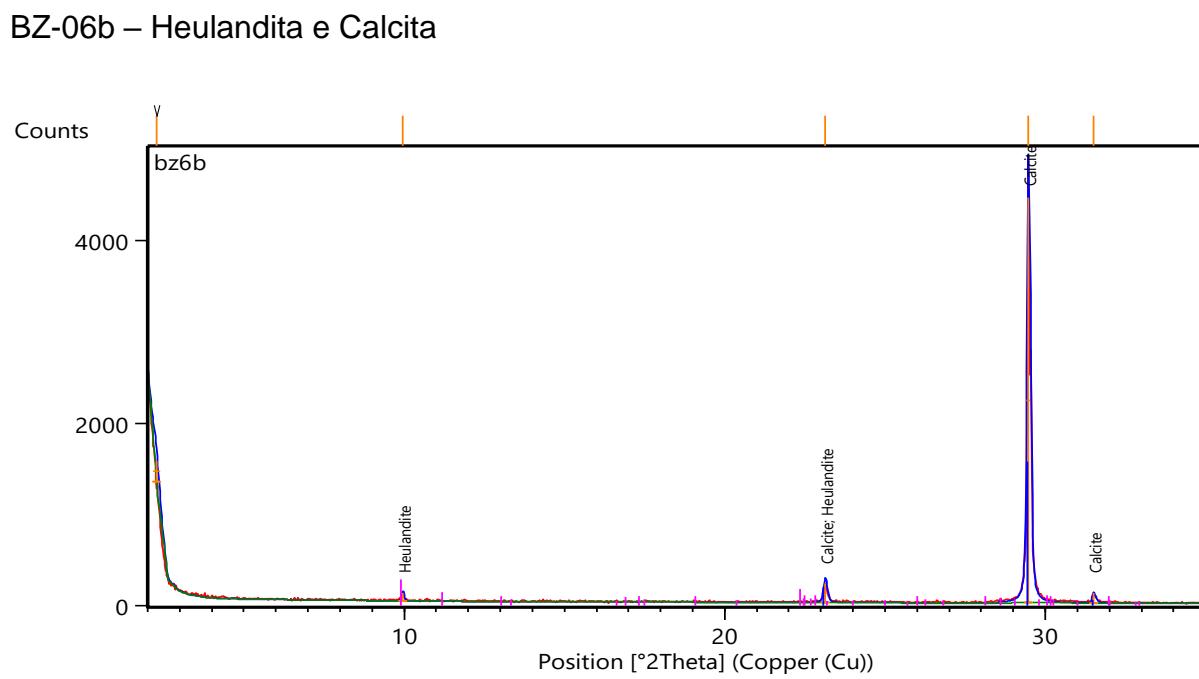
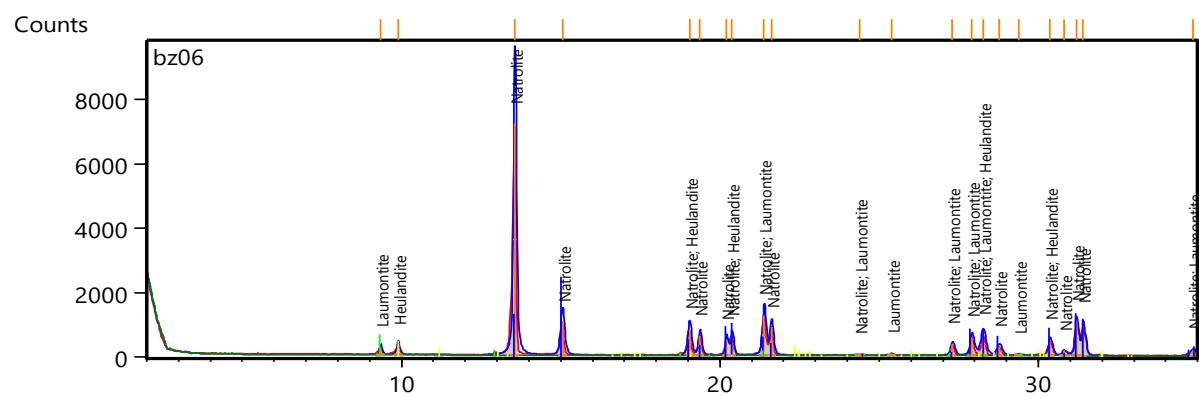
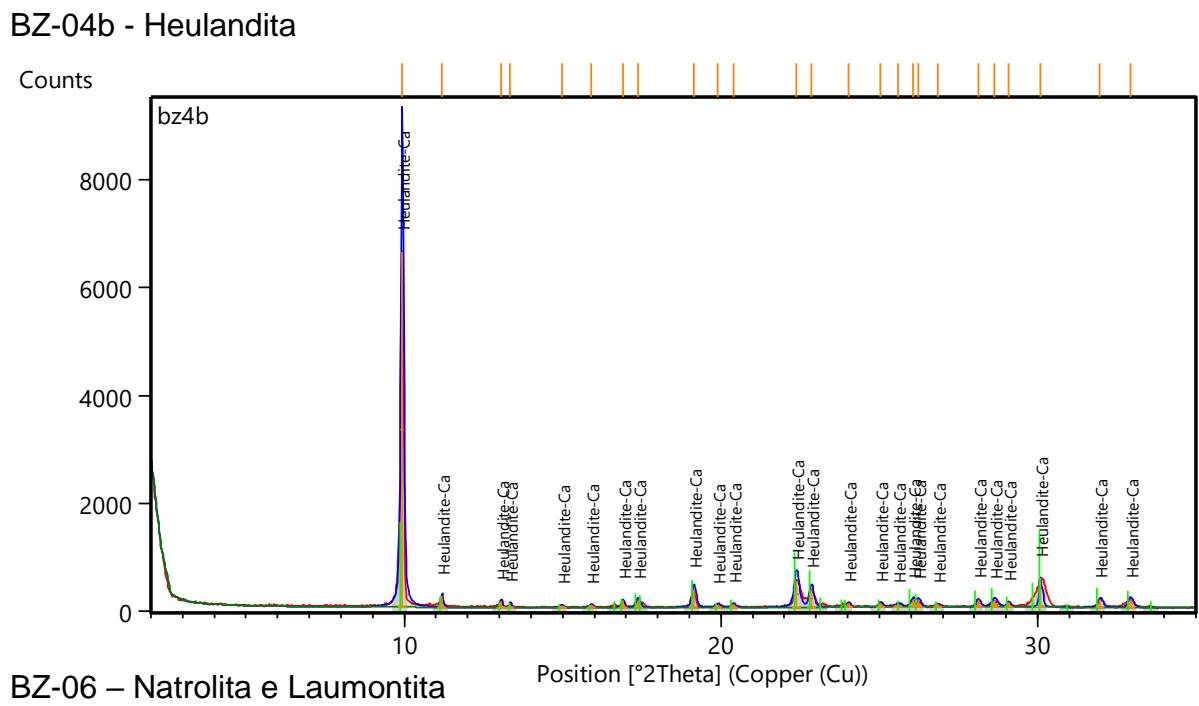


