



FERNANDA LACERDA FIALHO

**CARACTERIZAÇÃO DAS QUALIDADES ADSORTIVAS DE SAIBRO
AMIGDALÓIDE: ADSORÇÃO DE CHUMBO**

CANOAS, 2020

FERNANDA LACERDA FIALHO

**CARACTERIZAÇÃO DAS QUALIDADES ADSORTIVAS DE SAIBRO
AMIGDALÓIDE: ADSORÇÃO DE CHUMBO**

Dissertação de Mestrado apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle - Unilasalle, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Fernanda Rabaioli da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann

CANOAS, 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F438c Fialho, Fernanda Lacerda.

Caracterização das qualidades adsorptivas de saibro amigdalóide
[manuscrito] : adsorção de chumbo / Fernanda Lacerda Fialho – 2020.
66 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) –
Universidade La Salle, Canoas, 2020.

“Orientação: Prof^a. Dra. Fernanda Rabaioli da Silva.”

“Coorientação: Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann.”

1. Impactos ambientais. 2. Caracterização. 3. Zeólita. 4. Adsorção. 5.
Tratamento de efluentes. I. Silva, Fernanda Rabaioli. II. Kautzmann,
Rubens Müller. III. Título.

CDU: 628.541

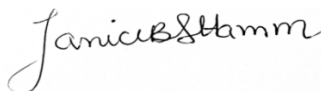
FERNANDA LACERDA FIALHO

Dissertação aprovada para obtenção do título de mestre, pelo Programa de Pós-Graduação Avaliação de Impactos Ambientais, da Universidade La Salle.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Claudete Gindri Ramos
Universidad de la Costa



Prof.^a Dr.^a Janice Botelho Souza Hamm
Universidade La Salle



Prof.^a Dr.^a Fernanda Siqueira Souza
Universidade La Salle



Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann
Coorientador



Prof.^a Dr.^a Fernanda Rabaioli da Silva
Orientadora e Presidente da Banca – Universidade La Salle

Área de concentração: Avaliação de Impactos Ambientais

Curso: Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 29 de setembro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre presente na minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann pela orientação, apoio, amizade e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Fernanda Rabaioli da Silva pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes da Universidade Unisinos pela disponibilidade e colaboração na caracterização física e mineralógica do material.

Ao Prof. Dr. José Luis Cortina da Universitat Politècnica de Catalunya pela disponibilidade e colaboração na caracterização química e mineralógica do material.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Spier da The University of Queensland pela disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Alexandre Knop da Universidade La Salle pela disponibilidade dos laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus familiares por todo carinho e dedicação.

Ao Programa de Pós Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle e todos seus funcionários.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo suporte financeiro - Código de Financiamento 001.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Com o desenvolvimento industrial, a sofisticação dos padrões de consumo e o crescimento populacional há uma crescente geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos que são potenciais problemas ambientais. Os efluentes líquidos industriais apresentam em sua composição metais potencialmente tóxicos como o arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio. Diante disso, pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de desenvolver materiais e métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento dos efluentes. Dentre esses métodos a adsorção tem se tornado cada vez mais popular, pois várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de empregar minerais adsorventes como por exemplo as zeólitas e as esmectitas no tratamento de efluentes. Em vista disso, o presente trabalho buscou caracterizar as qualidades adsorptivas de saibro amigdalóide visando seu uso no tratamento de efluentes, estudando a remoção de chumbo em solução. O material de saibro, denominado SWSZ, tem procedência de uma saibreira localizada no município de Picada Café, no estado do Rio Grande do Sul. Nesta saibreira ocorriam também amígdalas e falhas de brechas preenchidas com massas de zeólita, denominadas SWZ. As etapas deste trabalho compreenderam três momentos: i) caracterização de amostras de saibro e zeólitas (coletada na saibreira) contemplando a preparação das amostras, a ativação das amostras com ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L⁻¹ e cloreto de sódio (NaCl) 1 mol.L⁻¹, a análise granulométricas por difração a laser, a análise de superfície específica e de porosidade, as análises de composição química, por fluorescência de raios X (FRX), *loss on ignition* (LOI) e por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente (ICP OES), a caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX), e a análise térmica através da termogravimétrica (TGA); ii) ensaio de lixiviação; e iii) ensaio de adsorção de chumbo em solução aquosa. A caracterização física mostrou que a área superficial das amostras de saibro (SWSZ) é superior da amostra de zeólita (SWZ), o processo de ativação implicou em comportamentos semelhantes, havendo uma diminuição quando ativadas com cloreto de sódio (NaCl) 1 mol.L⁻¹ e aumento quando ativadas com ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L⁻¹. De acordo com a caracterização química as amostras saibro (SWSZ) e zeólita (SWZ) apresentaram níveis abaixo de detecção para os elementos tóxicos: As, Cd, Hg e Pb. O resultado da caracterização mineralógica da amostra saibro (SWSZ) indicou a presença de albita, hematita, escolecita, estilbita, laumontita e nontronita. A amostra de zeólita (SWZ) mostrou a predominância de laumontita. No ensaio de

lixiviação da amostra de saibro (SWSZ) foi detectado a presença do elemento tóxico Pb. O ensaio de adsorção de chumbo utilizou a amostra de saibro (SWSZ) e apresentou uma capacidade de remoção de 99,97% para solução contendo 198,07 mg.L⁻¹ de Pb. Esse resultado indica a potencialidade de utilização deste material mineral adsorvente contendo zeólitas e esmectitas na remoção de metais pesados como o chumbo em processos de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Caracterização. Zeólita. Adsorção. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

With industrial development, the sophistication of consumption patterns and population growth, there is an increasing generation of solid waste and liquid effluents that are potential environmental problems. Industrial liquid effluents contain potentially toxic metals in their composition, such as arsenic, cadmium, lead and mercury. Therefore, research has been developed in order to develop alternative materials and methods of low cost and more efficient in the treatment of effluents. Among these methods, adsorption has become increasingly popular, as several studies have been developed with the objective of using adsorbent minerals such as zeolites and smectites in the treatment of effluents. In view of this, the present work sought to characterize the adsorptive qualities of amygdaloid clay aiming its use in the treatment of effluents, studying the removal of lead in solution. The gravel material, called SWSZ, comes from a gravel pit located in the municipality of Picada Café, in the state of Rio Grande do Sul. In this gravel there were also tonsils and loopholes filled with zeolite masses, called SWZ. The stages of this work comprised three moments: i) characterization of gravel and zeolite samples (collected in the gravel pit) including sample preparation, activation of samples with 1 mol.L⁻¹ hydrochloric acid (HCl) and sodium chloride (NaCl) 1 mol.L⁻¹, particle size analysis by laser diffraction, specific surface and porosity analysis, chemical composition analysis, X-ray fluorescence (FRX), loss on ignition (LOI) and by spectrometry of optical emission by plasma inductively (ICP OES), mineralogical characterization by X-ray diffraction (DRX), and thermal analysis using thermogravimetric (TGA); ii) leaching test; and iii) lead adsorption test in aqueous solution. The physical characterization showed that the surface area of the clay samples (SWSZ) is higher than that of the zeolite sample (SWZ), the activation process implied similar behaviors, with a decrease when activated with 1 mol.L⁻¹ sodium chloride (NaCl) and increase when activated with hydrochloric acid (HCl) 1 mol.L⁻¹. According to the chemical characterization, the clay (SWSZ) and zeolite (SWZ) samples showed levels below detection for the toxic elements: As, Cd, Hg and Pb. The result of the mineralogical characterization of the clay sample (SWSZ) indicated the presence of albite, hematite, scolecite, stilbite, laumontite and nontronite. The zeolite sample (SWZ) showed a predominance of laumontite. In the clay sample leaching test (SWSZ) the presence of the toxic element Pb was detected. The lead adsorption test used the clay sample (SWSZ) and showed a 99.97% removal capacity for a solution containing 198, 07

mg.L⁻¹ of Pb. This result indicates the potential use of this adsorbent mineral material containing zeolites and smectites in the removal of heavy metals such as lead in wastewater treatment processes.

Keywords: Characterization. Zeolite. Adsorption. Effluent treatment.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivo Geral	12
1.2	Objetivos Específicos.....	12
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Zeólita	13
2.1.1	<i>Estrutura e Propriedades</i>	<i>13</i>
2.1.2	<i>Ocorrências de Zeólitas Naturais</i>	<i>18</i>
2.1.3	<i>Aplicações das Zeólitas</i>	<i>20</i>
2.2	Esmectita	21
2.3	Legislação Ambiental.....	22
2.4	Metais Pesados	23
2.5	Chumbo	24
2.6	Tratamento de Efluentes.....	25
2.7	Processo de Adsorção	25
2.8	Utilização das Zeólitas e Esmectitas no Tratamento de Efluentes.....	26
3.	METODOLOGIA	29
3.1	Amostragem e Preparação da Amostra	30
3.1.1	<i>Preparação Amostra de Saibro SWSZ</i>	<i>32</i>
3.1.2	<i>Preparação Amostra de Zeólita SWZ.....</i>	<i>33</i>
3.1.3	<i>Ativação de Amostras.....</i>	<i>33</i>
3.2	Caracterização Física	34
3.3	Caracterização Química	34
3.4	Caracterização Mineralógica	35
3.5	Ensaio de Lixiviação.....	35
3.6	Ensaio do Uso de Saibro para Adsorção de Chumbo em Solução Aquosa	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Caracterização Física	41
4.2	Caracterização Química	44
4.4	Caracterização Mineralógica	47
4.5	Ensaio de Lixiviação.....	52

4.6	Ensaio de Adsorção de Chumbo em Solução Aquosa.....	53
5.	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas e os argilominerais do grupo da esmectita têm sido matéria-prima para utilização nos processos industriais com aplicações na agricultura, agropecuária, construção civil, no tratamento de água e efluentes, sendo sua caracterização importante para direcionar as possíveis aplicações destes minerais. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados pertencentes à família dos tectossilicatos e as esmectitas são argilominerais pertencentes à família dos filossilicatos.

Ao longo dos anos os argilominerais e as zeólitas têm sido aplicadas em pesquisas relacionadas ao tratamento de efluentes. Com o desenvolvimento industrial, a sofisticação dos padrões de consumo e o crescimento populacional há uma crescente geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos que são potenciais problemas ambientais.

Os efluentes líquidos industriais apresentam em sua composição metais potencialmente tóxicos como o arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio. Diante disso, há uma crescente exigência dos órgãos públicos em uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa (SAQUETO et al., 2007), a qual têm estimulado pesquisas que visem o desenvolvimento de materiais e métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de efluentes líquidos (SANTOS, 2015) como, por exemplo, a ultrafiltração, a ozonização, a eletrodialise, a osmose reversa e a adsorção (DEZOTTI et al., 2008) visando a diminuição do impacto ambiental.

Dentre esses métodos a adsorção tem se tornado a técnica mais popular, pois várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de empregar minerais adsorventes como por exemplo as zeólitas e os argilominerais do grupo das esmectitas no tratamento de efluentes devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade (SAQUETO et al., 2007; ZADINELO, 2014) decorrente das suas propriedades adsorptivas atribuídas à sua área de superfície elevada, a capacidade de troca catiônica e a alta porosidade (COGO, 2011).

Estes tipos de materiais são encontrados no Brasil na Formação Corda na Bacia do Parnaíba (MA/TO), Formação de Adamantina na Bacia do Paraná (SP) e Formação Botucatu na Bacia do Paraná (MS), além de outras nas formações Uberaba, Macau, Potiguar (REZENDE e ANGÉLICA, 1997). No Rio Grande do Sul, segundo Bergmann et al. (2013), as reservas se distribuem em quatro Blocos: o Bloco do Litoral Norte, Bloco da Região Metropolitana, Bloco Central e Bloco da Formação Serra Geral Fáceis Alegrete. Os minerais

encontrados no Bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre compreendem os horizontes de rochas da Formação Serra Geral contendo zeólitas e argilominerais preenchendo amígdalas e espaços estruturais.

1.1 Objetivo Geral

Caracterizar as qualidades adsorptivas de saibro amigdalóide visando seu uso no tratamento de efluentes, estudando a remoção de chumbo em solução.

1.2 Objetivos Específicos

- a) caracterizar as propriedades físicas, químicas e mineralógicas de amostras de saibro amigdalóide e zeólita para escolher o material mineral a ser utilizado no ensaio de remoção de chumbo em solução;
- b) avaliar a liberação de elementos químicos da amostra de saibro amigdalóide através de teste de lixiviação em água deionizada;
- c) avaliar a eficiência da remoção de chumbo em solução aquosa sintética utilizando a amostra de saibro amigdalóide como adsorvente.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Zeólita

Zeólita é um termo de origem grega “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra) que significa “pedras que fervem” introduzidas em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Fredrick Cronstedt para designar certos grupos minerais naturais devido a sua característica de eliminação de vapor de água dentro dos poros dos materiais (TSCHERNICH, 1992; COOMBS et al., 1997; TAFFAREL, 2010; LIMA, 2018).

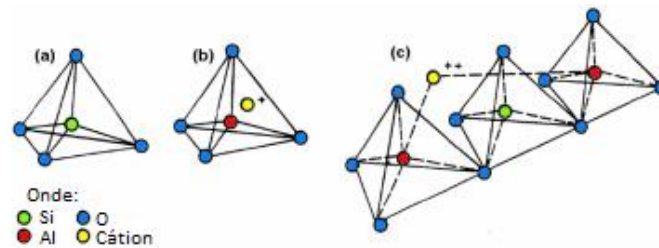
Atualmente este termo engloba aproximadamente 176 espécies sintéticas e cerca de 64 espécies de zeólitas naturais (VALDUGA, 2019). As zeólitas sintéticas possuem alto grau de pureza e são amplamente utilizadas como catalisadores, dessecantes e purificadores de gases e líquidos (JEWUR, 1985). Já as zeólitas naturais, possuem menor pureza e uma variedade de composições química sendo utilizadas na agricultura, no tratamento de água e no tratamento de efluentes industriais, no tratamento de licores radioativos, na purificação e separação industrial de gases, em controles de odor e na nutrição animal (VACLAVIK, 2010).

2.1.1 Estrutura e Propriedades

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados pertencentes à família dos tectossilicatos que possuem estruturalmente um arranjo tridimensional por tetraedros de constituição TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos entre si através dos átomos de oxigênio (LUZ, 1995; LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Nas zeólitas mais comuns, o T na fórmula TO_4 é relacionado ao Si ou Al, em diferentes proporções (VACLAVIK, 2010). A estrutura das zeólitas apresentam cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes cátions alcalinos e alcalinos terrosos de compensação intersticiais ou trocáveis de carga como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e H_2O (HORN, 2015; DALMORA, 2017). Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, a qual permitem que estes materiais tenham uma superfície interna maior comparada à externa. A transferência de matéria nos espaços intracristalinos das zeólitas é limitada pelo diâmetro dos poros existentes na estrutura (GIANNETO et al., 1990; SOARES, 2010; CARDOSO, 2012; HORN, 2015).

A estrutura do tetraedro, ilustrada na Figura 1, organiza-se na forma de polímeros metálicos onde os tetraedros são ligados através do compartilhamento de um ou mais oxigênios da estrutura tetragonal. A Figura 1(c) mostra tetraedros de Si e Al que compartilham oxigênios na formação de uma rede polimérica, que apresenta uma superfície com carga negativa, apta a adsorver cátions. Devido à menor valência do Al (+3) em comparação com o Si (+4) a presença de tetraedros de Al, potencializa o caráter negativo dos espaços intracristalinos das zeólitas. Assim, para cada átomo de Al a zeólita pode receber um cátion para compensar a carga negativa do tetraedro de Al. Este cátion, estando fora da rede cristalina, é facilmente trocado por outros cátions em solução (LUZ, 1995; VACLAVIK, 2010; STOLL, 2013).

Figura 1 – Unidades básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si. (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Si e o Al em uma cadeia múltipla de tetraedro



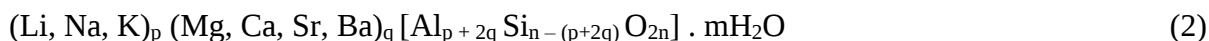
Fonte: Luz (1995).

A fórmula estrutural das zeólitas que descreve a célula unitária e sua composição química é exemplificada na Equação 1:

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot m(H_2O) \quad (1)$$

Onde M é o cátion intercambiável, n é a valência do cátion, m é o número de moléculas de água contidas na célula unitária e x+y são os números de tetraedros por célula unitária (GIANNETO, et al., 1990; KESRAOUI-OUKI et al., 1994; LACERDA, 2015; LIMA, 2018).

A fórmula empírica que representa todas as espécies do grupo pode ser representada na Equação 2:



Onde p representa o número de elementos alcalinos, q é o número de elementos alcalinos terrosos, n é a metade do átomo de oxigênio e m é o número de moléculas de água (JHA e SINGH, 2016; AMIRI, 2019).

Segundo Breck (1973), Clifton (1987), Figueiredo e Ribeiro (1987), Jiexiang e Suren (1993), Luz (1995), as principais propriedades da estrutura das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratadas; estabilidade da estrutura cristalina; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; propriedades catalíticas com formas de H^+ trocáveis; adsorção seletiva de gases e vapores. Na Tabela 1 são descritas as principais características das zeólitas que estão relacionadas com a sua estrutura e composição química.

Tabela 1 – Características gerais das zeólitas

Propriedades	Unidade	Valor
Área superfície interna	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	500 a 1000
Capacidade de adsorção	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	< 0,35
Capacidade de troca catiônica	$\text{meq}\cdot 100\cdot\text{g}^{-1}$	0 a 650
Densidade	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,9 a 2,8
Diâmetro da cavidade	Å	6 a 12
Diâmetro dos poros	Å	2 a 12
Estabilidade térmica	°C	de 200 a mais de 1.000
Índice de refração	-	1,48 a 1,52

Fonte: Adaptado Breck (1973); Jewur (1985); Giannetto (1990); Cedillo (2004); Sousa (2010); Pereira (2013).

Nota 1: O dado de área superfície interna foi consultado em Sousa (2010); Pereira (2013).

Nota 2: O dado de capacidade de adsorção foi consultado em Giannetto (1990); Cedillo (2004); Pereira (2013).

Nota 3: O dado de capacidade de troca catiônica foi consultado em Sousa (2010); Pereira (2013).

Nota 4: O dado de densidade foi consultado em Breck (1973).

Nota 5: O dado de diâmetro de cavidade foi consultado em Breck (1973); Giannetto (1990); Cedillo (2004); Sousa (2010); Pereira (2013).

Nota 6: O dado de diâmetro de poros foi consultado em Breck (1973); Giannetto (1990); Cedillo (2004); Sousa (2010); Pereira (2013).

Nota 7: O dado de estabilidade térmica foi consultado em Breck (1973); Giannetto (1990); Cedillo (2004); Sousa (2010); Pereira (2013).

Nota 8: O dado de índice de refração foi consultado em Jewur (1985).

As zeólitas podem ser classificados de acordo com a razão Silício/Alumínio como: rica em alumínio, intermediária e rica em silício conforme pode ser observada na Tabela 2. Quanto menor a razão Si/Al, maior será a capacidade de troca catiônica e vice-versa (TAFFAREL, 2010; LACERDA, 2015; VALDUGA, 2019).

Tabela 2 – Classificação da zeólita em relação ao Si/Al

Tipo de Zeólita	Relação Si/Al
Ricas em Alumínio	$1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$
Intermediárias	$2 < \text{Si/Al} < 10$
Ricas em Silício	$\text{Si/Al} \rightarrow \infty$

Fonte: Pereira (2013).

As zeólitas também são classificados quanto a sua razão Sílica/Alumina como: baixa sílica, sílica intermediária e alta sílica conforme pode ser observada na Tabela 3. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influencia na seletividade da superfície desses materiais, bem como na capacidade de troca iônica. Quanto menor a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maior será a capacidade de adsorção (PEREGO et al., 2013; SANTOS, 2014).

Tabela 3 – Classificação da zeólita em relação ao $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tipo de Zeólita	Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Baixa Sílica	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$
Sílica Intermediária	$4 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 20$
Alta Sílica	$20 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 200$

Fonte: Perego et al. (2013); Santos (2014).

Existem várias metodologias para a classificação de zeólitas. Uma delas é definida em unidades fundamentais de construção secundárias (*Secondary Building Units*, SBU). As SUB correspondem a estruturas geradas pelas ligações das unidades primárias como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais. São classificadas segundo Breck (1973) conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Grupos estruturais das zeólitas

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Chabazita, faujasita
5	Complexa 4 - 1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, thomsonita
6	Complexa 5 - 1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, epistilbita
7	Complexa 4 - 4 - 1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, estilbita

Fonte: Breck (1973).

A metodologia de Gottardi e Galli (1985) subdivide a família das zeólitas conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Grupos estruturais das zeólitas

Família	Zeólita
Zeólitas fibrosas	Natrolita, escolecita
Zeólitas com anel de conexão simples de 4 tetraedros	Analcima, laumontita
Zeólitas com anel de conexão dupla de 4 tetraedros	Gismondina, phillipsita
Zeólitas com anel (simples e duplo) de 6 tetraedros	Chabazita, faujasita
Zeólita do grupo modernita	Modernita, ferrierita
Zeólita do grupo da heulandita	Heulandita, estilbita

Fonte: Gottardi e Galli (1985).

A classificação estabelecida pela comissão da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em 1978 sobre a nomenclatura da zeólita que se baseia na configuração geométrica da estrutura cristalina é identificada por um código de três letras maiúsculas, por exemplo: FAU (faujasita), HEU (clinoptilita, heulandita), MOR (modernita), LAU (laumontita), STI (estilbita), PHI (phillipsita) (BAERLOCHER et al., 2001; VACLAVIK, 2010; SOUSA, 2010).

Segundo a definição da IUPAC (1985), os materiais porosos podem ser classificados como microporosos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporosos (diâmetro entre 2 e 50 nm), macroporosos (diâmetro maior que 50 nm). Dessa forma, as zeólitas são materiais microporosos, e o tamanho de seus poros podem variar de pequeno (0,3 a 0,5 nm), médio (0,5 a 0,6 nm), grande (0,6 a 0,9 nm), e extragrande (0,9 a 2 nm) devido ao número de átomos de T presentes na abertura do poro conforme pode ser observado na Tabela 6 (GIANNETO et al., 1990; AGUIAR et al., 2002).

Tabela 6 – Classificação das zeólitas em relação ao tamanho de poro

Tamanho do poro	Átomo T que formam a abertura	Diâmetro do Poro (nm)
Pequeno	8	$0,3 < d < 0,5$
Médio	10	$0,5 < d < 0,6$
Grande	12	$0,6 < d < 0,9$
Extragrande	> 12	$0,9 < d < 2,0$

Fonte: Adaptado de Aguiar et al. (2002).

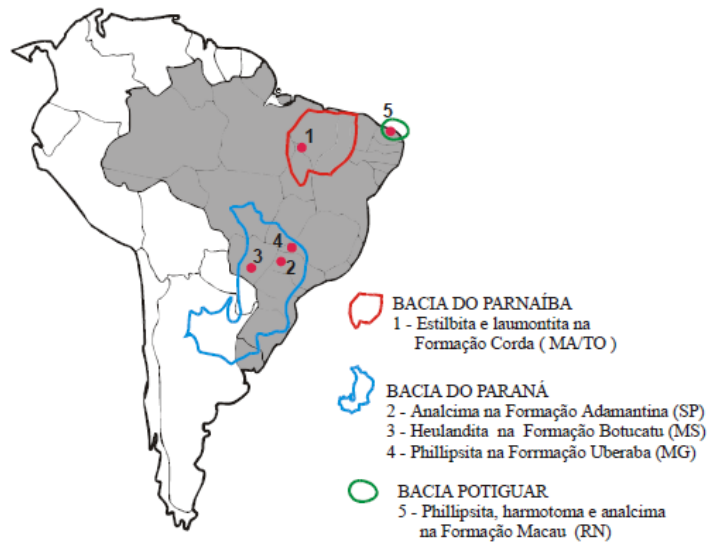
2.1.2 Ocorrências de Zeólitas Naturais

A ocorrência de zeólitas naturais está relacionada a grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (RESENDE et al., 2008). A maioria das zeólitas podem ser encontradas em um dos seguintes ambientes geológicos: depósitos salinos, depósito de solo alcalino, depósito diagenético, depósito de sistemas abertos, depósito hidrotermal, depósito de sedimentos marinhos (LUZ, 1995). No entanto, sua formação mais comum é em amígdalas e cavidades de rochas basálticas, vulcânicas e sedimentares (LINS, 2008; SOUSA, 2010). As principais zeólitas exploradas no mundo são a analcima chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierite, heulandita, laumontita, modernita e phillipsita (TAFFAREL, 2010; OLIVEIRA, 2011; MAURÍCIO, 2014; AMIRI, 2019).

No Brasil, Rezende e Angélica (1997) destacam a ocorrência de zeólitas na Formação Corda na Bacia do Parnaíba (MA/TO), Formação de Adamantina na Bacia do Paraná (SP) e Formação Botucatu na Bacia do Paraná (MS), além de outras nas formações Uberaba, Macau, Potiguar (Figura 2). A Formação Corda na Bacia do Parnaíba (MA/TO) compreende os mais importantes registros de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil e as zeólitas stilbilita e laumontita ocorrem como cimento de arenitos eólicos e fluviais. A Formação de Adamantina na Bacia do Paraná (SP) a analcima ocorre como cimento de arenitos, associada a argilominerais esmectíticos, na porção acima de basaltos da Formação Serra Geral. A Formação Botucatu na Bacia do Paraná (MS) registra heulandita em lente de arenito intercalada a derrames de basalto da Formação Serra Geral. A Formação Uberaba registra a ocorrência de phillipsita. A Formação Macau a phillipsita, harmotoma, wellsita e analcima preenchem os espaços intersticiais das rochas constituídas de fragmentos de olivina basaltos

vítreos. Destacam-se, ainda, as zeólitas associadas a basaltos (MURATA et al., 1987) e dacitos amigdalóides (JANASI et al., 2007) na Formação Serra Geral na Bacia do Paraná.

Figura 2 – Principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil

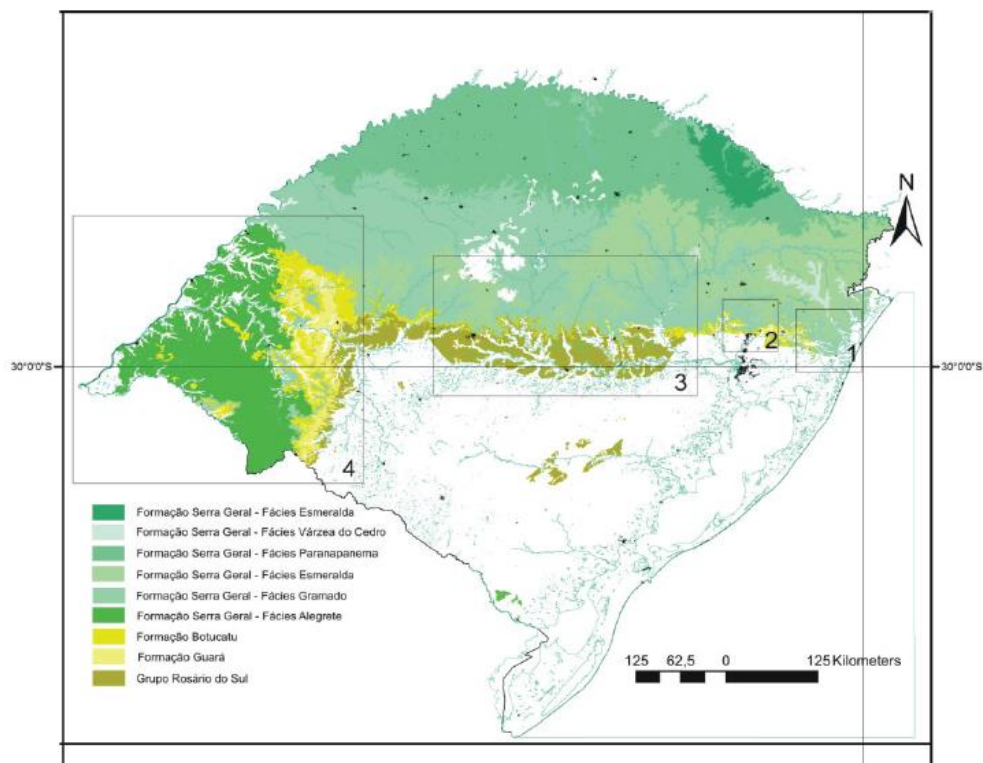


Fonte: Resende et al. (2008).

A ocorrência de zeólitas nas rochas vulcânicas do Rio Grande do Sul é distribuída em quatro Blocos, conforme pode ser observada na Figura 3. O Bloco Litoral Norte, com a exposição de cortes extensos em lavras para saibro e brita entre Santo Antônio da Patrulha e Maquiné, Rodovia BR 290, BR 101, RS 30 e Rodovia do Sol. As paragêneses encontradas são laumontita, escolecita e heulandita, com minerais da família da sílica e calcita muito subordinados. O Bloco Região Metropolitana de Porto Alegre, é definido pelos contatos dos lobos do Fácies Gramado com os arenitos Botucatu na região de Novo Hamburgo, Morro Reuter, Picada Café e na parte N do município de Taquara, entre outros locais. As paragêneses constatadas incluem escolecita, laumontita e heulandita, além dos minerais da família da sílica e argilominerais. O Bloco Central, é definido na porção central do estado com perfil entre as rochas do Grupo Rosário do Sul e derrames ácidos do Fácies Caxias. A paragênese inclui estilbita, heulandita, escolecita, calcita e mordenita, além de argilominerais e calcedônia em pequena proporção. O Bloco Fronteira Oeste, é o bloco da Formação Serra Geral Fácies Alegrete e destacam-se as brechas de topo dos derrames *Catalán* (heulandita, calcita, hialita e argilominerais, com estilbita e estelerita subordinadas) e Cordillera, do tipo

pahoehoe (heulandita, esolecita, calcita e modernita subordinada) (BERGMANN et al., 2013).

Figura 3 – Posição dos blocos (1) Bloco Litoral Norte, (2) Bloco Região Metropolitana de Porto Alegre, (3) Bloco Central, (4) Bloco Fronteira Oeste



Fonte: Bergmann et al. (2013).

2.1.3 Aplicações das Zeólitas

Os minerais zeolíticos apresentam propriedades físicas, químicas e mineralógicas que determinam a sua aplicação (AMIRI, 2019). Esses minerais possuem alta capacidade de troca iônica, adsorção e seletividade (OLIVEIRA, 2011).

A capacidade de troca iônica envolve a substituição dos íons que estão na estrutura cristalina da zeólita pelos íons do metal em solução (INGLEZAKIS et al., 2002) e é influenciada por diversos fatores, dentre eles: concentração e natureza dos íons em solução, temperatura, pH e estrutura cristalina (SOUSA, 2010). De acordo com Boer (2013) os cátions naturais ou adsorvidos nas zeólitas em geral, são: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros.