BZ-03 – Natrolita e Chabazita

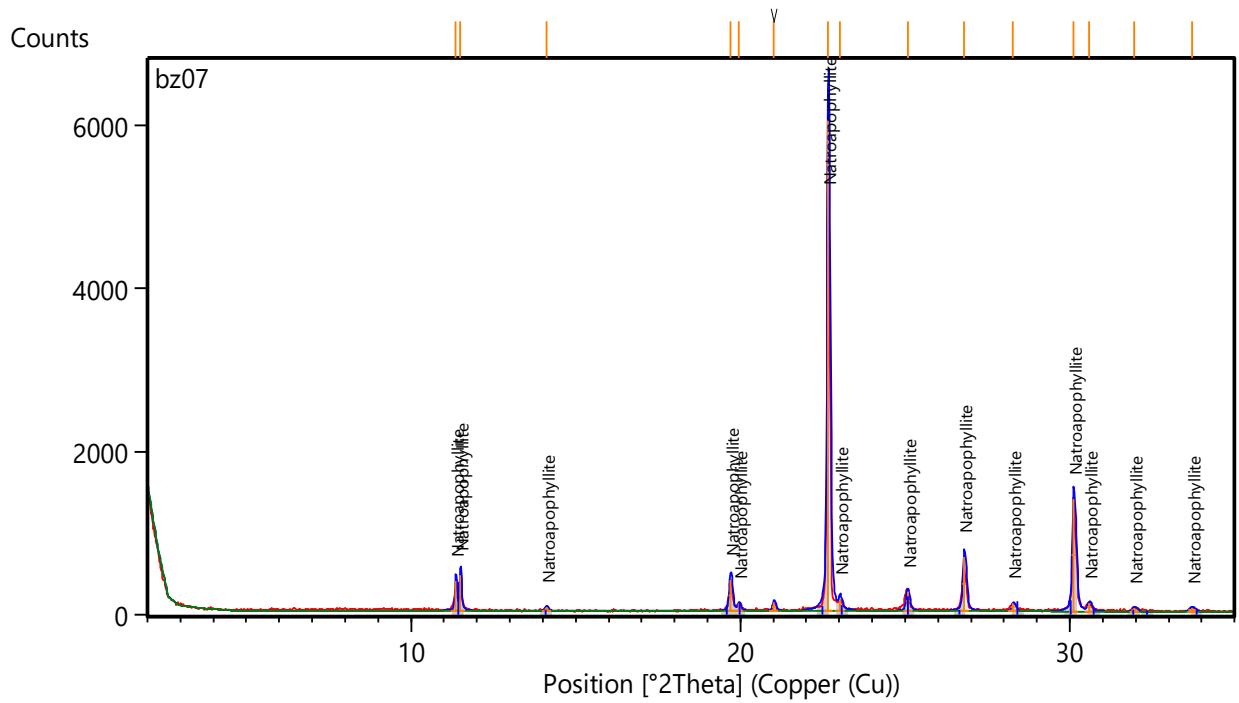


BZ-04a – Laumontite e Chabazita

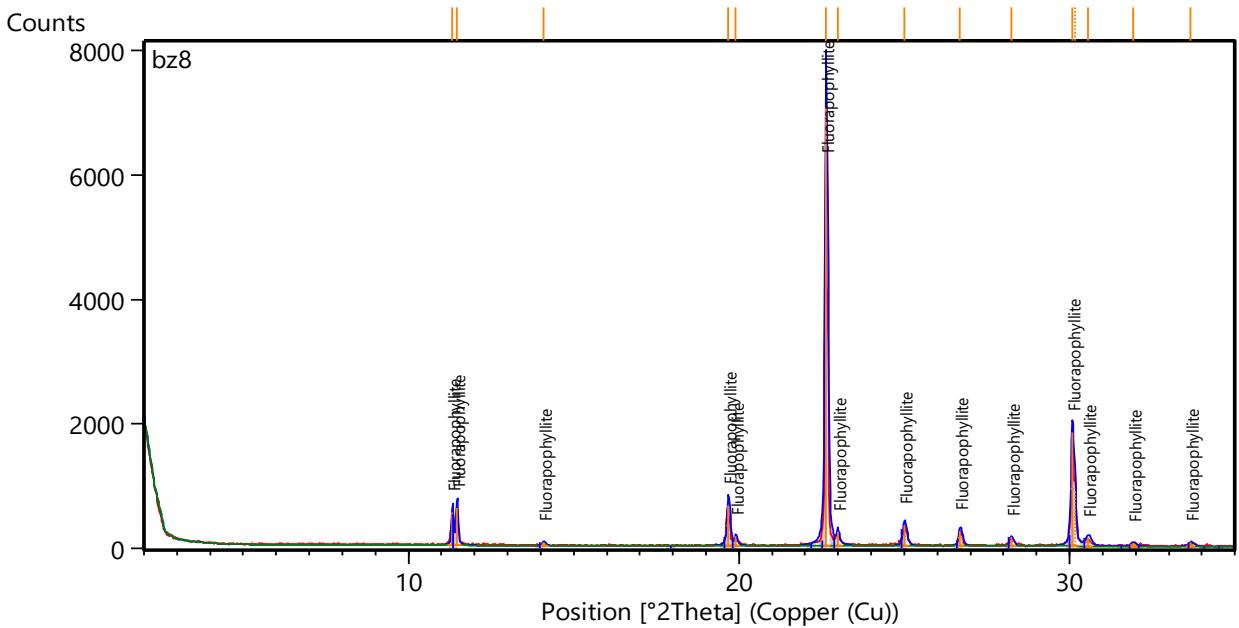




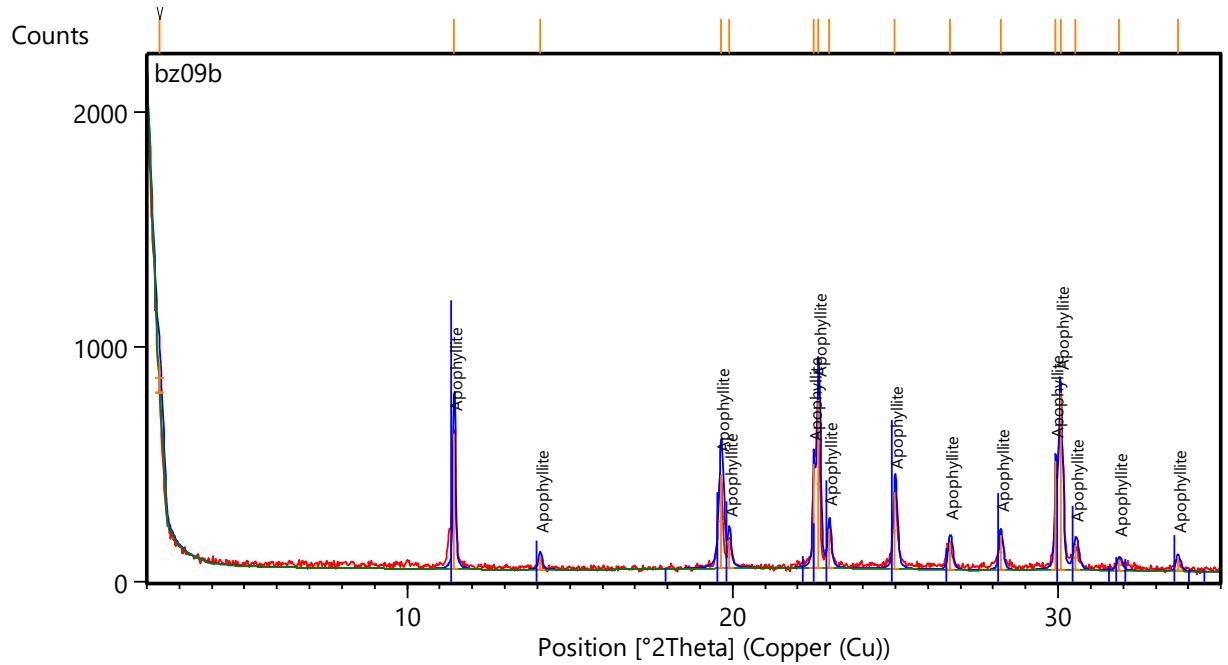
BZ-07 - Natroapofilita



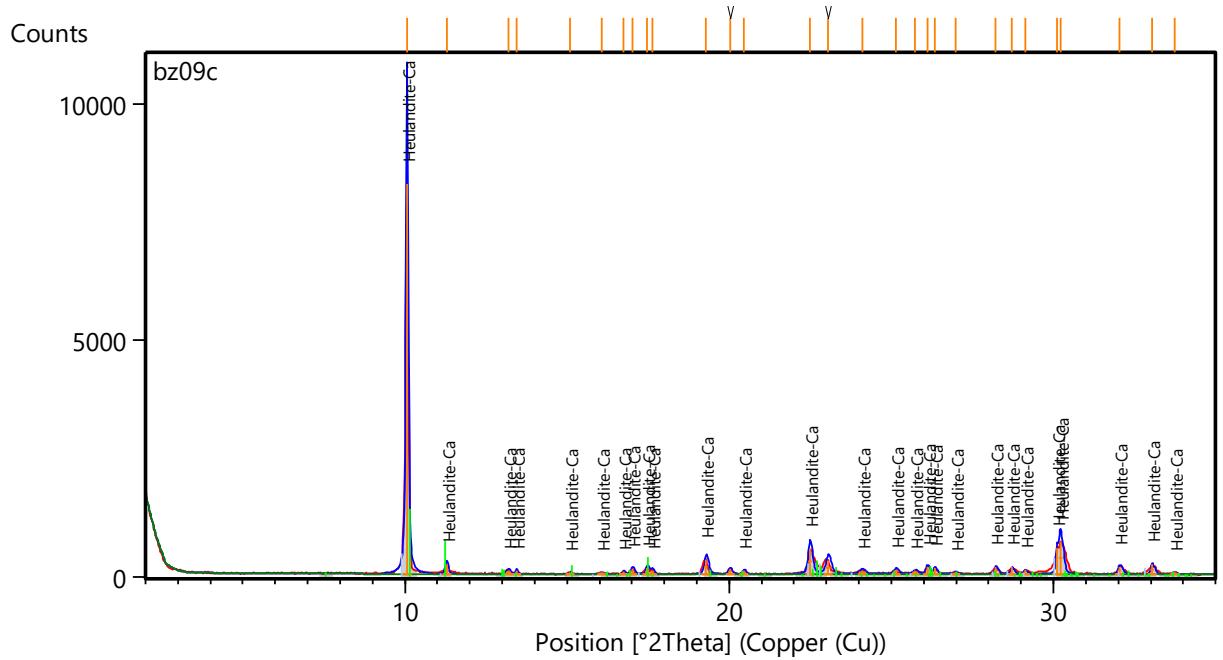
BZ-08 - Fluorapofilita



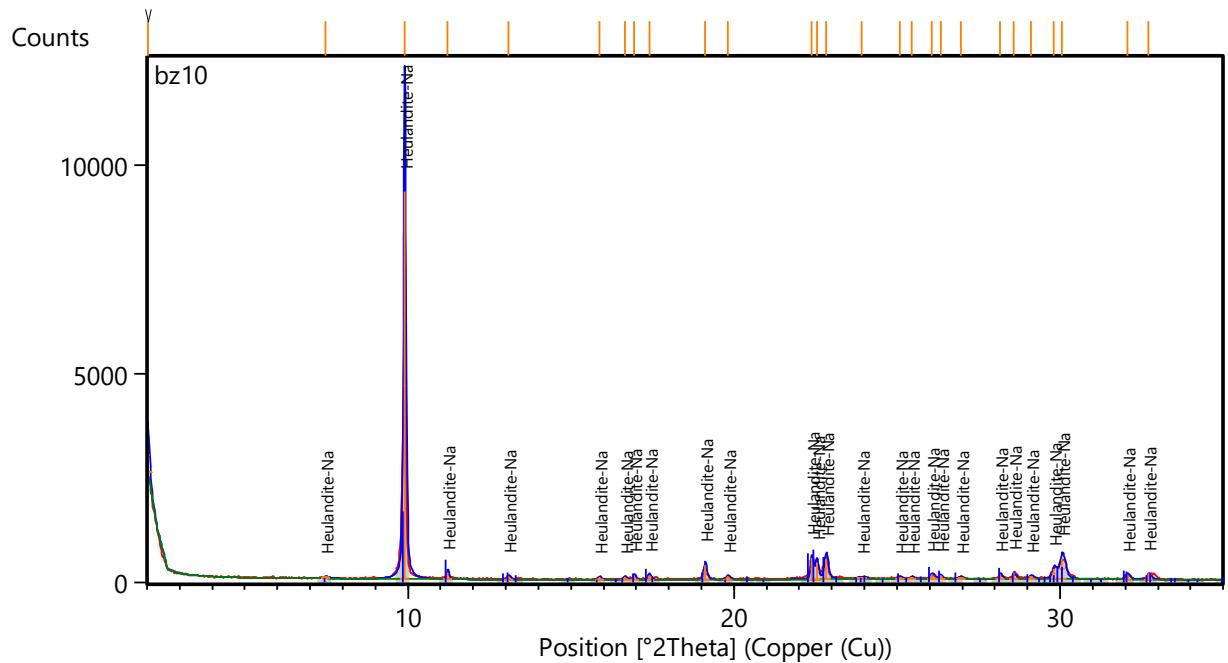
BZ-09b - Apofilita



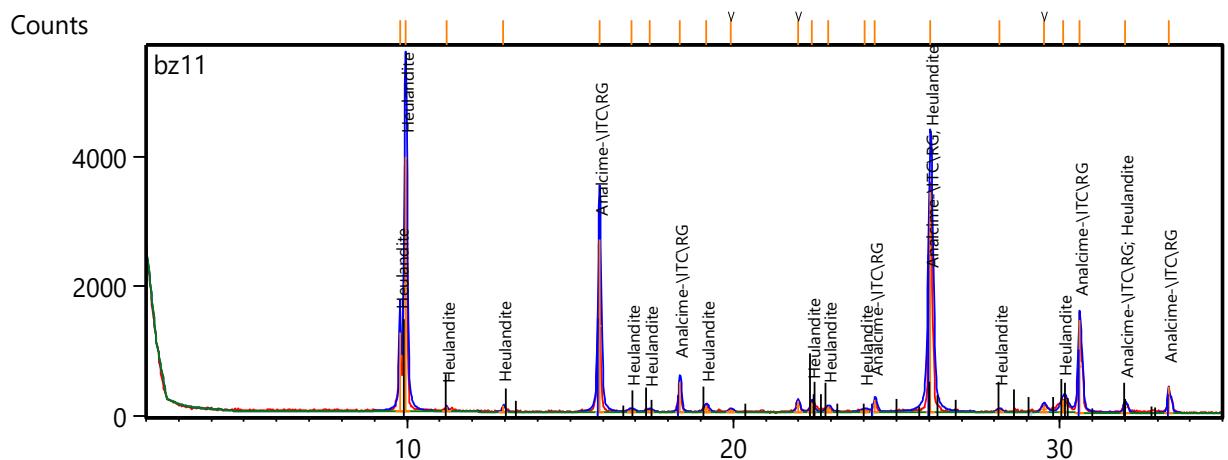
BZ-09c - Heulandita



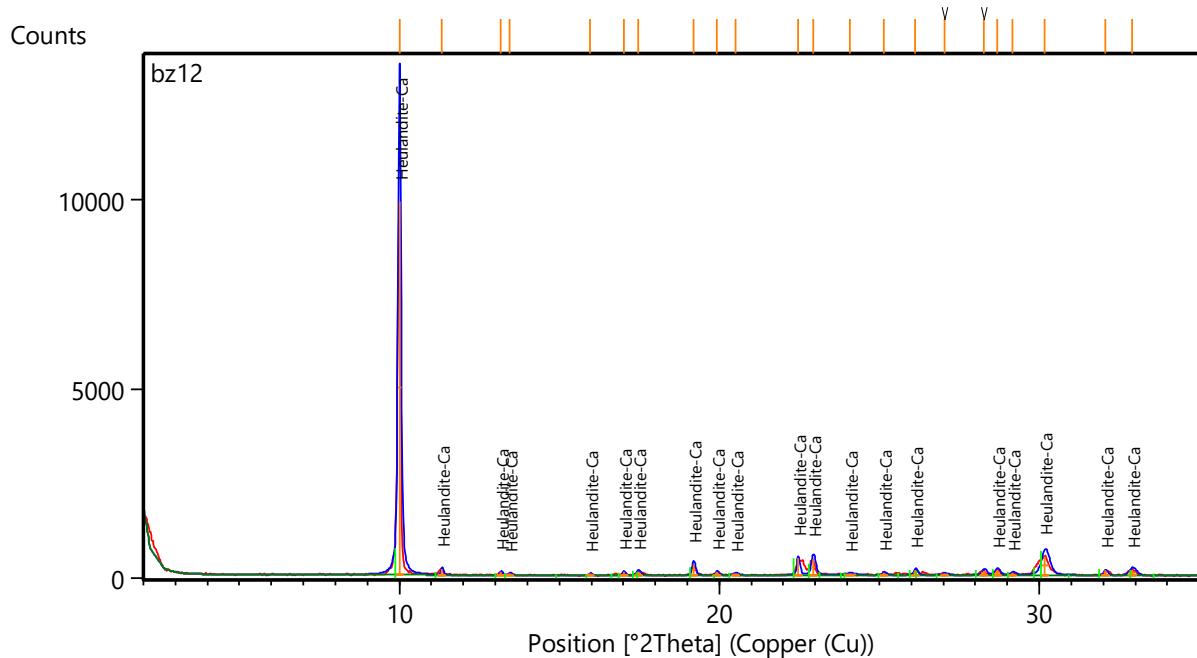
BZ-10 - Heulandita



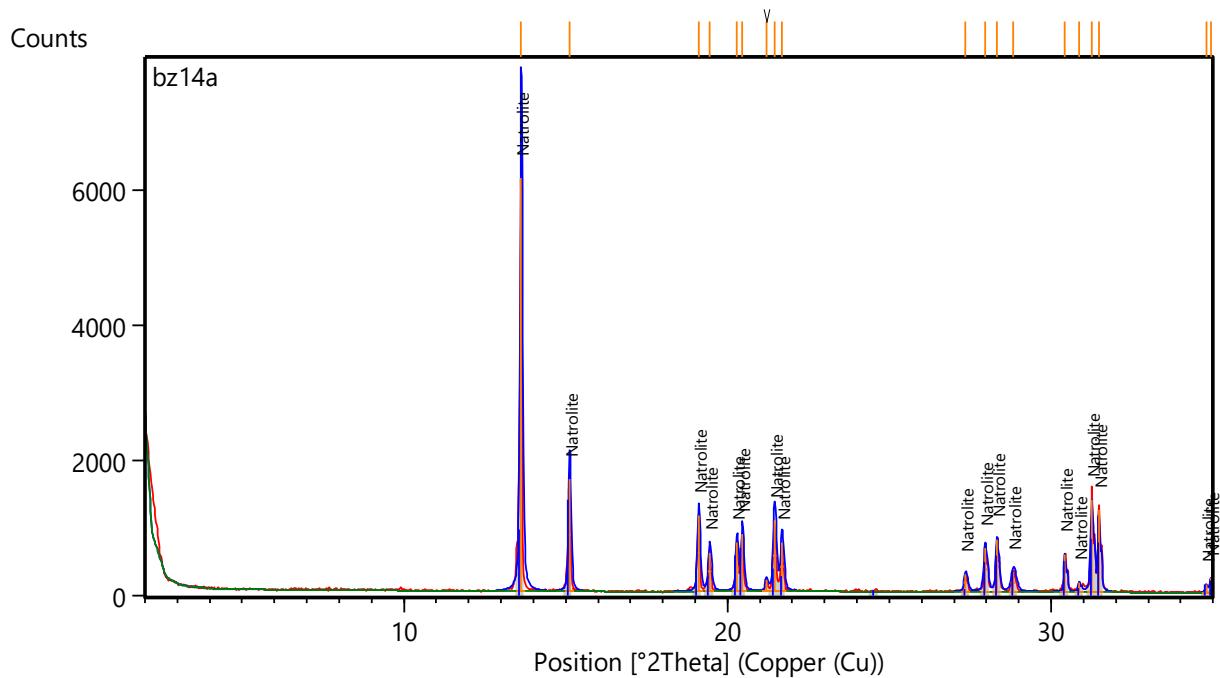