A capacidade de adsorção está relacionada com a sua grande superfície interna (LUZ, 1995) e é influenciada por diversos fatores, dentre eles: volume e diâmetro dos poros (AGUIAR et al., 2002), da natureza, composição química, pH e temperatura da solução, e das características dos cátions trocáveis (SOUSA, 2010).

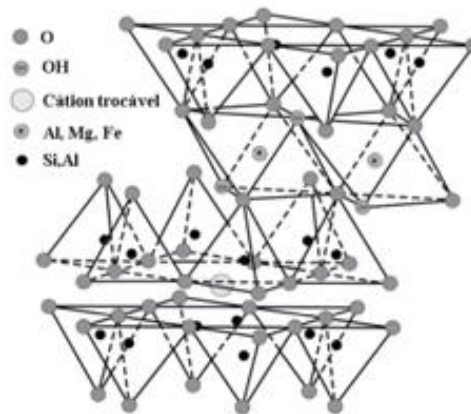
A seletividade pela troca de determinado íon em detrimento dos outros presentes na solução está relacionada com a função do teor de sílica e alumínio, a energia de hidratação dos cátions metálicos e a estrutura da zeólita (OLIVEIRA, 2011).

Segundo Giannetto (1990), as zeólitas tem ampla utilização nos processos industriais com aplicações na agricultura, agropecuária, biomédica, construção civil, indústria química e petroquímica, produção de energia nuclear e solar, indústria de alimentos, piscicultura, metalurgia, indústria de papel e no controle ambiental. Luz (1995) menciona a aplicação no tratamento de águas e efluentes, tratamento de licores radioativos, fabricação de detergentes, purificação e separação industrial de gases, controle de odor e nutrição animal.

2.2 Esmectita

As esmectitas são argilominerais pertencentes à família dos filossilicatos que possuem suas estruturas em forma de camadas, formadas por duas folhas de silício tetraédricas (T) e uma folha central octaédrica de alumínio (O) resultando na estrutura lamelar em um ordenamento 2:1 ou T-O-T. Essas camadas apresentam uma deficiência de carga positiva devido à substituições isomórficas nas folhas tetraédricas (Si^{4+}) por (Al^{3+}) ou nas folhas octaédricas (Al^{3+}) por (Mg^{2+}) que são balanceadas por cátions hidratados trocáveis tais como Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} que se localizam entre as camadas (SANTOS, 1989, FERREIRA, 2007, MORAES et al., 2008; SANTOS, 2015). A representação esquemática da estrutura da esmectita é apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da esmectita



Fonte: Coelho et al. (2007).

As principais esmectitas compreendem os minerais argilosos dioctaédricos montmorilonita, nontronita, beidelita, e os minerais argilosos trioctaédricos saponita, sauconita e hectorita, sendo a montmorilonita o mineral mais abundante (COGO, 2011).

As características específicas como a área superficial, capacidade de troca catiônica e propriedades de hidratação conferem as esmectitas diversos interesses e uma variedade de aplicações dentre as quais se destacam a sua utilização em nanocompósitos, na indústria cerâmica, na formulação de cosméticos, na produção de minérios de ferro e manganês, na construção civil, na descontaminação de solos, como clarificantes de óleos e gorduras, como adsorvente no tratamento de efluentes (HANNA et al., 2005; SILVA, 2008; COGO, 2011; HILDEBRANDO et al., 2014).

2.3 Legislação Ambiental

A Legislação Brasileira, através da Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.

A Legislação Estadual, através da Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 355, de 19 de julho de 2017 (CONSEMA, 2017) dispõe sobre os critérios e

padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradores que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

A Tabela 7 apresenta os limites máximos de lançamentos para alguns metais de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) e Resolução CONSEMA 355/2017 (CONSEMA, 2017).

Tabela 7 – Limite máximo permitidos para lançamentos de efluentes segundo a Resolução CONAMA 430/2011 e Resolução CONSEMA 355/2017

Parâmetro	Unidade	CONAMA 430/2011	CONSEMA 355/2017
Arsênio total*	mg.L ⁻¹	0,5	0,1
Cádmio total*	mg.L ⁻¹	0,2	0,1
Chumbo total*	mg.L ⁻¹	0,5	0,2
Cobre dissolvido	mg.L ⁻¹	1,0	Não cita
Cobre total	mg.L ⁻¹	Não cita	0,50
Cromo hexavalente*	mg.L ⁻¹	0,1	0,1
Cromo trivalente	mg.L ⁻¹	1,0	Não cita
Ferro dissolvido	mg.L ⁻¹	15,0	Não cita
Ferro total	mg.L ⁻¹	Não cita	10,0
Mercúrio total*	mg.L ⁻¹	0,01	0,01
Níquel total	mg.L ⁻¹	2,0	1,0
Zinco total	mg.L ⁻¹	5,0	2,0

Fonte: Adaptado Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) e Resolução CONSEMA 355/2017 (CONSEMA, 2017).

Nota 1: * A CONSEMA estabelece um multiplicador de 0,8 nestes itens caso a vazão seja maior que 100m³ por dia.

2.4 Metais Pesados

Os metais pesados são elementos naturais geralmente caracterizados pela sua alta densidade, maior que 6 g.cm⁻³ (FERREIRA JÚNIOR, 2017). Apesar da grande abrangência, este termo é usualmente aplicado a elementos com As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, cuja presença está normalmente associada a problemas relacionados com poluição e toxicidade (SILVA, 2010). Entre estes elementos pode-se destacar o As, Cd, Hg e Pb devido sua elevada toxicidade.

Um dos principais problemas dos metais pesados é o seu efeito cumulativo, mesmo em baixas concentrações, tornando-se potencialmente letal para a população de um corpo receptor (LINS, 2013).

Quando a concentração destes metais pesados que são lançados no meio ambiente através de inúmeros processos industriais é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais ocasionando sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos e à saúde humana (HAYASHI, 2000).

2.5 Chumbo

O elemento chumbo é um metal branco azulado do grupo do carbono (Grupo 14) da tabela periódica, possuindo peso atômico igual a 207,21 g.mol⁻¹ e número atômico 82. Possui características intrínsecas, como maciez, maleabilidade, baixa condutividade elétrica, além da facilidade de combiná-lo com outros elementos, o que o torna um dos metais mais utilizados na indústria desde a revolução industrial (ATKINS e JONES, 2006).

O chumbo é largamente utilizado em diferentes atividades econômicas, tais como: medicina e ciência, automóveis, elétrica, construção, plásticos, pigmentação, fotografia, armamento, mineração e pesca (OLIVEIRA, 2017). Possuindo uma infinidade de aplicações, entre elas destacam-se: proteção contra raio X, tintas e pigmentos, ligas, fabricação de baterias, munições, material de embalagens, revestimentos de cabos eletrônicos e distribuição de energia elétrica, canos e chapas, isolamento acústico (SILVA, 2010).

A presença do chumbo no ambiente pode resultar em uma série de problemas relacionados aos organismos dependentes desses ambientes, incluindo-se a redução no crescimento e até a extinção da vegetação, a contaminação das águas superficiais e dos aquíferos, além da toxicidade direta para os seres humanos, os animais e os microrganismos (OLIVEIRA, 2017).

Nos seres humanos a toxicidade do chumbo afeta diretamente os sistemas nervoso e hematopoiético. No entanto pode acarretar prejuízos significativos ao sistema renal, cardiovascular e reprodutivo (MANCINI, 2020), gastrointestinal, ocular e musculoesquelético (OLIVEIRA, 2017).

2.6 Tratamento de Efluentes

O sistema de tratamento de efluentes é constituído por uma série de etapas e processos que visam atender aos parâmetros exigidos pela legislação ambiental. Os principais processos são chamados de primário, secundário e terciário.

- a) O tratamento primário tem como objetivo a remoção de materiais grosseiros, sólidos em suspensão e/ou flutuantes, ou ainda o ajuste do pH. Os tratamentos primários mais comumente empregados são o gradeamento, caixas de areia, sedimentação, equalização, neutralização, coagulação/floculação e flotação (DEZOTTI et al., 2008).
- b) O tratamento secundário destina-se à degradação biológica de compostos carbonáceos através da ação dos microrganismos. Os microrganismos utilizam a matéria orgânica presente no efluente como fonte de carbono e a transformam em substâncias químicas simples. Esses processos podem ser aeróbios (requerem a presença de oxigênio) ou anaeróbios (não necessita de oxigênio). Os tratamentos mais comuns são as lagoas de estabilização, lagoas aeradas, lodos ativados, filtros de percolação, reatores anaeróbicos (DEZOTTI et al., 2008).
- c) O tratamento terciário tem como finalidade remover quantidades adicionais de poluentes antes da sua descarga no corpo receptor. Os tratamentos terciários apresentam-se de forma bastante diversificadas em decorrência das necessidades específicas de cada efluente. Como exemplo desse tipo de tratamento pode-se citar a filtração, cloração, ozonização, eletrodíálise, osmose reversa, troca iônica e adsorção (DEZOTTI et al., 2008).

2.7 Processo de Adsorção

O processo de adsorção tem se mostrado como um método eficaz e econômico na remoção de poluentes no tratamento de efluentes. De acordo com Nascimento et al., (2014) os adsorventes mais utilizados são o carvão ativado, resinas de troca iônica, sílica em gel, zeólitas e argilominerais.

A adsorção é um processo de transferência de massa, na qual o material sólido sobre o qual ocorre a adsorção é conhecido como adsorvente, e a espécie química transferida da fase

fluida para a estrutura do sólido é denominada adsorvato (ANTUNES, 2012; BERTOLINI, 2014; ROCHA, 2017). Esse processo pode ocorrer em várias interfaces, tais como gás-sólido, líquido-sólido, gás- líquido ou sólido-líquido (PICCIN, 2013).

A adsorção pode ocorrer por duas diferentes formas de interações: a física e a química. A maior parte dos processos de separação por adsorção ocorre por adsorção física ou fisissorção, a qual envolve forças intermoleculares fracas, incluindo de Van der Waals (dispersão-repulsão), e então corresponde a um processo reversível. Já a adsorção química ou quimissorção envolve a formação de ligações químicas, usualmente covalentes entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido, sendo um processo irreversível (NETTO, 2011; OLIVEIRA, 2013). Vários fatores afetam a adsorção, tais como: distribuição do tamanho dos poros, área superficial, natureza e concentração do adsorvato, temperatura, pH da solução, natureza e massa do adsorvente, das substâncias interferentes e da velocidade de agitação (HAGHSERESHT et. al., 2002; IZIDORO, 2008; GRASSI et al., 2012; ROCHA, 2017).

2.8 Utilização das Zeólitas e Esmectitas no Tratamento de Efluentes

Na literatura podem ser observados estudos com resultados significativos quanto à remoção de nitrogênio amoniacal, remoção de metais pesados, remoção de compostos orgânicos e remoção de elementos radioativos utilizando zeólitas (WANG 2006; LINS, 2008; OLIVEIRA, 2011; MAURÍCIO, 2014).

Duarte et al. (2002) mencionam a utilização da zeólita natural estilbita (STI-NAT) proveniente da Bacia do Parnaíba/MA no tratamento de efluentes sintéticos contendo 500 mg.L⁻¹ de chumbo e cobre. Esses autores realizaram o tratamento da zeólita com 2 N de NaCl (STI- NaCl) e 0,5N NaOH (STI- NaOH) apresentaram uma melhora de 68%, 97% e 99,9% para STI-NAT, STI- NaCl, STI- NaOH, respectivamente, na remoção do metal pesado chumbo. Enquanto para o metal cobre ocorreu uma remoção de 21% para STI-NAT, 31% STI- NaCl e 96% STI- NaOH.

O estudo de Jimenez et al. (2004) destacaram que a utilização da esmectita com granulometria menor que 0,074 mm em efluentes aquosos que apresentou elevado poder de adsorção na remoção de metais pesados, sendo que o Cr³⁺ foi adsorvido em maior quantidade que Cd²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, respectivamente.

Já Shinzato et al. (2009) estudaram a remoção do Pb^{2+} e Cr^{3+} com o uso de zeólitas modernita que compõem os dácitos amigdalóides encontrados na região de Timburi (SP). Os resultados dos ensaios de adsorção mostraram que as amostras de modernita apresentaram uma eficiência na remoção 98,18% e 19,34% em relação ao Pb^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente.

Soares (2010) estudou a adsorção de cátions metálicos de soluções aquosas com três amostras de zeólitas naturais. A ordem de seletividade das amostras foram $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > K^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ para a amostra clinoptilolita proveniente de Cuba; $Cr^{3+} > Cu^{2+} > K^{+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ para a amostra clinoptilolita proveniente de diferentes regiões da Europa e $Cr^{3+} > K^{+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ para a amostra estilbita proveniente da Bacia do Parnaíba.

Foi apresentado por Fialho et al. (2018) a eficiência da adsorção de nitrogênio amoniacal utilizando agregado de horizontes de rocha vulcânica amigdalóide preenchidas com zeólitas de uma pedreira do município de Estância Velha, no estado do Rio Grande do Sul. O estudo consistiu no tratamento de uma solução preparada com cloreto de amônio (PA) de 50 mg.L^{-1} . Os resultados indicaram uma eficiência na remoção de 99,95%.

Leote et al. (2018) constataram a remoção dos elementos contaminantes As, Cr e Pb de um efluente gerado em laboratório a partir de rejeito piritoso do beneficiamento do carvão, utilizando como adsorvente amostra de material rochoso *in natura* originário de horizontes vesiculares preenchidos com zeólitas de uma pedreira no município de Maquiné, no estado do Rio Grande do Sul.

Os argilominerais do grupo das esmectitas têm sido estudados como adsorventes na clarificação de óleos, no tratamento de águas residuais (OLIVEIRA et al., 2016), na remoção seletiva de alguns metais pesados, na adsorção de compostos orgânicos tóxicos e na remoção de corante de solução aquosa (COGO, 2011).

Ferreira et al. (2002) avaliaram a capacidade de remoção de Cd^{2+} presente em solução aquosa em diferentes concentrações (5 a 20 mg.L^{-1}) e em diferentes valores de pH (1 a 10), pela argila esmectita. O resultado observado foi uma remoção de 95%, em valores de pH $> 6,0$ em apenas 5 minutos de contato. Já Silva (2005) estudou a utilização de uma argila esmectita como adsorvente no processo de remoção de corante em efluente típico de tingimento de lavanderias industriais. Os resultados demonstraram um bom potencial com valores de remoção de corante acima de 90%. Além disso, Guerra et al. (2008) avaliaram o uso de esmectita originária da região do noroeste do estado do Pará na adsorção de $Cu(II)$,

Ni(II) e Co(II). A afinidade prevaleceu na seguinte ordem para os metais estudados $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$.