BZ-11 - Heulandita



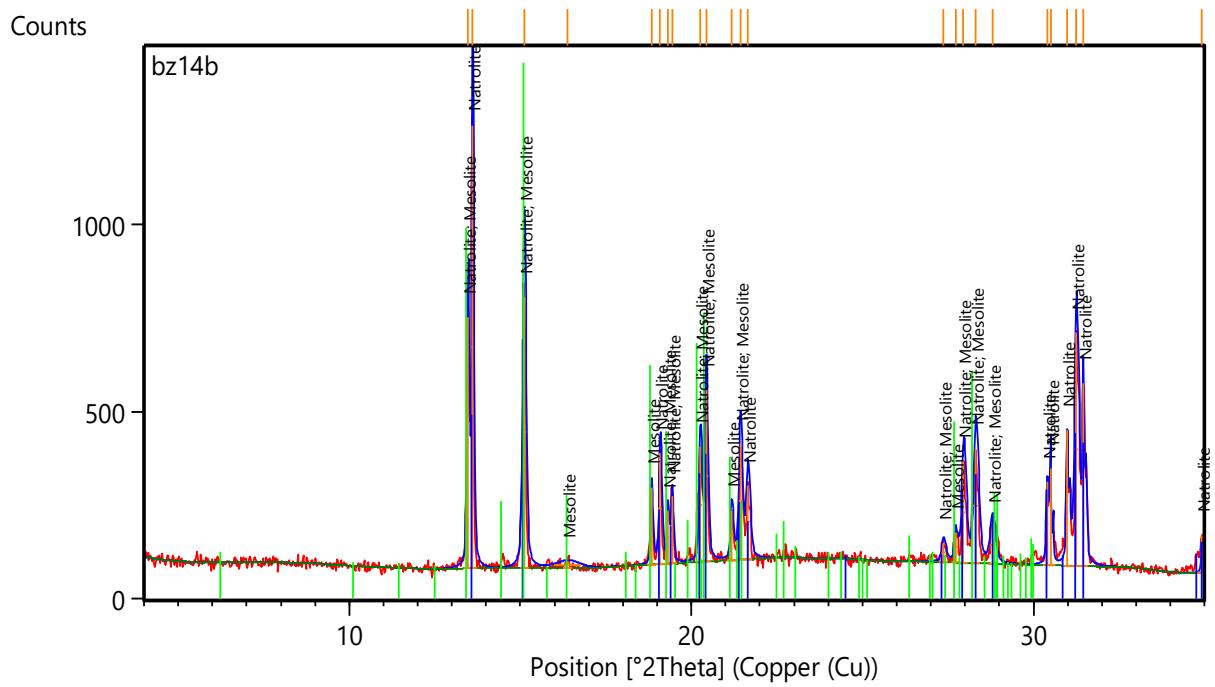
BZ-12 - Heulandita



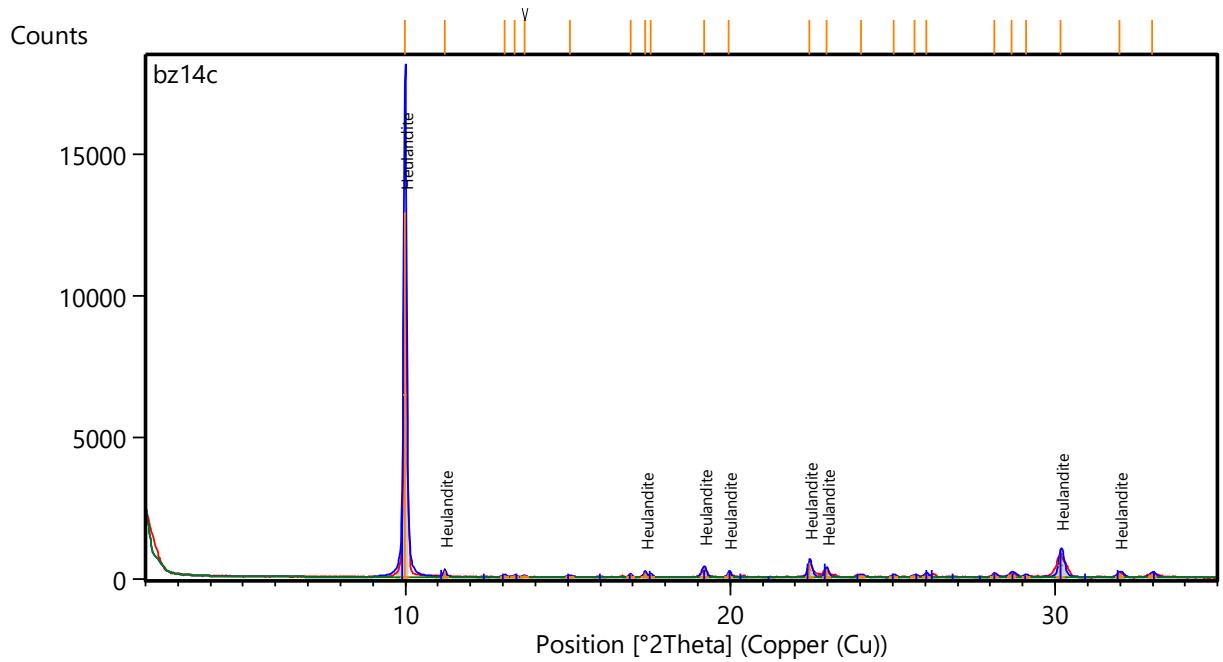
BZ-14^a - Natrolita



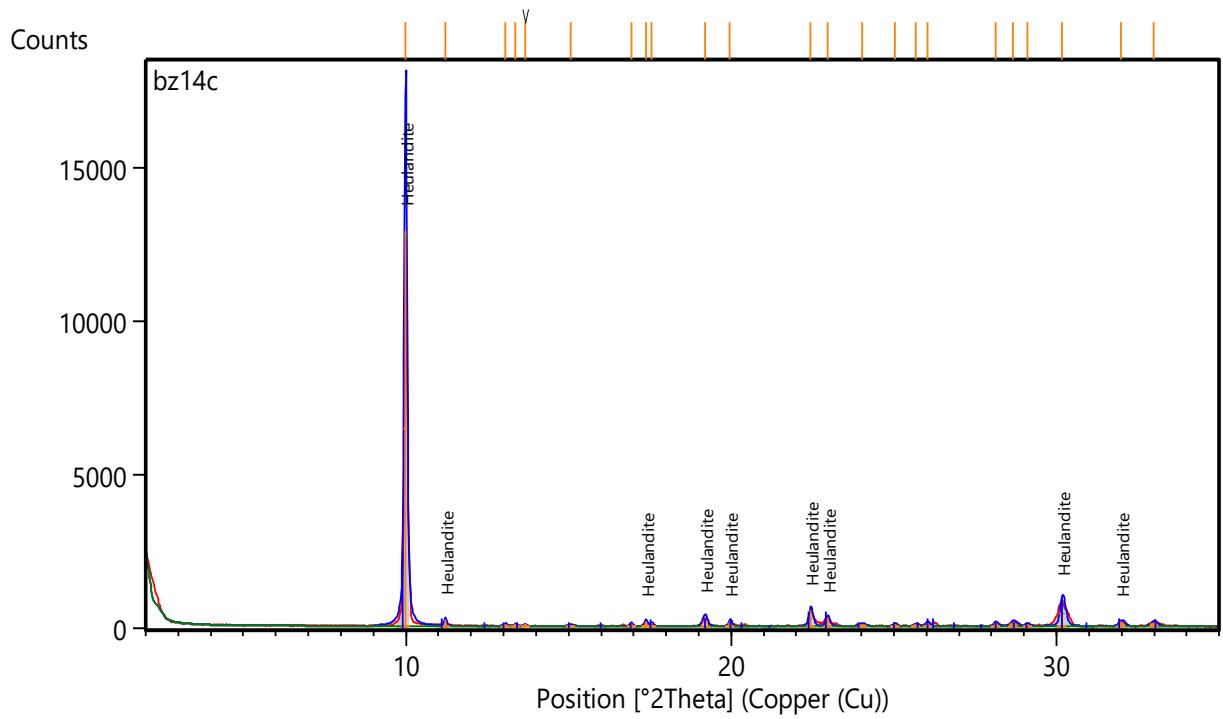
BZ-14b – Mesolita e Natrolita



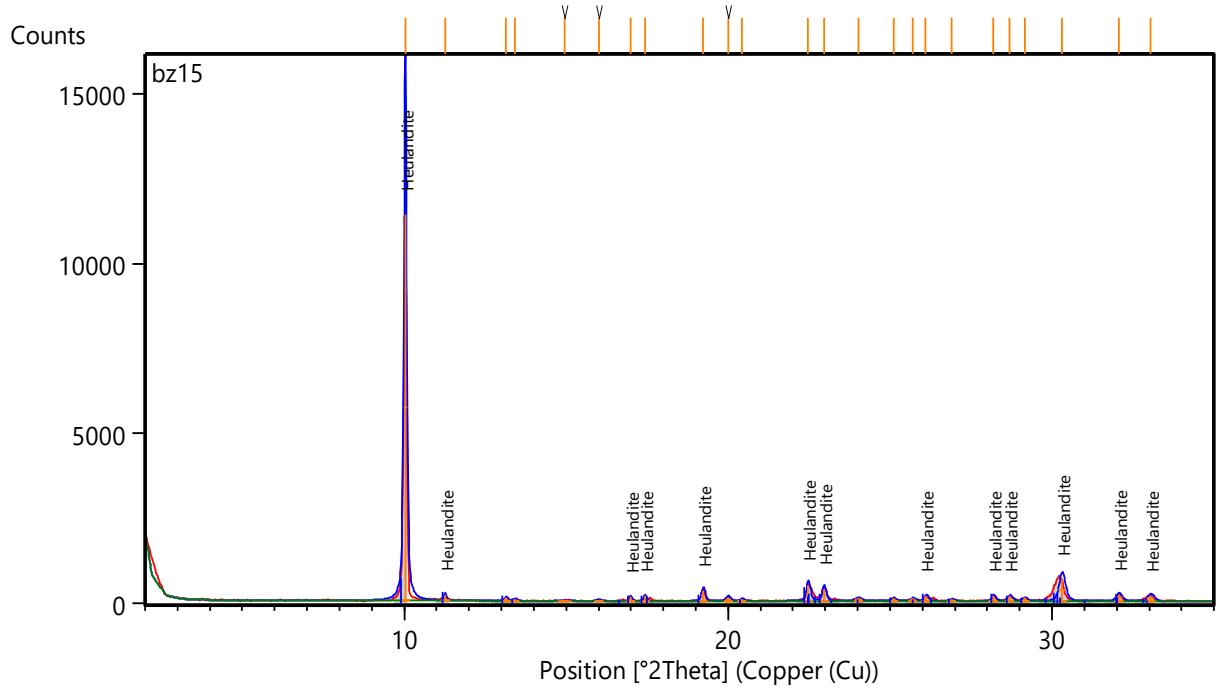