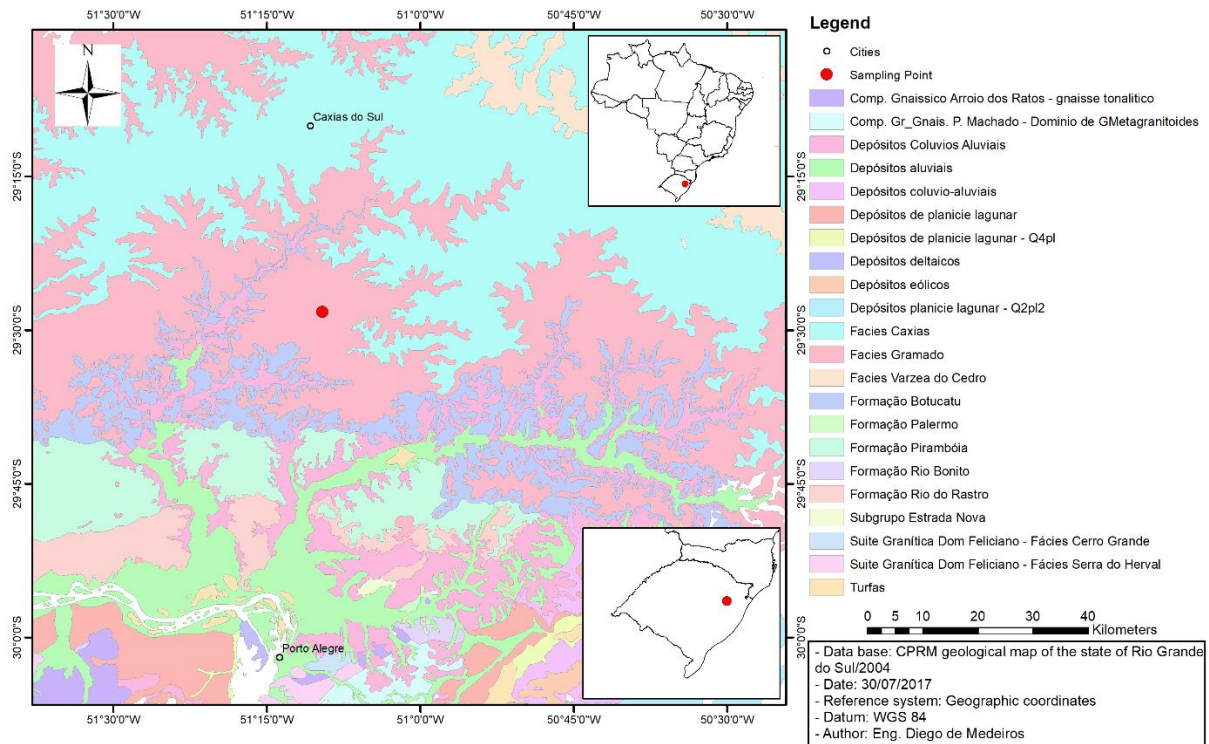
Cunha et al. (2009) analisaram a remoção do alto teor de ferro em amostras de água subterrânea em um poço do Ceará/Fortaleza utilizando a argila esmectita como adsorvente, os resultados mostraram uma boa eficiência na remoção de ferro (96,72%). Da mesma forma, Mota et al. (2015) avaliaram o processo de remoção de chumbo proveniente de efluentes sintéticos. Os resultados após os ensaios de remoção de Pb^{2+} mostraram que as argilas naturais apresentam grande eficiência na remoção de chumbo, chegando a uma remoção de 100%, constatando que as mesmas podem ser usadas como adsorventes no tratamento de águas contaminadas por chumbo.

3. METODOLOGIA

O material de saibro estudado neste trabalho tem procedência de uma saibreira localizada no município de Picada Café, no estado do Rio Grande do Sul, coordenadas geográficas (Datum WGS 84): latitude: 29°28'14.74"S e longitude 51°9' 35.38"O (Figura 5).

As etapas desta pesquisa compreenderam a preparação das amostras, a caracterização física, química e mineralógica, o ensaio de lixiviação e o ensaio de adsorção de chumbo. Os procedimentos experimentais e analíticos foram realizados nos seguintes laboratórios: Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico e Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade La Salle (Unilsalle), Nova Santa Rita, RS, Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Universidade Unisinos, São Leopoldo, RS, SGS Geosol Laboratórios Ltda., Vespasiano, MG, *Consejo Superior de Investigación Científica* (CSIC), Barcelona, Espanha, e *Research Center in Multiscale Science and Engineering* da *Universitat Politècnica de Catalunya* (TECH UPC), Barcelona, Espanha.

Figura 5 – Localização da coleta das amostras

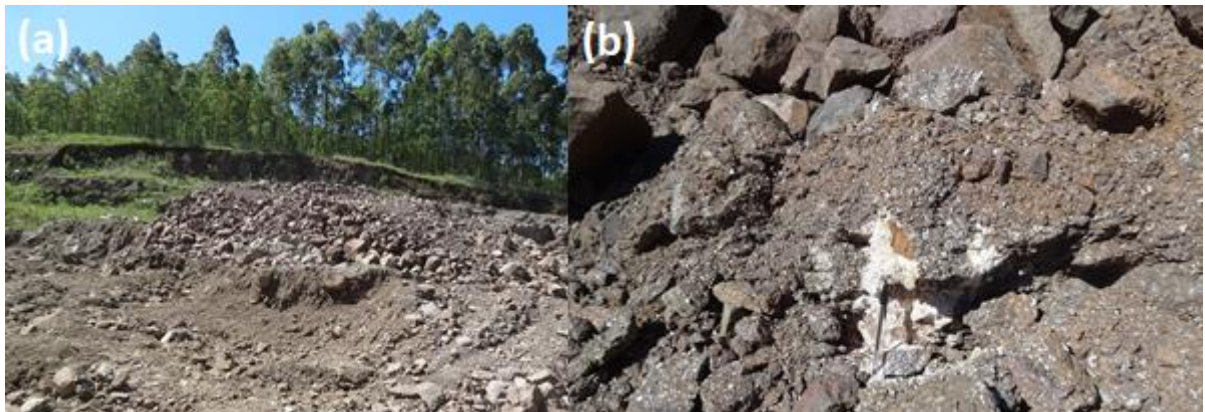


Fonte: De Medeiros (2017).

3.1 Amostragem e Preparação da Amostra

O procedimento de coleta do material rochoso na Saibreira, denominada SW, realizado em julho de 2017 pelo Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann contemplou a amostragem aleatória em dois níveis de profundidade da mineração ou frentes de lava e no depósito de material escavado, resultando em uma amostra principal denominada SWSZ com aproximadamente 50 kg. A Figura 6 (a) ilustra a frente de lava próxima da superfície de escavação. Na saibreira ocorriam também amígdalas e falhas de brechas preenchidas com massas de zeólita conforme ilustra a Figura 6 (b). A coleta deste material puro produziu a amostra de zeólita SWZ, totalizando 2kg de amostra.

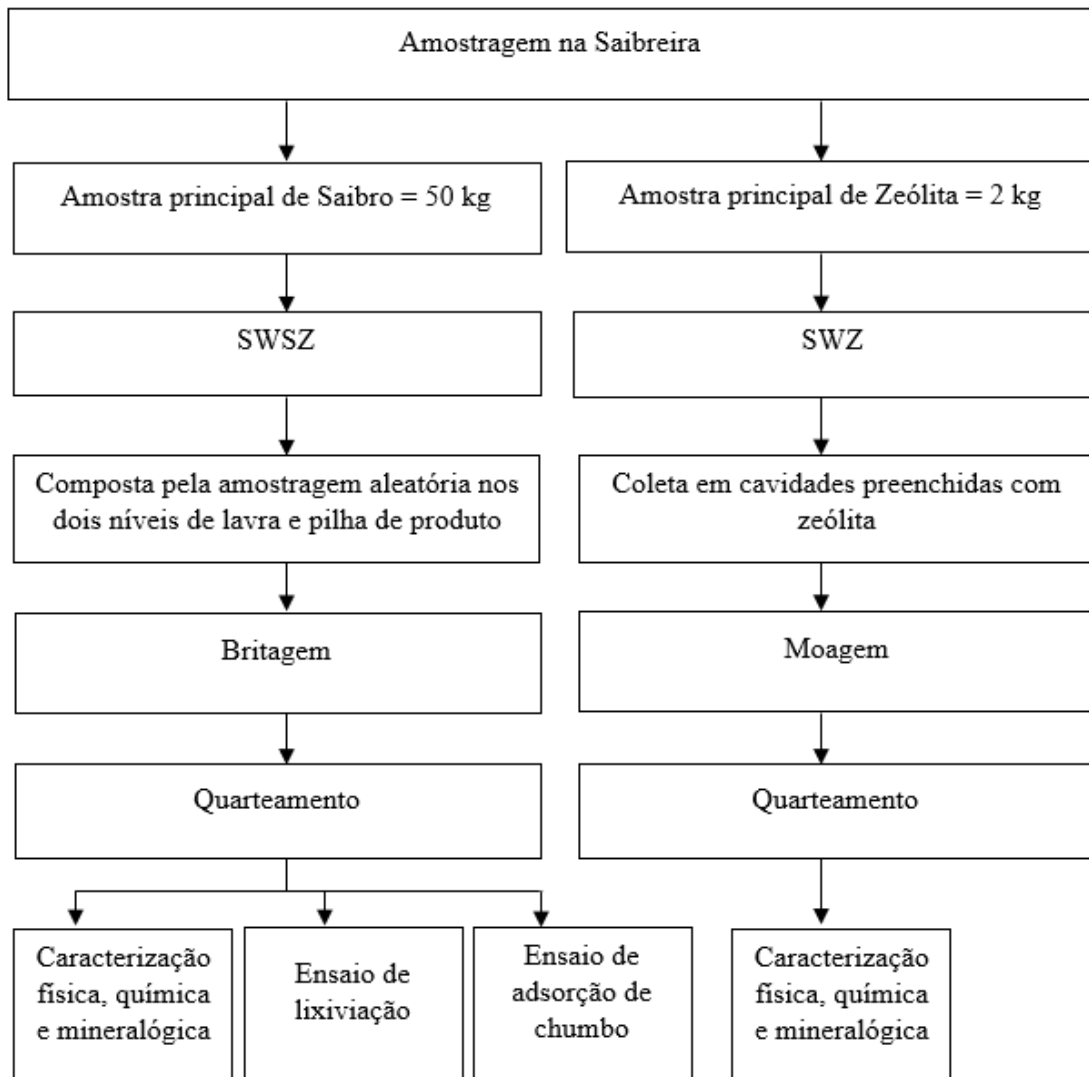
Figura 6 – Local de coleta das amostras. (a) Saibreira frente de lava. (b) Saibreira frente de lava com estrutura contendo zeólita



Fonte: Autoria própria (2017).

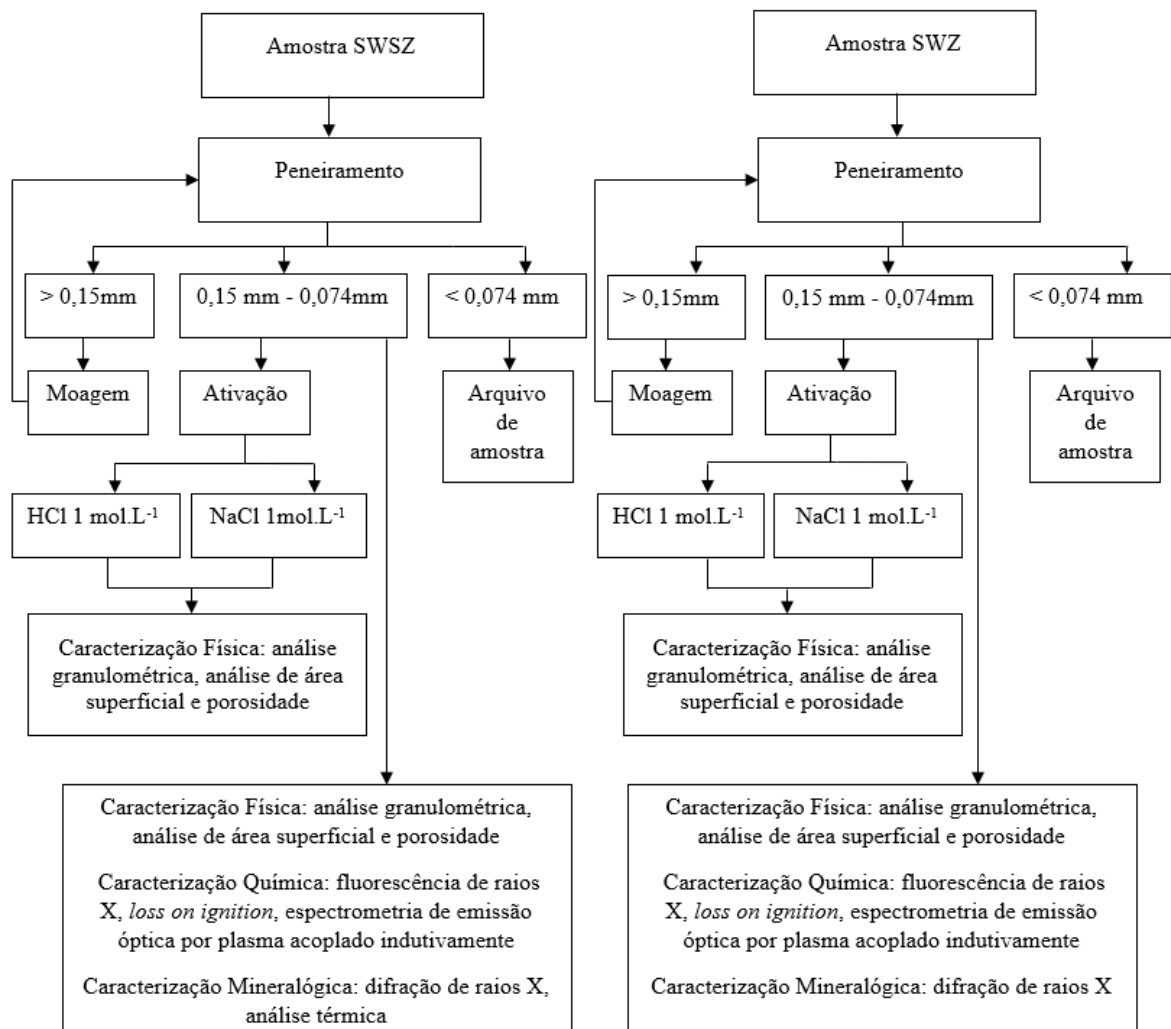
A Figura 7 mostra o fluxograma das etapas da amostragem na mina (saibreira) e preparação de amostras para os estudos de caracterização e ensaios. A Figura 8 apresenta o fluxograma das etapas de caracterização (preparação e análises) das amostras.

Figura 7 – Fluxograma de amostragem do material de saibro e preparação para estudos



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 8 – Fluxograma de caracterização das amostras SWSZ e SWZ



Fonte: Autoria própria (2020).

3.1.1 Preparação Amostra de Saibro SWSZ

A amostra de saibro SWSZ foi composta pelas diferentes tipologias de ocorrência macroscópicas identificadas em plano e profundidade na cava da saibreira. Estas amostras foram britadas, em britador de mandíbulas da marca Rexfort (Titan) no Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade La Salle e após homogeneizadas.

O material rochoso/saibroso após britado foi homogeneizado, quarteado e selecionado por peneiramento nas frações granulométricas entre as peneiras de 9,50 mm e 1,00 mm e de

0,150 mm e 0,074 mm, para fins dos estudos de caracterização, lixiviação e remoção de chumbo em solução, a seguir descritos.

3.1.2 Preparação Amostra de Zeólita SWZ

A amostra de zeólita SWZ (com predominância de material zeólita) constituída de material desagregado contendo pequenos cristais de zeólitas de cores claras, tendendo ao branco. Para fins de adequação de granulometria a amostra SWZ foi moída em moinhos de bolas (cilindro moedor e bolas de aço), sob base rolante da marca Quimis (Q298-2) no Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade La Salle, e posteriormente selecionada por peneiramento nas frações granulométricas entre as peneiras de 0,150 mm e 0,074 mm.

3.1.3 Ativação de Amostras

A ativação das amostras SWSZ e SWZ com ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L⁻¹ e cloreto de sódio (NaCl) 1 mol.L⁻¹ foram realizadas no Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico da Universidade La Salle, e tomou como base o procedimento de Taffarel e Rubio (2009) e de Valduga (2019).

A ativação compreendeu o procedimento de contato de 40 g de amostra na faixa granulométrica entre 0,150 mm e 0,074 mm em frascos com 400 ml da solução de ativação. Os frascos foram transferidos para o equipamento agitador rotativo do tipo Wagner da marca Solab (SL-97/8-A) na rotação de 70 RPM no período de 24 horas (Figura 9). Transcorrido o período de ativação, utilizou-se uma peneira de 0,053 mm para o procedimento de lavagem com água deionizada. O procedimento de lavagem foi realizado até as amostras estarem com o pH em torno de 7, para o procedimento de medição de pH utilizou-se um pHmetro da marca Hanna (HI 9811-5). Após as amostras foram secas na estufa da marca Nova Ética (400-5ND) a 100°C por 2 horas.

Figura 9 – Amostras em processo de ativação no equipamento agitador rotativo do tipo Wagner



Fonte: Autoria própria (2020).

3.2 Caracterização Física

A caracterização física das amostras SWSZ e SWZ *in natura* e ativadas com HCl 1 mol.L⁻¹ e NaCl 1 mol.L⁻¹ compreenderam a análise granulométrica a laser no equipamento da marca Microtrac (S3500), a análise de superfície específica através do método BET e de porosidade através do método de BJH no equipamento da marca Micromeritics (TriStar II Plus) no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Universidade Unisinos. Estas análises visam obter dados referentes a área superficial e porosidade das amostras *in natura* e ativadas.

3.3 Caracterização Química

A caracterização química das amostras SWSZ e SWZ *in natura* compreenderam a análise de fluorescência de raios X (FRX) no equipamento da marca Panalytical (AXIOS) que

visa conhecer a composição das amostras de seus elementos majoritários apresentados na forma dos óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , MnO , a decomposição das amostras através de calcinação em mufla a 1000°C por 1 hora para determinar a presença de voláteis representada por *Loss on Ignition* (LOI) e a composição química elementar por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) no equipamento da marca Perkin Elmer (OPTIMA 7300 DV) realizadas na SGS Geosol Laboratórios Ltda.

3.4 Caracterização Mineralógica

Para a caracterização mineralógica das fases minerais presentes nas amostras SWSZ e SWZ foi utilizada a técnica da difração de raios X (DRX) realizada no Laboratório do *Consejo Superior de Investigación Científica* (CSIC) em um difratômetro de raios X da marca Bruker (D8 ADVANCE A25). O conhecimento da mineralogia e dos minerais com capacidade adsorptiva presentes na amostra é essencial para avaliar a potencialidade de uso deste material.

A análise térmica da amostra SWSZ compreendeu os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), e foram realizados no equipamento de análise térmica simultâneo da marca Perkin Elmer (STA 8000) no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Unisinos. Essa análise permite avaliar o conteúdo de água presente na matriz mineral e é utilizado na caracterização de zeólitas.

3.5 Ensaio de Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos e no Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico da Universidade La Salle. Para a realização da extração com água deionizada, 20 g da amostra de saibro (SWSZ) *in natura* na faixa granulométrica entre 0,150 mm e 0,074 mm foram pesadas na balança da marca Marte Científica (AD5000) e adicionadas em um frasco de vidro com 200 ml de água deionizada, em seguida o frasco foi colocado no agitador rotativo do tipo Wagner da marca Solab (SL-97/8-A) na rotação de 60 RPM por 24 horas. Após a amostra foi filtrada utilizando

uma bomba à vácuo da marca Primatec (132) com papel filtro de 47 mm da marca Millipore com porosidade 0,45 μm .

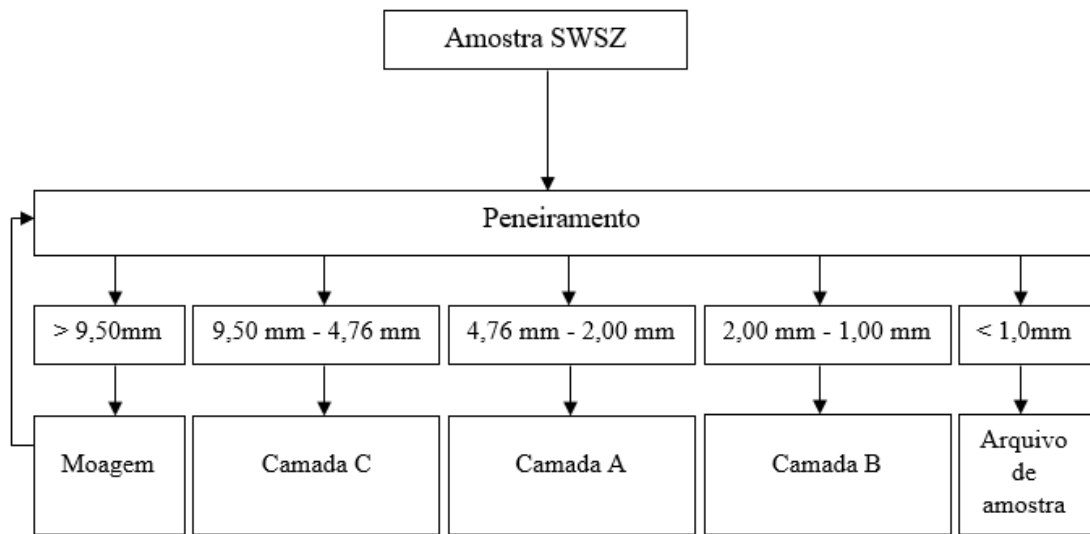
O pH do lixiviado foi medido utilizando um pHmetro da marca Gehaka (PG2000) durante o ensaio. O lixiviado nomeado como SWBF1N foi preservado de forma a conservar suas características e enviado para análise química por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) no equipamento Perkin Elmer (OPTIMA 7300 DV) na SGS Geosol Laboratórios Ltda.

Este teste de lixiviação, foi adaptado da norma BS EN 12457-2 (EN, 2002) com a finalidade de analisar a liberação de elementos químicos.

3.6 Ensaio do Uso de Saibro para Adsorção de Chumbo em Solução Aquosa

O estudo elegeu o chumbo em solução como elemento tóxico a ser tratado utilizando o material de saibro (SWSZ) *in natura* contendo minerais adsorventes. O sistema escolhido foi o tratamento em coluna. Para tanto foi utilizado um permeâmetro de carga variável com altura de 275 mm e diâmetro de 153 mm. A preparação das faixas granulométricas dos materiais de preenchimento do permeâmetro está apresentada no fluxograma da Figura 10. O preenchimento do permeâmetro compreendeu níveis com diferentes faixas granulométricas: camada superior, nomeada C, de material grosseiro com espessura de 119 mm e faixa granulométrica entre 9,50 mm e 4,76 mm; camada inferior, nomeada B, de material arenoso com espessura de 143 mm e faixa granulométrica entre 2,00 mm e 1,00 mm; e camada de fundo, nomeada A, com espessura de 10 mm e granulométrica entre 4,76 mm e 2,00 mm, com função de filtro de saída do permeâmetro, conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 10 – Fluxograma ensaio do uso de saibro para adsorção de chumbo em solução aquosa



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 11 – Permeômetro compreendendo as camadas (C), (B) e (A)



Fonte: Autoria própria (2020).

As amostras foram pesadas na balança da marca Marte Científica (AD5000) e dispostas em camadas conforme mencionado e descrito na Tabela 8.

Tabela 8 – Informações das camadas no permeâmetro

Camada	Faixa Granulométrica (mm)	Massa (g)	Altura no Permeâmetro (mm)
C	9,50 – 4,76	2.988,20	119
B	2,00 – 1,00	3.389,30	143
A	4,76 – 2,00	209,10	10

Fonte: Autoria própria (2020).

Para simular o efluente foi preparada uma solução de Nitrato de Chumbo PA ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). O procedimento contemplou a recirculação da solução em três níveis de concentração de Chumbo em um período de 25 dias. O Quadro 1 mostra as etapas e procedimentos de tratamento. A primeira etapa na concentração de $0,331 \text{ mgPb.L}^{-1}$, a segunda com 10 mgPb.L^{-1} e a terceira com 200 mgPb.L^{-1} . O tratamento se deu em etapas de contato estacionário entre a solução e o meio sólido, na forma de bateladas de tratamento. As bateladas de tratamento estacionário se davam entre duas operações de purga da solução tratada contemplando a coleta de alíquotas e o preenchendo a coluna com solução não tratada.

Quadro 1 – Linha de tempo do Ensaio de tratamento de solução de chumbo em coluna com amostra de saibro SWSZ

Etapa de Tratamento	Procedimento	Duração (h)	Solução Tratada (mgPb.L ⁻¹)	Comentário
Preparação	- Saturação da coluna com solução de Pb. - Coleta alíquota L1.	1 -	0,331	L1 solução inicial 0,331 mgPb.L ⁻¹ .
1 ^a	- Contato estacionário. - Purga de volume da coluna. - Contato estacionário. - Coleta alíquota L2.	48 1 48 -	0,331	L2 solução tratada em duas bateladas de 48h cada.
2 ^a	- Contato estacionário. - Incremento da concentração de Pb solução no reservatório. - Coleta alíquota L3. - Purga de volume da coluna. - Contato estacionário. - Coleta alíquota L4.	72 - - 1 72 -	0,331 10,00	L3 solução corrigida 10 mgPb.L ⁻¹ . L4 solução tratada em duas bateladas de 72h para 2 concentrações de tratamento.
3 ^a	- Incremento da concentração de Pb solução no reservatório. - Coleta alíquota L5. - Purga de volume da coluna. - Contato estacionário. - Purga de volume da coluna. - Contato estacionário. - Coleta alíquota L6.	- - 1 72 1 288 -	200,00	L5 solução corrigida 200 mgPb.L ⁻¹ . L6 solução tratada em duas bateladas de 72h e 288h.

Fonte: Autoria própria (2020).

Alíquotas das soluções foram coletadas antes e depois de cada etapa de verificação de remoção de chumbo. As amostras líquidas foram separadas, nomeadas como L1 (solução inicial com concentração de 0,331 mgPb.L⁻¹), L2 (solução após quatro dias com concentração de 0,331 mgPb.L⁻¹), L3 (solução inicial com concentração de 10 mgPb.L⁻¹), L4 (solução após

três dias com concentração de 10 mgPb.L⁻¹), L5 (solução inicial com concentração de 200 mgPb.L⁻¹), L6 (solução após dezoito dias com concentração de 200 mgPb.L⁻¹) e armazenadas em local refrigerado no Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade La Salle até o envio para análise.

Uma amostra bruta *in natura*, nomeada como SWSZt e duas utilizadas no experimento de tratamento nomeadas SWSZtB, compreendendo a faixa granulométrica 2,00 mm a 1,00 mm e SWSZtC, compreendendo a faixa granulométrica 9,50 mm a 4,76 mm foram enviadas para análise químicas por espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) no equipamento da marca Perkin Elmer (OPTIMA 7300 DV) na SGS GEOSOL Laboratórios Ltda.

As soluções nomeadas L1, L2, L3, L4, L5 e L6 foram enviadas para análise química por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) no equipamento da marca Perkin Elmer (OPTIMA 7300 DV) na SGS Geosol Laboratórios Ltda. Para fins de confirmação, foram realizadas análise química por espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente (ICP AES) da marca Thermo Scientific (ICAP 6500) no Laboratório *Research Center in Multiscale Science and Engineering* da *Universitat Politècnica de Catalunya* (TECH UPC) das soluções L5 e L6.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Física

As análises granulométricas por difração a laser foram realizadas com as amostras preparadas por peneiramento na faixa granulométrica de 74 a 150 μm de saibro (SWSZ) e zeólita (SWZ), ambas ativadas com ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹ e cloreto de sódio 1 mol.L⁻¹. Na Tabela 9 é possível observar os dados granulométricos das amostras, onde D₁₀, D₃₀, D₅₀, D₆₀ e D₉₀ indicam o percentual de partículas que se encontram abaixo do valor de granulometria indicado, e D_M indica o diâmetro médio das partículas.

Tabela 9 – Distribuição granulométrica das amostras de saibro e zeólita sem ativação (SWSZ e SWZ) e ativadas (SWSZ HCl, SWSZ NaCl, SWZ HCl e SWZ NaCl)

Diâmetro Equivalente	SWSZ	SWSZ HCl	SWSZ NaCl	SWZ	SWZ HCl	SWZ NaCl
D ₁₀ (μm)	69,34	40,11	73,88	12,90	62,24	61,87
D ₃₀ (μm)	102,30	80,61	101,10	38,59	91,87	91,81
D ₅₀ (μm)	128,60	111,30	124,50	76,64	119,00	119,70
D ₆₀ (μm)	142,00	127,00	136,90	98,84	133,00	134,10
D ₉₀ (μm)	200,40	195,00	193,60	173,60	194,10	196,20
D _M (μm)	132,70	116,10	130,30	86,82	124,70	125,50

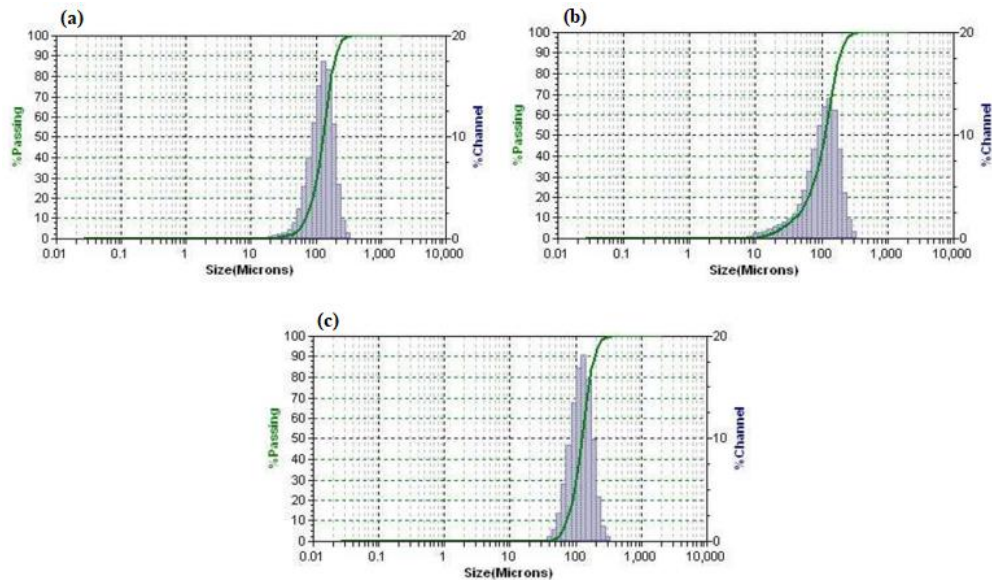
Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados mostram valores de tamanho máximo (D₉₀) superior a 150 μm (100#) indicando imperfeição no peneiramento ou formação de partículas agregadas. Principalmente o material de saibro, uma rocha alterada pode conter partículas de micro ou nanominerais na forma de aglomerados (WYPYCH, 2000).

A ativação do material de saibro implicou em uma pequena redução na granulometria das amostras ativada com HCl, já o material constituído de zeólitas sofreram um acréscimo na granulometria. Isto se deve ao efeito de quebra ou abrasão do material durante o processo de agitação da etapa de ativação. Ocorreu durante o procedimento de lavagem perda do material ultrafino implicando no incremento dos valores de granulometria média e das faixas granulométricas.