BZ-14b - Heulandita



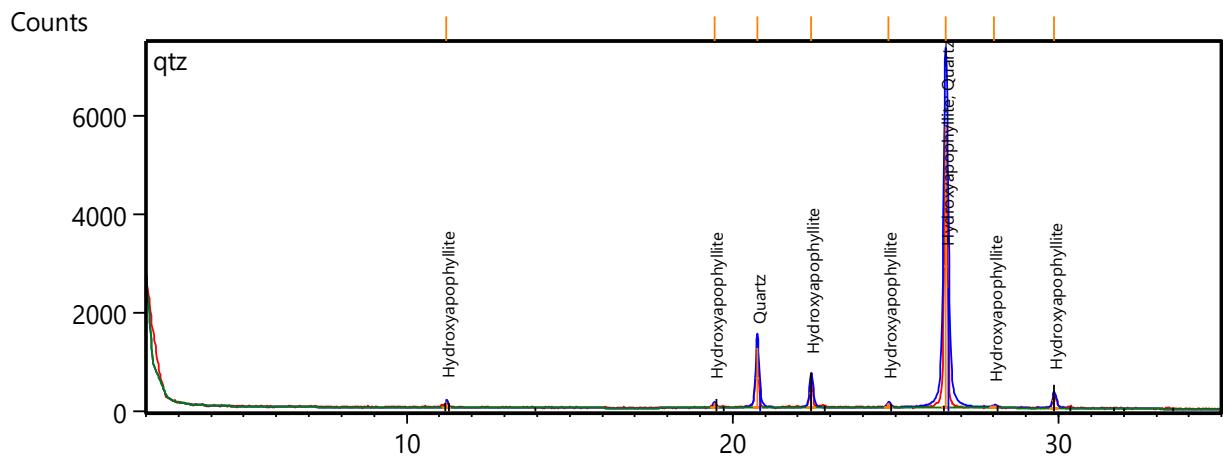
BZ-14c - Heulandita



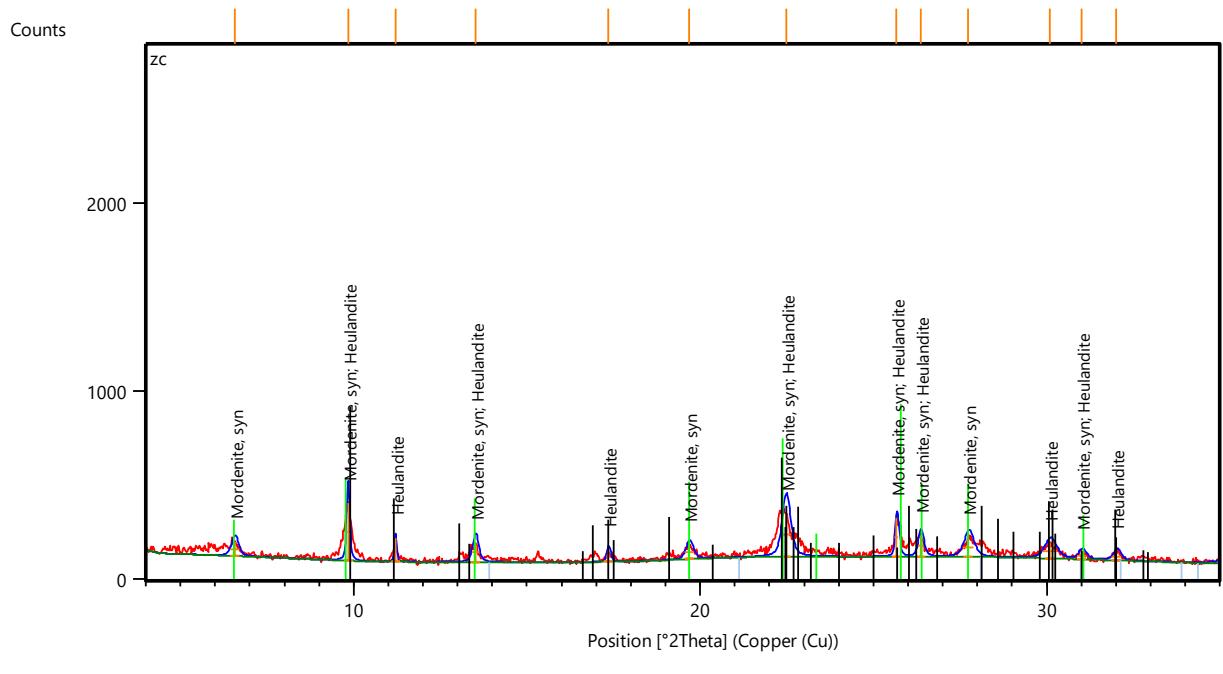
BZ-15 - Heulandita



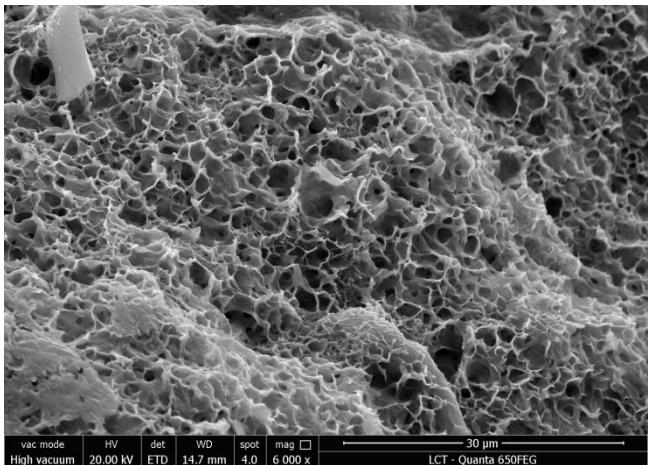
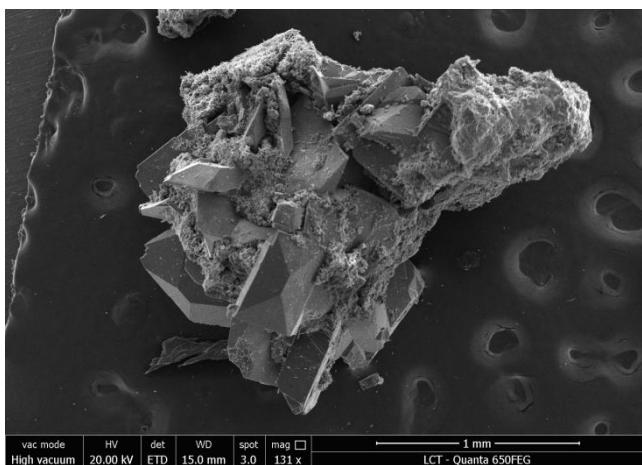