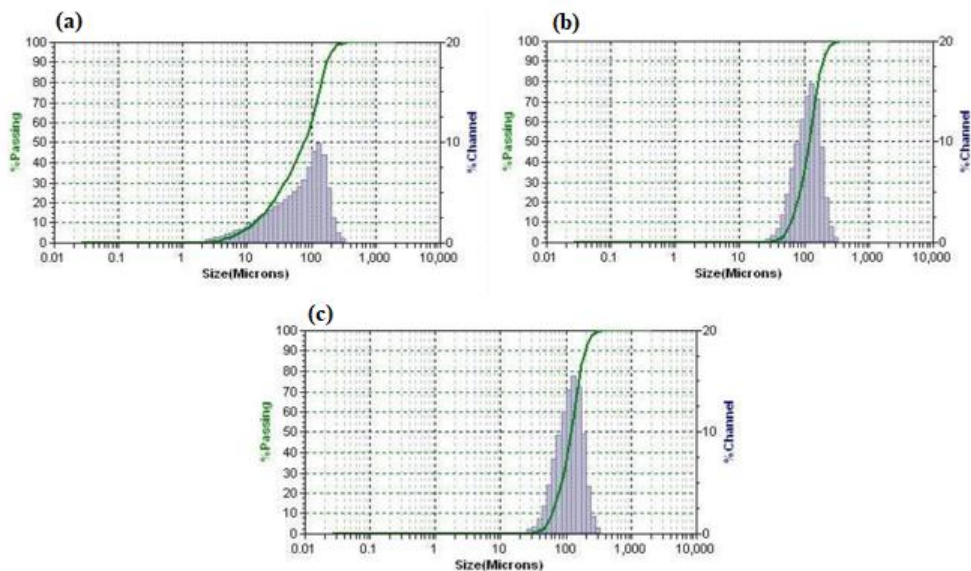
As curvas granulométricas apresentadas nas Figuras 12 e 13 ilustram melhor a característica da distribuição granulométrica das amostras.

Figura 12 – Curva de distribuição granulométrica das amostras de saibro. (a) Amostra SWSZ. (b) Amostra SWSZ HCl. (c) Amostra SWSZ NaCl



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 13 – Curva de distribuição granulométrica das amostras de zeólita. (a) Amostra SWZ. (b) Amostra SWZ HCl. (c) Amostra SWZ NaCl



Fonte: Autoria própria (2020).

Analisando quantitativamente os resultados, as curvas de distribuição granulométrica das amostras de saibro indicam uma variação no diâmetro das partículas de 22 a 352 μm para SWSZ, de 9,25 a 352 μm para SWSZ HCl e de 44 a 352 μm para SWSZ NaCl. De acordo com a classificação da norma NBR 6502 (ABNT, 1995), a amostra SWSZ corresponde 7,08% a fração de silte, 85,18% a fração de areia fina e 7,74% a fração de areia média, a amostra SWSZ HCl corresponde 19,40% a fração de silte, 73,80% a fração de areia fina e 6,80% a fração de areia média e a amostra SWSZ NaCl corresponde 10,06% silte, 83,66% areia fina e 6,28% areia média.

As curvas de distribuição granulométrica das amostras de zeólita indicam uma variação no diâmetro das partículas de 2,75 a 352 μm para SWZ, de 31,11 a 352 μm para SWZ HCl e de 31,11 a 352 μm para SWZ NaCl. De acordo com a classificação da norma NBR 6502 (ABNT, 1995), a amostra SWZ corresponde 48,79% a fração de silte, 47,29% a fração de areia fina e 3,92% a fração de areia média, a amostra SWZ HCl corresponde 17,31% a fração de silte, 76,20% a fração de areia fina e 6,49% a fração de areia média e a amostra SWZ NaCl corresponde 10,19% a fração de silte, 82,92% a fração de areia fina e 6,89% a fração de areia média.

As análises da área superficial específica e da porosidade foram realizadas com as amostras de saibro (SWSZ) e zeólita (SWZ), ambas ativadas com ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹ e cloreto de sódio 1 mol.L⁻¹. Na Tabela 10 é possível observar os resultados, onde M indica a massa da amostra, S_{BET} indica a área superficial específica, V_p indica o volume de poros, D_{MÁX} indica o diâmetro máximo de poro, D_{MÉD} indica o diâmetro médio de poro, D_{MÍN} indica o diâmetro mínimo de poro.

Tabela 10 – Área superficial específica e porosidade das amostras de saibro e zeólita sem ativação (SWSZ e SWZ) e ativadas (SWSZ HCl, SWSZ NaCl, SWZ HCl e SWZ NaCl)

Amostra	M (g)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _{MÁX} (nm)	D _{MÉD} (nm)	D _{MÍN} (nm)
SWSZ	2,22	13,94	0,033142	179,90	44,70	1,80
SWSZ HCl	1,78	20,03	0,040303	195,70	44,50	1,80
SWSZ NaCl	1,96	10,82	0,027438	181,40	43,40	1,80
SWZ	2,24	1,29	0,004342	261,60	41,10	5,50
SWZ HCl	2,17	4,76	0,005058	184,90	42,50	1,80
SWZ NaCl	2,51	0,85	0,003072	185,90	42,80	6,20

Fonte: Autoria própria (2020).

Conforme pode ser observado na Tabela 10 a área superficial da amostra de saibro é superior da amostra de zeólita, e o processo de ativação implicou em comportamentos semelhantes para a amostra de saibro e zeólita, havendo redução da área superficial na ativação com cloreto de sódio 1 mol.L^{-1} e aumento quando ativadas com ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} . Figuerêdo (2013) e Valduga (2019) também observaram o aumento da área superficial específica das amostras ativadas com ácido clorídrico em amostras de zeólita, atribuído ao efeito do ataque corrosivo da solução ácida à estrutura mineral.

Acompanhando o comportamento da área superficial específica, como era esperado, o volume de poros da amostra de saibro foi superior da amostra de zeólita.

As análises da distribuição de poros das amostras de saibro indicam uma variação no diâmetro do poro de 179,90 a 1,80 nm para SWSZ, de 195,70 a 1,80 nm para SWSZ HCl e de 181,40 a 1,80 nm para SWSZ NaCl. As amostras de zeólita mostram uma variação no diâmetro do poro de 261,60 a 5,50 nm para SWZ, de 184,90 a 1,80 nm para SWZ HCl e de 185,90 a 6,20 nm para SWZ NaCl. Em relação ao diâmetro médio dos poros, as amostras de saibro e de zeólita apresentam em sua estrutura, poros com diâmetro médio dentro da faixa de 2 a 50 nm, sendo classificadas como mesoporosas, de acordo com a IUPAC (1985).

4.2 Caracterização Química

A composição química obtida por fluorescência de raios X (FRX) da amostra de saibro (SWSZ) e de zeólita (SWZ) indicam os elementos predominantes da matriz mineral, apresentada na forma de seus óxidos simples (Tabela 11). A amostra SWSZ mostra a predominância de compostos aluminossilicatos indicados pelos valores de SiO_2 e Al_2O_3 , e importante presença dos demais elementos esperados em rocha vulcânica, como Ca, Fe, K, Mg e Na. Por sua vez a amostra SWZ apresenta uma composição predominante de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO, indicando que são zeólitas cálcicas.

A perda ao fogo (*loss on ignition* – LOI) a 1000°C das amostras foi de 6,82% para SWSZ e de 12,57% para SWZ, principalmente decorrente da perda de água adsorvida pelos minerais de zeólita.

Tabela 11 – Composição percentual dos óxidos simples dos elementos predominantes da amostra de saibro (SWSZ) e de zeólita (SWZ)

Elemento	Unidade	SWSZ	SWZ
SiO ₂	%	53,10	52,90
Al ₂ O ₃	%	16,30	22,10
Fe ₂ O ₃	%	10,00	0,41
CaO	%	6,37	11,80
MgO	%	2,98	<0,10
TiO ₂	%	1,11	0,04
P ₂ O ₅	%	0,20	0,02
Na ₂ O	%	3,67	0,41
K ₂ O	%	0,47	0,31
MnO	%	0,12	0,01
LOI	%	6,82	12,57

Fonte: Autoria própria (2020).

A razão SiO₂/Al₂O₃ da amostra SWZ é de 2,39 sendo classificada como baixa sílica (SiO₂/Al₂O₃ < 4) conforme Perego et al. (2013) e Santos (2014). De modo geral, quanto menor é a razão SiO₂/Al₂O₃ maior é a quantidade de Al³⁺, e consequentemente maior é a capacidade de troca catiônica do material, visto que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa que é compensada por um cátion (IZIDORO, 2008). A amostra SWSZ devido a diversidade mineral não permite a classificação SiO₂/Al₂O₃.

A análise química dos elementos majoritários e elementos-traços por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) foram realizadas com as amostras de saibro (SWSZ) e zeólita (SWZ), conforme pode ser observada na Tabela 12.

Tabela 12 – Composição química dos elementos majoritários e elementos-traços da amostra de saibro (SWSZ) e zeólita (SWZ)

Elemento	Unidade	SWSZ	SWZ
Ag	mg.L ⁻¹	< 3	< 3
Al	%	7,88	3,79
As	mg.L ⁻¹	< 10	< 10
Ba	mg.L ⁻¹	88	4
Be	mg.L ⁻¹	< 3	< 3
Bi	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
Ca	%	4,46	6,94
Cd	mg.L ⁻¹	< 3	< 3
Co	mg.L ⁻¹	30	< 8
Cr	mg.L ⁻¹	32	5
Cu	mg.L ⁻¹	108,5	12
Fe	%	7,41	0,16
Hg	mg.L ⁻¹	< 0,05	< 0,05
K	%	0,39	0,22
La	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
Li	mg.L ⁻¹	16	< 3
Mg	%	1,67	0,02
Mn	%	0,09	< 0,01
Mo	mg.L ⁻¹	< 3	< 3
Na	%	2,75	0,16
Ni	mg.L ⁻¹	42	4
P	%	0,09	< 0,01
Pb	mg.L ⁻¹	< 8	< 8
S	%	< 0,01	< 0,01
Sb	mg.L ⁻¹	< 10	< 10
Sc	mg.L ⁻¹	27	< 5
Se	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
Sn	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
Sr	mg.L ⁻¹	66	32
Th	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
Ti	%	0,63	0,02
Tl	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
U	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
V	mg.L ⁻¹	348	18
W	mg.L ⁻¹	< 20	< 20
Y	mg.L ⁻¹	18	< 3
Zn	mg.L ⁻¹	99	6
Zr	mg.L ⁻¹	142	10

Fonte: Autoria própria (2020).

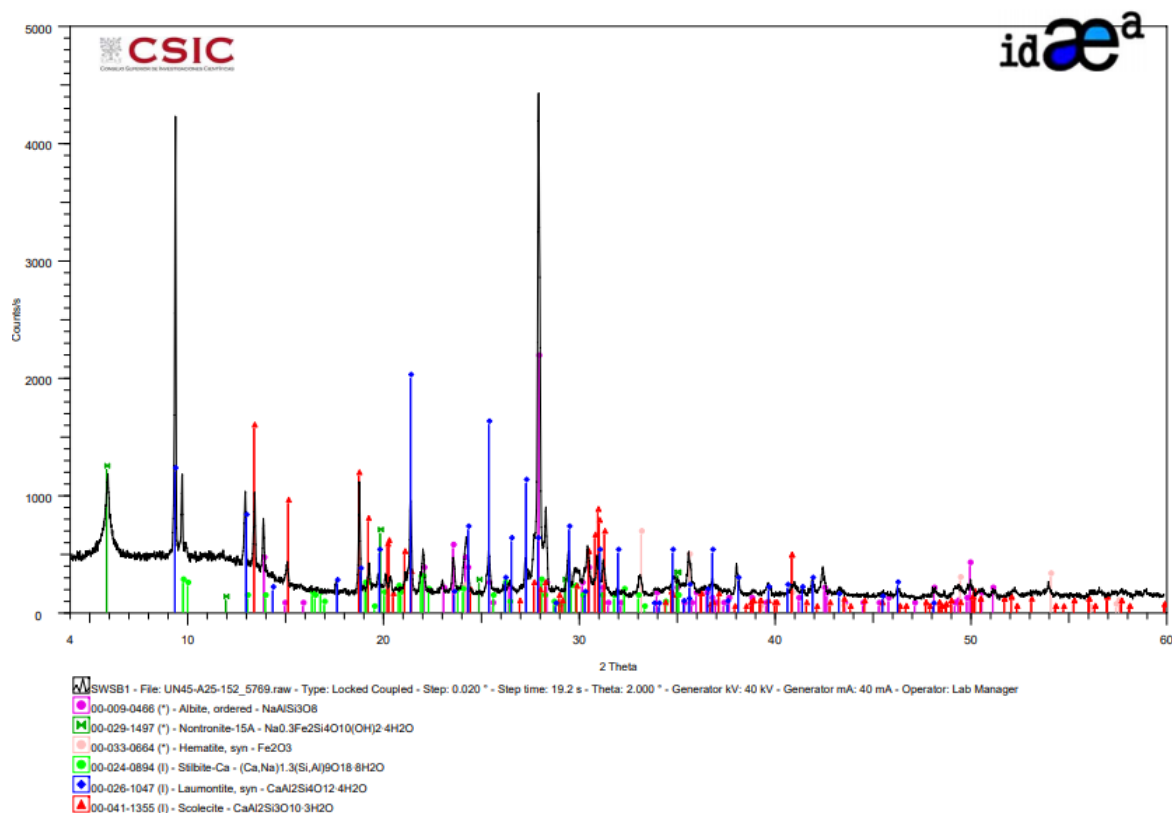
Nota 1: N.A Não analisado.

A amostra de saibro (SWSZ) mostra a predominância dos elementos majoritários Al, Ca, Fe, Mg, Na, enquanto a amostra de zeólita (SWZ) indica a predominância dos elementos majoritários Al e Ca. Esse resultado corrobora com a análise de fluorescência de raios X (FRX) apresentado na Tabela 11. Para ambas as amostras os elementos tóxicos (As, Cd, Hg e Pb) apresentaram níveis abaixo da detecção.

4.4 Caracterização Mineralógica

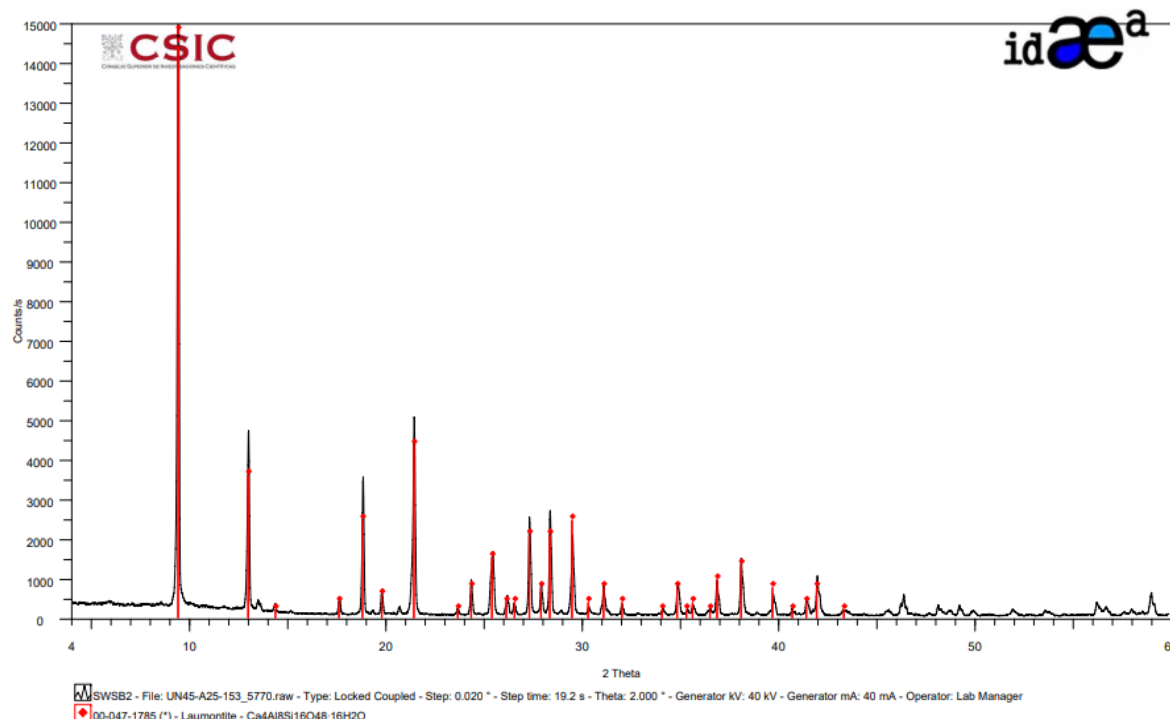
A análise de difração de raios X (DRX) da amostra de saibro (SWSZ) e de zeólita (SWZ) são apresentadas nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 – Análise difração de raios X do saibro (SWSZ)



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 15 – Análise difração de raios X da zeólita (SWZ)



Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados da amostra de saibro (SWSZ) indicaram a predominância das fases cristalinas feldspato plagioclásio (albita), óxido de ferro (hematita) e de minerais adsorventes como zeólita (escolécita, estilbita, laumontita) e argilossilicato da família das esmectitas (nontronita). A amostra de zeólita (SWZ) mostra a presença predominante da zeólita laumontita.

A Tabela 13 apresenta as principais fases cristalinas encontradas na amostra de saibro (SWSZ) a partir do resultado da difratometria de raios X e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 13 - Fases cristalinas presentes na amostra de saibro (SWSZ)

Fase	Fórmula Química	Classe	Subgrupo
Estilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Silicatos	Zeólita
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Silicatos	Zeólita
Escolécita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Silicatos	Zeólita
Nontronita	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}_{0,5})_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Silicatos	Argilossilicato
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Silicatos	Feldspato
Hematita	Fe_2O_3	Óxidos	Óxido de Ferro

Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados das análises de DRX mostram a diversidade e complexidade mineral do saibro estudado. A presença de silicatos sódicos, cálcicos e ferro magnesianos explica a predominância deste elemento nas análises químicas. Particularmente importante para o estudo é a presença dos minerais adsorventes dos grupos da zeólita e argilossilicatos do grupo das esmectitas.

A Tabela 14 apresenta a principal fase cristalina encontrada na amostra de zeólita (SWZ) a partir do resultado da difratometria de raios X e sua respectiva fórmula química.

Tabela 14 - Fase cristalina presente na amostra de zeólita (SWZ)

Fase	Fórmula Química	Classe	Subgrupo
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Silicatos	Zeólita

Fonte: Autoria própria (2020).

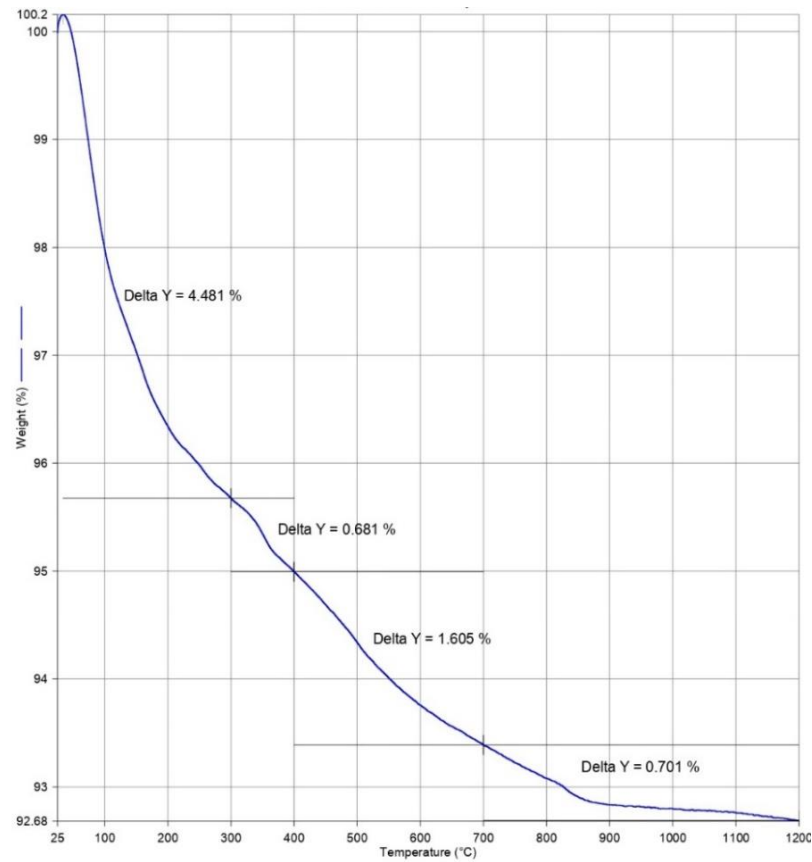
Segundo Bergmann et al. (2013) o bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre, que engloba o município de Picada Café apresenta as paragêneses escolecita, laumontita e heulandita, bem como minerais da família da sílica e argilominerais. Dresch (2010) menciona escolecita, heulandita, estilbita, e chabazita em uma saibreira de Picada Café.

A análise termogravimétrica (TGA) permite a determinação da perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura ocorrida no processo (GALINDO, 2012). Através da análise térmica diferencial (DTA) é possível visualizar com mais precisão os eventos que estão ocorrendo (SILVA, 2017) e relacionar com a natureza endotérmica e exotérmica dos processos de decomposição térmica.

Segundo Fungaro e Borrelly (2012) a perda inicial de massa em temperatura abaixo de 100°C e por volta de 100 a 140°C é causada pela dessorção de água fisicamente adsorvida dentro dos poros da estrutura da zeólita, podendo ocorrer em uma única etapa ou em várias etapas. Conforme Wahara (2015) a água presente nas cavidades da zeólita geralmente são eliminadas com o aumento da temperatura, justificando as porcentagens de perda de massa. Nas esmectitas, a água interlamelar é perdida, na sua maior parte, por aquecimento entre as temperaturas 100 e 250°C (DEER et al., 2000).

A amostra de saibro (SWSZ) foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 16, mostram a curva de TGA.

Figura 16 – Curva TGA da amostra de saibro (SWSZ)



Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) da amostra de saibro são apresentados na Tabela 15, permitindo avaliar em função das faixas de temperaturas os percentuais de perda de massa.

Tabela 15 – Perdas de massa na amostra de Saibro (SWSZ)

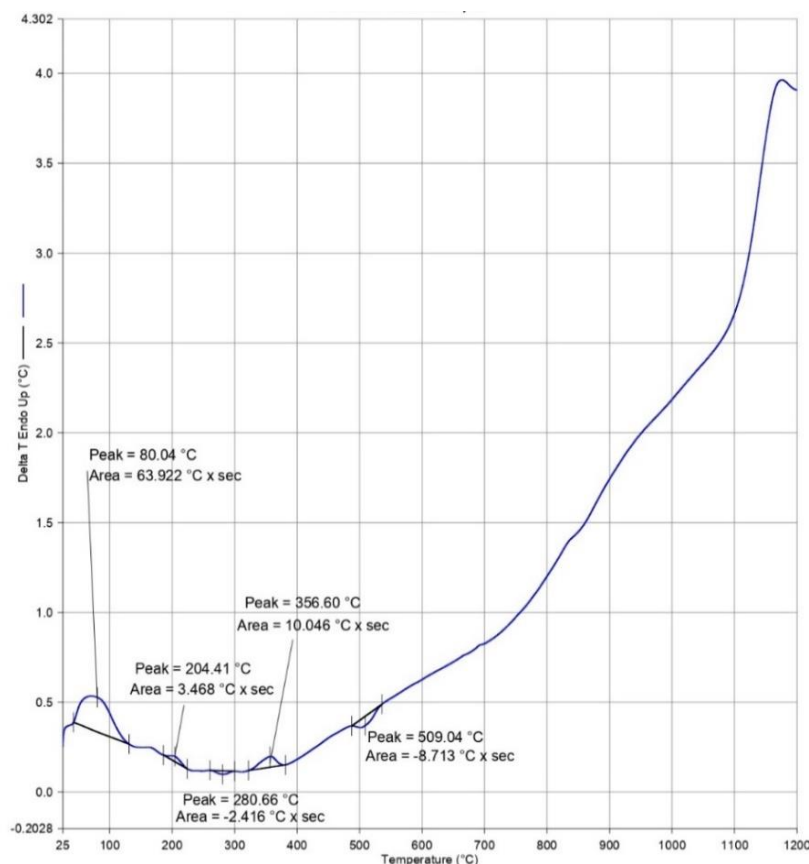
Estágio	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
I	25 – 300	4,481
II	300 – 400	0,681
III	400 – 700	1,605
IV	700 - 1200	0,701

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que a amostra apresenta quatro estágios de perda de massa na faixa de temperatura de 25 a 1200° C. Sendo o primeiro de 4,481% na temperatura até 300°C, o segundo de 0,681% da temperatura de 300 a 400°C, o terceiro de 1,605% na temperatura de 400 a 700°C e o quarto de 0,701% na temperatura de 700 a 1200°C, totalizando uma perda de massa de 7,468%. Essa perda de massa é coerente com o resultado da perda ao fogo observada na análise de fluorescência de raios X (FRX), que foi de 6,82% (Tabela 11).

A curva de DTA (Figura 17) mostra três picos exotérmicos em torno das temperaturas 80,04; 204,41 e 356,60°C e dois picos endotérmicos nas temperaturas de 280,66 e 509,04°C. A presença desses eventos exotérmicos para o material pode ser um indicativo da decomposição da zeólita, da presença de diferentes fases do material (SCHMIDT, 2014), e da mudança de fase (AMIRI, 2019). Os eventos endotérmicos apresentam baixa intensidade de picos e podem estar associados à perda de água e a decomposição de material fracamente ligado à estrutura das zeólitas.

Figura 17 – Curva DTA da amostra de saibro (SWSZ)



Fonte: Autoria própria (2020).

4.5 Ensaio de Lixiviação

O ensaio de lixiviação com água deionizada foi realizado com a amostra de saibro (SWSZ) com a finalidade de avaliar a liberação de elementos químicos, visando conhecer os efeitos do material mineral na qualidade da água a ser tratada com ele.

As medições do pH compreenderam o da água deionizada (pH 5,46), do lixiviado ao adicionar a amostra de saibro (pH 7,37) e do lixiviado após 24 horas (pH 7,81). Esses valores mostram o caráter neutro que o material mineral promove sobre a solução aquosa.

A Tabela 16 apresenta os resultados de concentração dos elementos químicos por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) da solução de lixiviado (SWBF1N).

Tabela 16 – Concentração dos elementos químicos da solução de lixiviado (SWBF1N)

Elemento	Unidade	SWBF1N
Al	mg.L ⁻¹	60,9
As	mg.L ⁻¹	<0,1
Ca	mg.L ⁻¹	44,05
Cd	mg.L ⁻¹	0,03
Fe	mg.L ⁻¹	56,6
K	mg.L ⁻¹	15
Mg	mg.L ⁻¹	31,09
Mn	mg.L ⁻¹	2,03
Na	mg.L ⁻¹	25
Pb	mg.L ⁻¹	0,19
Se	mg.L ⁻¹	<0,2
Si	mg.L ⁻¹	170,9

Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados da Tabela 16 mostram a predominância dos elementos Si (170,9 mg.L⁻¹), Al (60,9 mg.L⁻¹), Fe (56,6 mg.L⁻¹), Ca (44,05 mg.L⁻¹), Mg (31,09 mg.L⁻¹), Na (25 mg.L⁻¹) e K (15 mg.L⁻¹) que são liberados do material mineral na lixiviação com água deionizada. Esses elementos (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na e K) são predominantes na amostra de saibro (SWSZ) conforme observado na análise de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) na Tabela 12.

Para os elementos tóxicos foi detectado a liberação de Pb ($0,19 \text{ mg.L}^{-1}$), apesar da análise química elementar da amostra de saibro não ter sido detectado mesmo em condições de elementos-traço. Esse resultado indica que o elemento Pb pode estar presente na matriz mineral.

4.6 Ensaio de Adsorção de Chumbo em Solução Aquosa

Considerando o resultado da análise de caracterização da área de superfície específica (Tabela 10) da amostra de saibro (SWSZ) que foi superior da amostra de zeólita (SWZ), o seu baixo custo e alta disponibilidade, a amostra de saibro *in natura* foi escolhida para ser utilizada no tratamento de efluente.

O efluente sintético foi preparado com uma solução de Nitrato de Chumbo PA ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e compreendeu três níveis de concentração de chumbo, o primeiro na concentração de $0,331 \text{ mgPb.L}^{-1}$, o segundo com 10 mgPb.L^{-1} e o terceiro com 200 mgPb.L^{-1} .

O ensaio de adsorção de chumbo foi realizado com a amostra de saibro (SWSZ) em níveis diferentes de faixas granulométricas. Para avaliação da retenção de cátions de chumbo (Pb^{+2}) comparou-se as concentrações de Pb e outros elementos antes e após três etapas de tratamento em leito de material mineral.

A Tabela 17 apresenta os resultados da análise química de elementos majoritários e elementos-traços por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) da amostra bruta *in natura* (SWSZt), e depois da utilização no tratamento da solução de nitrato de chumbo, compreendendo a faixa granulométrica 2,00 mm a 1,00 mm (SWSZtB) e a faixa granulométrica 9,50 mm a 4,76 mm (SWSZtC).

Tabela 17 – Composição química dos elementos majoritários e elementos-traços das amostras SWSZt, SWSZtB e SWSZtC

Elemento	Unidade	SWSZt	SWSZtB	SWSZtC
Al	%	6,3	6,74	7,24
As	mg.L ⁻¹	< 10	< 10	< 10
Ca	%	3,57	3,49	4,11
Cd	mg.L ⁻¹	< 3	< 3	< 3
Fe	%	6,63	6,43	7,31
Hg	mg.L ⁻¹	< 0,05	N.A	N.A
K	%	1,15	1,16	1,4
Mg	%	2,35	2,51	2,7
Mn	%	0,09	0,09	0,1
Na	%	1,88	1,83	2,12
Pb	mg.L ⁻¹	< 8	68	549
Se	mg.L ⁻¹	< 20	< 20	< 20

Fonte: Autoria própria (2020).

Nota 1: N.A Não analisado.

Observa-se que a amostra de saibro *in natura* (SWSZt) apresenta níveis de As, Cd, Hg e Pb abaixo do nível de detecção do método analítico. Por sua vez, os materiais utilizados após o tratamento indicaram retenção de Pb com teores de 68 mg.L⁻¹ na amostra SWSZtB e 549 mg.L⁻¹ na amostra SWSZtC, indicando um nível de retenção significativamente maior para o material de maior granulometria (SWSZtC). Esse resultado era esperado, pois o material de maior granulometria (SWSZtC) apresenta alta permeabilidade e durante o tratamento recebeu uma carga poluidora maior, enquanto o material de menor granulometria (SWSZtB) atuou como polidor.