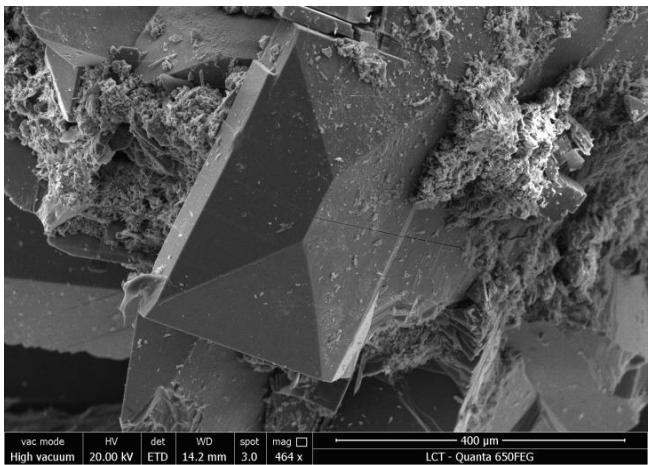
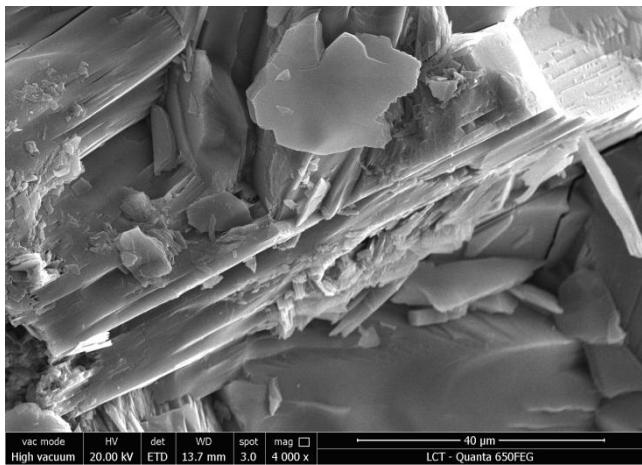
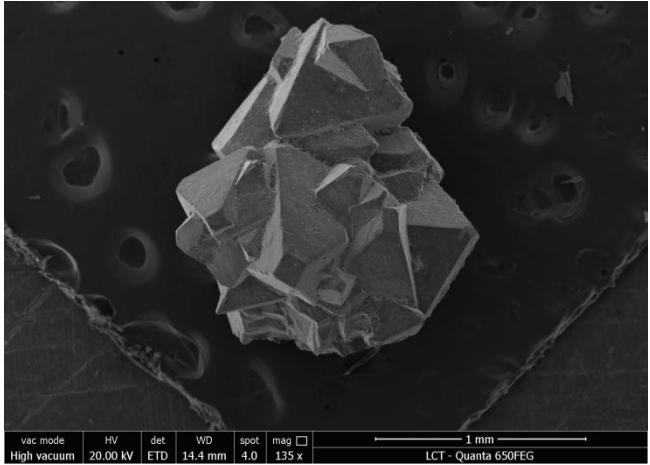
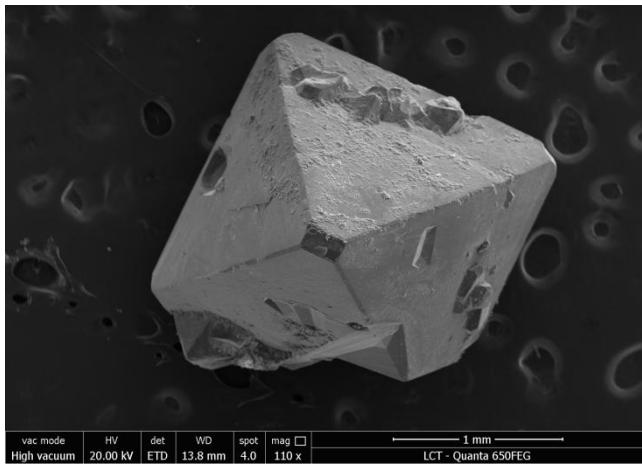
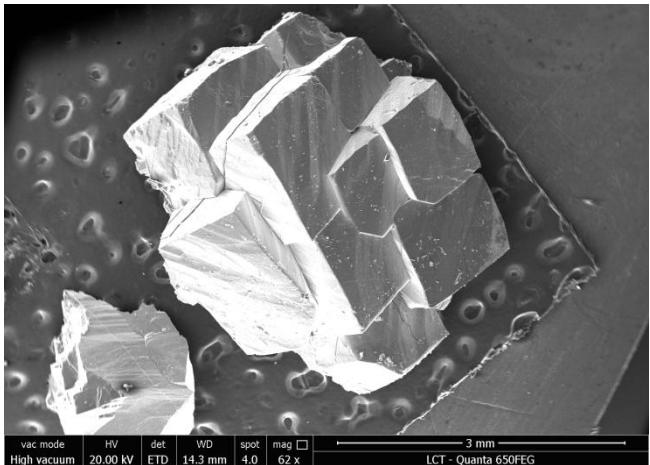
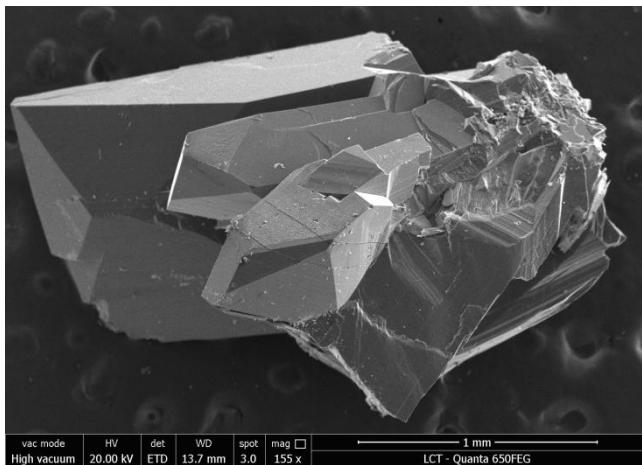
Quartzo

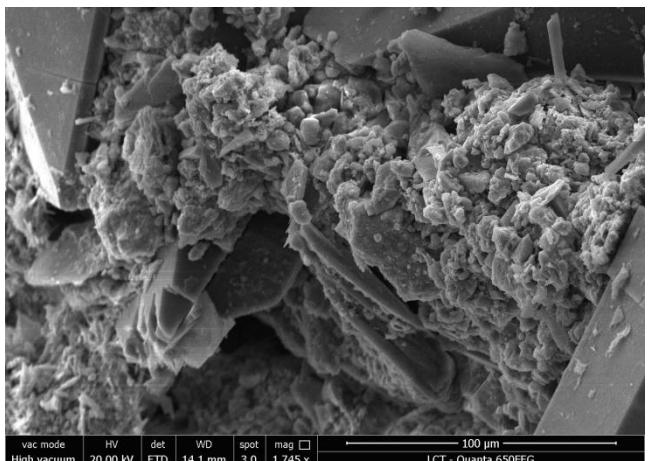


ZC – Clinoptilolita e Mordenita

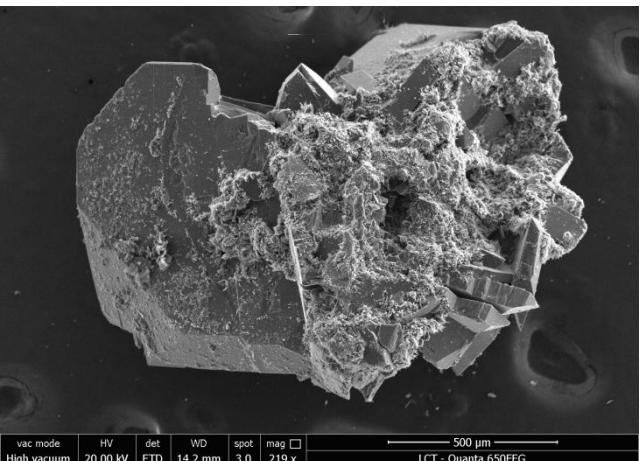


Anexos IV – MEV

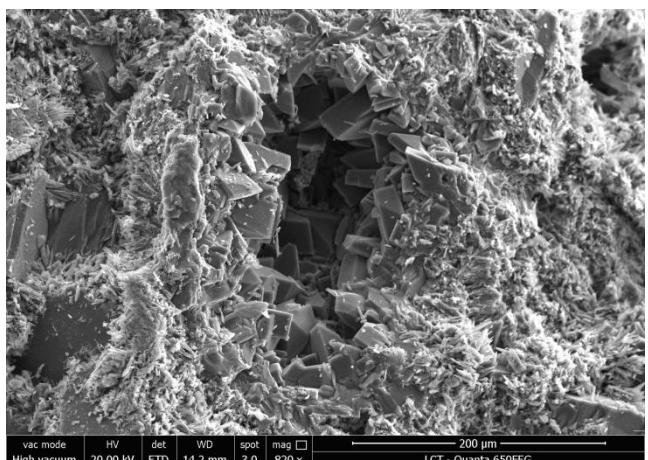




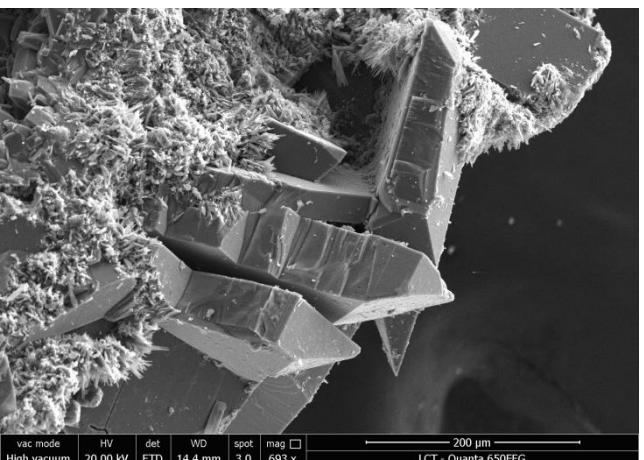
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 14.1 mm 3.0 1745 x 100 µm LCT - Quanta 650FEG



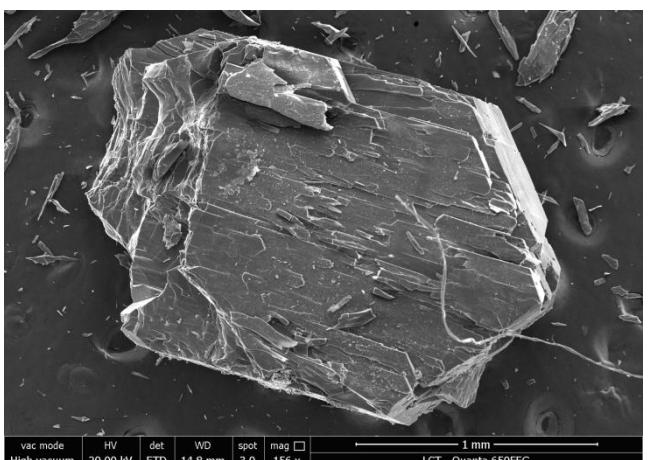
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 14.2 mm 3.0 219 x 500 µm LCT - Quanta 650FEG



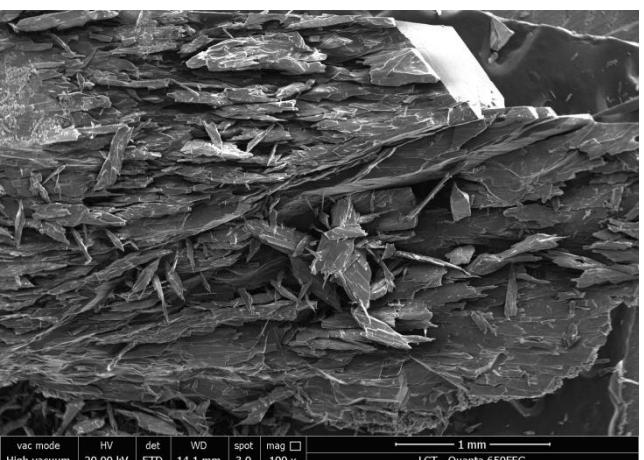
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 14.2 mm 3.0 820 x 200 µm LCT - Quanta 650FEG



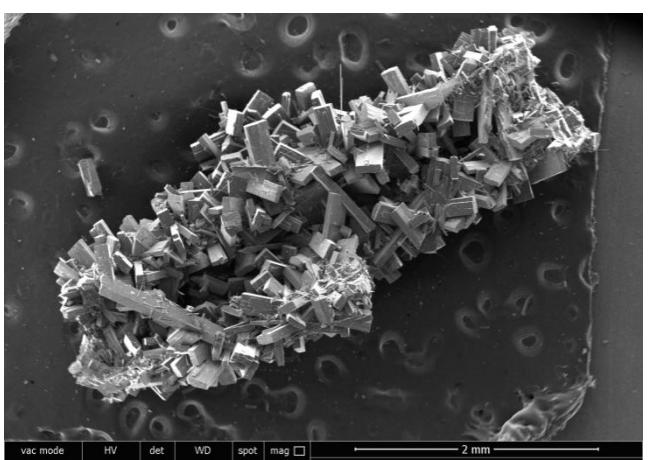
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 14.4 mm 3.0 693 x 200 µm LCT - Quanta 650FEG



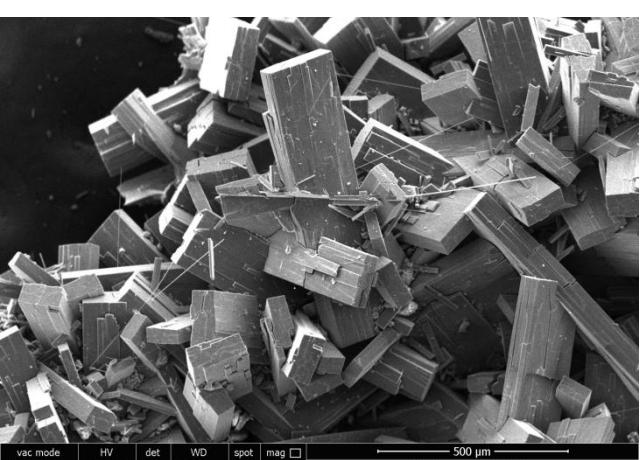
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 14.8 mm 3.0 156 x 1 mm LCT - Quanta 650FEG



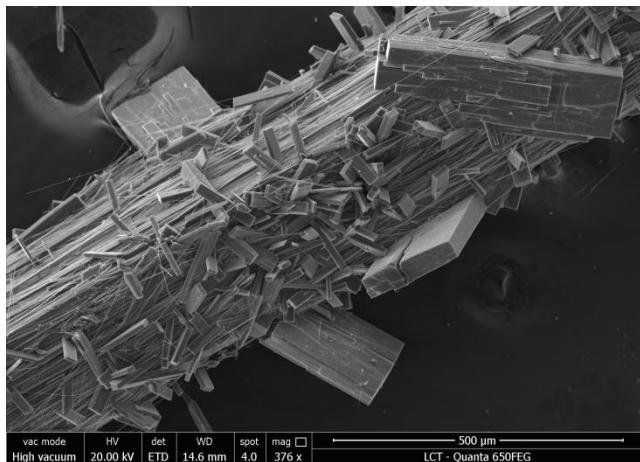
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 14.1 mm 3.0 100 x 1 mm LCT - Quanta 650FEG



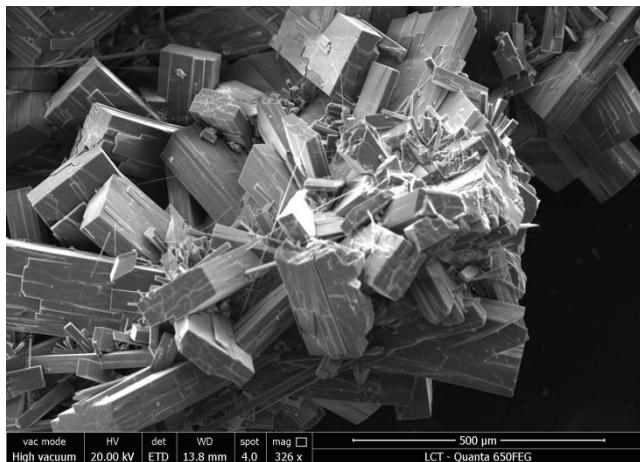
vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 13.4 mm 3.0 79 x 2 mm LCT - Quanta 650FEG



vac mode HV det WD spot mag
High vacuum 20.00 kV ETD 13.6 mm 3.0 247 x 500 µm LCT - Quanta 650FEG



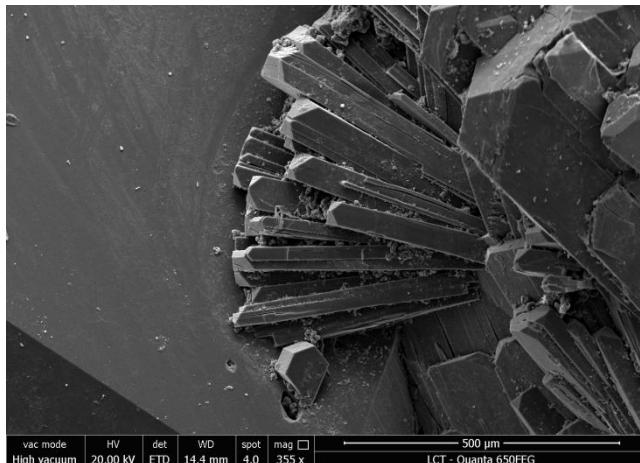
vac mode	HV	det	WD	spot	mag	500 µm
High vacuum	20.00 kV	ETD	14.6 mm	4.0	376 x	LCT - Quanta 650FEG



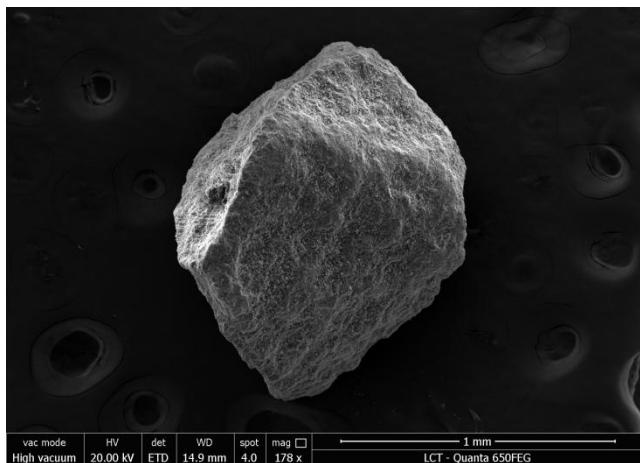
vac mode	HV	det	WD	spot	mag	500 µm
High vacuum	20.00 kV	ETD	13.8 mm	4.0	326 x	LCT - Quanta 650FEG



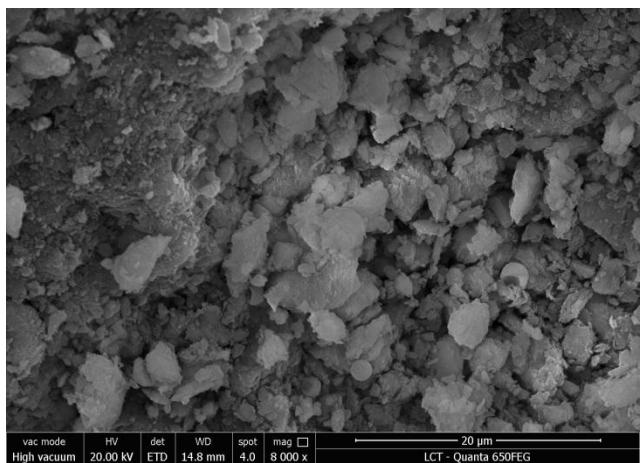
vac mode	HV	det	WD	spot	mag	1 mm
High vacuum	20.00 kV	ETD	14.1 mm	4.0	161 x	LCT - Quanta 650FEG



vac mode	HV	det	WD	spot	mag	500 µm
High vacuum	20.00 kV	ETD	14.4 mm	4.0	355 x	LCT - Quanta 650FEG



vac mode	HV	det	WD	spot	mag	1 mm
High vacuum	20.00 kV	ETD	14.9 mm	4.0	178 x	LCT - Quanta 650FEG



vac mode	HV	det	WD	spot	mag	20 µm
High vacuum	20.00 kV	ETD	14.8 mm	4.0	8 000 x	LCT - Quanta 650FEG

Anexos V – Ensaios Granulométricos

Amostra BZ

Ianny da Silva Vieira							Projeto:	TF-18/17							
GRANULOMETRIA -IPT-3852															
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra	Profundida de (m)	Argila	Silte	Areia Total	Classificação do Solo	Fração Grossa (%)								Porcentagem de Finos
			0.002 mm	0.06 mm	<2.00mm		Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa	Grãos Retidos nas Peneiras					
			(%)	(%)	(%)		0.2mm	0.6mm	<2.00mm	2.00mm	4.75mm	9,5mm	19,0mm	25,0mm	
							(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
0	BZ	TF-17/18	8,2	32,9	58,8	Areia-Silto-Argilosa	38,1	20,2	0	0	0	0,0	0,0	0	41

Amostra ZC

Ianny da Silva Vieira							Projeto:	TF-18/17							
GRANULOMETRIA -IPT-3852															
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra	Profundida de (m)	Argila	Silte	Areia Total	Classificação do Solo	Fração Grossa (%)								Porcentagem de Finos
			0.002 mm	0.06 mm	<2.00mm		Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa	Grãos Retidos nas Peneiras					
			(%)	(%)	(%)		0.2mm	0.6mm	<2.00mm	2.00mm	4.75mm	9,5mm	19,0mm	25,0mm	
							(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
0	ZC	TF-17/18	18	28	54,1	Areia - silto- argilosa	30	24	0	0	0	0,0	0,0	0	46