Os teores dos demais elementos constituintes não apresentaram variações significativas, que indicassem alteração da composição majoritária.

A Tabela 18 apresenta os resultados de concentração dos elementos químicos por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) das soluções antes do tratamento (L1, L2, L3) e das soluções após o tratamento (L2, L4 e L6).

Tabela 18 – Concentração dos elementos químicos para as soluções antes do tratamento (L1, L3 e L5) e soluções após o tratamento (L2, L4 e L6)

Elemento	Unidade	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Al	mg.L ⁻¹	1,5	< 0,5	0,8	1	< 0,5	< 0,5
As	mg.L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ca	mg.L ⁻¹	< 0,05	4,99	1,31	5,21	< 0,05	21,42
Cd	mg.L ⁻¹	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Fe	mg.L ⁻¹	5,5	< 0,5	5,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5
K	mg.L ⁻¹	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Mg	mg.L ⁻¹	3,4	2,795	0,21	6,22	< 0,01	11,27
Mn	mg.L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Na	mg.L ⁻¹	< 0,01	6,77	1,44	6,27	3,16	10,7
Pb	mg.L⁻¹	0,27	< 0,08	7,92	< 0,08	198,07	0,05
Se	mg.L ⁻¹	1,1	< 0,2	1,2	1,6	0,6	< 0,2
Si	mg.L ⁻¹	< 0,5	25,3	4,5	32,6	8,6	27

Fonte: Autoria própria (2020).

Nota 1: A concentração do elemento Pb das soluções L5 e L6 foi determinada no Laboratório *Research Center in Multiscale Science and Engineering* da *Universitat Politècnica de Catalunya* (TECH UPC).

A análise da solução L1 mostra uma solução contendo 0,27 mg.L⁻¹ de Pb, que após o tratamento no leito do material mineral mostra a remoção do Pb, além do Al, Fe, Mg, Se, porém sendo mineralizada em Ca, Na, Si. Uma nova solução foi preparada gerando a solução L3 contendo 7,92 mg.L⁻¹ de Pb. Novamente houve remoção total do Pb e do Fe, com o incremento do Al, Ca, Mg, Na, Se, Si. Da mesma forma uma terceira solução foi preparada L5 contendo 198,07 mg.L⁻¹ de Pb e submetida ao tratamento no leito do material mineral. Apesar da alta concentração de Pb, este composto tóxico foi totalmente removido apresentando uma remoção de 99,97%, produzindo um efluente isento de chumbo, mas mineralizado em Ca, Mg, Na, Si.

Estudos demonstraram a eficiência da utilização de zeólitas e esmectitas no tratamento de efluentes com metais pesados, como o chumbo. Shinzato et al. (2009) avaliaram a eficiência da zeólita natural e de sua rocha hospedeira (dacito amigdalóide), da região de Timburi (SP), no processo de remoção de Pb²⁺. Os resultados mostraram que as amostras de modernita revelaram que 98,18% do Pb²⁺ pode ser removido de soluções contendo até 100 mg.L⁻¹ desse metal. O dacito apresentou elevada eficiência (cerca de 100%) no tratamento de efluentes contendo até 50 mg.L⁻¹ de Pb²⁺. Da mesma forma, Mota et al. (2015) estudaram a eficiência do argilomineral esmectita possuindo caulinita e quartzo em sua composição no

processo de remoção de chumbo. Os resultados após os ensaios de remoção de Pb^{2+} mostraram uma eficiência de 99,44% em solução contendo 50 mg.L^{-1} .

O estudo de adsorção de chumbo se mostrou eficaz para diminuição e adequação do metal pesado Pb à legislação ambiental em vigor CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017 e alcançou resultados melhores dos encontrados na bibliografia. Tendo em vista que o experimento compreendeu três diferentes níveis de concentrações de Pb no tratamento em leito do material mineral, e em todos os tratamentos houve a completa remoção do Pb, indicando que este material mineral contendo zeólitas e esmectitas possui uma capacidade de remoção de chumbo superior a $0,5 \text{ gPb.kg}^{-1}$ e de 99,97% para solução contendo $198,07 \text{ mgPb.L}^{-1}$.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado a caracterização das qualidades adsorptivas de amostra de basalto amigdalóide alterado, denominado saibro, visando seu uso no tratamento de efluentes contendo chumbo.

A caracterização física do parâmetro superfície específica mostrou que a amostra de saibro (SWSZ) foi significativamente superior em relação a amostra de zeólita (SWZ), sendo de $13,94 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o saibro e $1,29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para de zeólita. O processo de ativação das amostras implicou em comportamento semelhantes para as amostras, havendo redução da área de superfície específica quando ativadas com cloreto de sódio (NaCl) 1 mol.L^{-1} e aumento quando ativadas com ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L^{-1} .

A caracterização química das amostras de saibro (SWSZ) e de zeólita (SWZ) apresentaram níveis abaixo da detecção do método analítico para os elementos tóxicos As, Cd, Hg, Pb.

A caracterização mineralógica através da difração de raios X (DRX) da amostra de saibro (SWSZ) mostrou a diversidade e complexidade mineral através da presença de feldspato plagioclásico (albita), de óxido de ferro (hematita) e de minerais com características adsorventes zeólita (escolécita, estilbita e laumontita) e argilossilicato da família da esmectita (nontronita). A amostra de zeólita (SWZ) indicou a predominância da zeólita laumontita.

O ensaio de lixiviação com água deionizada da amostra de saibro (SWSZ) mostrou a predominância dos elementos Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K. Além disso, foi detectado a presença do elemento tóxico Pb.

O ensaio de adsorção de chumbo realizado com amostra de saibro (SWSZ) compreendeu três níveis de concentrações de Pb no tratamento em leito do material mineral. A montagem experimental para o tratamento de chumbo em solução atingiu a remoção de 99,97% para o maior nível de concentração da solução efluente de $198,07 \text{ mgPb.L}^{-1}$.

O carregamento de chumbo ao final do experimento foi de aproximadamente $0,5 \text{ gPb.kg}^{-1}$ de saibro.

As propriedades adsorventes da amostra de saibro, basalto amigdalóide alterado, possivelmente fornecida pelos minerais de zeólita e esmectita presentes, indicam a potencialidade da sua utilização para remoção de cátions de metais pesados, como o Pb, em processos de tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P. de, NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- AMIRI, A. **Identification and characterisation of natural zeolites from Parana Basin, Southern Brasil: agricultural and environmental application**. 2019. The University of Queensland, Australian, 2019.
- ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502: Rochas e Solos**. Rio de Janeiro, 1995.
- BAERLOCHER, C.; HELMREICH, B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 5. ed. Elsevier, 2001.
- BERGMANN, M.; SILVEIRA, C. A. P.; BANDEIRA, R.; BAMBERG, A.; MARTINAZZO, R.; GRECCO, M. Basalto amigdalóide à zeolitas da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná: potencial para uso agrônômico. In: II Congresso Brasileiro de Rochagem, Poços de Caldas, **Anais...**, p. 168-180, 2013.
- BOER, S. C. de. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, a partir da síntese da zeólita Na-P1 de cinzas pesadas de carvão**. 2012. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2013.
- BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: Modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Autarquia Associada À Universidade de São Paulo – São Paulo, 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**.
- BRECK, D.W. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use**. New York: Wiley Interscience publication, 1973.
- CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólita 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergentes e descontaminação ambiental**. 2012.

Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CEDILLO, M. J. J. **Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos**. 2004. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidad Autónoma Del Estado Del Estado de México, Toluca, 2004.

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**. Washington: Bureau of Mines, 1987.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COGO, J. M. **Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: Estudo da cinética e equilíbrio do processo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

CONSEMA. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 355 de 19 de julho de 2017. **Critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul**.

COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J. A.; MINATO, H.; NICKEL, E. H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D. R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M. I.; SHEPPARD, R. A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals; Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 1571-1606, 1997.

CUNHA, C. de O.; SOUZA, R. de C. R.; SILVA, A. M. R. B. da, SANTOS, W. F.; SILVA, V. L. da. Avaliação da qualidade de um poço do Ceará/Fortaleza utilizando análise de componentes principais e aplicação da argila esmectita na remoção de ferro. **I congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo**, São Paulo, 2009.

DALMORA, A. C. **Estudo da viabilidade de uso remineralizador contendo zeólitas em plantio de eucalipto (*Eucalyptus saligna*; SMITH, 1797)**. 2017. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2017.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, Y. **Minerais constituintes das rochas: Uma introdução**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000.

DEZOTTI, M.; BASSIN, J. P.; BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; VALENTIM, A. C. S. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DRESCH, I. C. da C. **Caracterização das propriedades macroscópicas de zeólitas na região entre os municípios de Picada Café e Morro Reuter – RS.** 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2010.

DUARTE, A. C. P.; MONTE, M. B. M.; LUZ, A. B.; LEAL, G. P. **Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais.** CETEM - Comunicação técnica elaborada para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife (PE), 2002.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **BS EN 12457-2:** Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). EN, 2002.

FERREIRA, A. M. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados à partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas.** 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FERREIRA JÚNIOR, J. J. **Remoção de chumbo e cobre usando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente.** 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

FERREIRA, S. S.; GUARINO, A. W. S.; AGUIAR, M. R. M. P. de. Avaliação do comportamento de argila natural brasileira na adsorção de íons cádmio presentes em efluentes. **15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, 2002.

FIALHO, F. L.; VALDUGA, D. M.; MÜCKE, J. S.; KAUTZMANN, R. M. Determinação da adsorção de nitrogênio amoniacal em agregado de rocha contendo zeólita, uma ideia ao polimento de efluente. SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 14, 2018, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...ABES**, 2018.

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

FIGUERÊDO, E. S. **Estudo das propriedades estruturais, ácidas e catalíticas da zeólita ferrierita.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 345, p. 77-83, 2012.

GALINDO, L. S. G. **Remoção de íons de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo fluidgel.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GOTTARDI, G.; GALLI, E. **Natural Zeolites.** Berlin: Springer, 1985.

GIANNETO, P. G.; MONTER, R. A.; RODRÍGUEZ, I. G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2ª ed. Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica, 1990.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LONFRANO, G. **Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process**. In: G. Lofrano (ed.), *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, 2012.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S. VIANA, R. R. Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co (II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, V. 31, n. 2, p. 353-359, 2008.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, 2002.

HANNA, R. A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A. L. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP, como adsorventes de compostos petroquímicos. **Revista Ciência & Engenharia**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 59-66, 2005.

HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo Hexavalente Através de Processos de Biossorção em Algas Marinhas**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

HILDEBRANDO, E. A.; VALENZUELA, M. G. S.; NEVES, R. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 354, p. 273-278, 2014.

HORN, M. B. **Remoção de metais da drenagem ácida de minas por precipitação química e por troca iônica com zeólita NaP1**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

IZIDORO, J. de C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. **Water Res.**, v. 36, p. 784– 2792, 2002.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JANASI, V. de A.; NEGRI, F. de A.; MONTANHEIRO, T. J.; FREITAS, V. A. de; ROCHA, B. C. da; REIS, P. M. Geoquímica do magmatismo basáltico eocretácico na região

de Piraju-Ourinhos, SE do Brasil, e implicações para a estratigrafia da Formação Serra Geral. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 37, n.1, p.148-162, 2007.

JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 74-129, 1985.

JHA, B.; SING, D. N. **Fly ash zeolites innovations, applications, and directions**. Singapore: Springer, 2016.

JIEXIANG, G., SUREN, T. The application of natural zeolite in China, *In: Proceeding of the international congress on applied mineralogy*. Fremantle: Wester Australia, 1993.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAM, R. C.; PERRY, R. Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals effluents. **Journal Chemical Biotechnology**, v. 59, p. 121-126, 1994.

LACERDA, L V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota - RS**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LEOTE, M.; FIALHO, F. L.; VALDUGA, D.; TAFFAREL, S. R.; KAUTZMANN, R. M. Utilização de amostra de zeólita em tratamento terciário de efluente líquido. **11º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, Porto Alegre, 2018.

LIMA, R. C. **Zeólita Mordenita: Um estudo sobre a formação e o tamanho dos cristais**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

LINS, F. A. **Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural estilbita através do processo de troca iônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LINS, C. M. M. **Avaliação da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca/PE**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

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

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MANCINI, P. S. **Estabilização do chumbo por solidificação em cinzas de bagaço de cana incorporada em concreto.** 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2020.

MAURÍCIO, R. G. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processos de separação de membranas e zeólita natural.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MORAES, D. S.; ROCHA, K. K. N.; FILHO, G. N. R.; ANGELICA, R. S.; ZAMIAN, J. R. Caracterização físico-química de argila esmectítica da porção sul da Amazônia Legal (Brasil) visando seu emprego como catalisador. **48º Congresso Brasileiro de Química**, Rio de Janeiro, 2008.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. Análise estatística da adsorção de íons Pb^{2+} pela argila chocolate B (natural e modificada) avaliando os efeitos da concentração inicial e pH em sistema de banho finito. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, v. 1, p. 7330-7337, 2015.

MURATA, K. J; FORMOSO, M. L. L; ROISENBERG, A. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Geology**, v. 95, p. 455-467, 1987.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1. Ed. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014.

NETTO, D. **Utilização de zeólitas como adsorventes no tratamento terciário de efluentes líquidos provenientes de indústrias de processamento de leite.** 2011. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OLIVEIRA, S. A de. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

OLIVEIRA, L. A.; BARBOSA, T. L. A.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Comparação e caracterização de argilas esmectitas organofílicas visando uma maior eficiência na remoção de óleo. **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Águas de Lindóia, 2016.

OLIVEIRA, L. T. de. **Estudo da utilização de microalgas para retenção de chumbo em águas residuárias.** 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

PEREGO, C.; BAGATIN, R.; TAGLIABUE, M.; VIGNOLA, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 166, p. 37-49, 2013.

PEREIRA, E. A. L. **Caracterización geotécnica de la zeólita proveniente de las tobas de Quinamávida, Colbún, Región Del Maule, Chile**. 2013. Universidad Católica de la Santísima Concepción, 2013.

PICCIN, J. S. **Resíduo Sólido da Indústria Coureira como Adsorvente Alternativo de Corantes**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2013.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. **Zeolitas Naturais. Comunicação Técnica Elaborada para Edição do Livro Rochas e Minerais: Usos e Especificações. Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

REZENDE, N. G. A. M.; ANGÉLICA, R. S. 1997. **Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil**. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, v. 4-B, p. 193-212, 1997.

ROCHA, J. de V. **Remoção de metais pesados de efluentes da indústria de galvanoplastia: modelagem dos dados de equilíbrio da adsorção isotérmica de zinco por zeólita 4A**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2017.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgard Bücher Ltda, 1989.

SANTOS, L. V. dos A. **Síntese e caracterização das zeólita ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

SANTOS, E. A dos. **Funcionalização, caracterização e estudos de aplicação ambiental do argilomineral haloisita**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SAQUETO, K.; MACHADO, A.; SALVADOR, N. Aplicação de zeólita natural esolecita na remoção de Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} de soluções aquosas em diferentes valores de pH. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 05, p. 27-33, 2006.

SCHMIDT, R. de S. **Síntese de zeólita ZSM-5 a partir de casca de arroz e metacaulim comercial como fontes alternativas de sílica e alumina**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. de A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a

rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989-1994, 2009.

SILVA, G. L. da. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVA, S. A. B. da. **Estudos para a utilização dos argilominerais das jazidas de gipsita do Araripe PE para produção de pigmentos naturais**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SILVA, R. P. da. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SILVA, J. M. R. **Desenvolvimento de zeólita Y nanocristalina e aplicação para degradação termocatalítica de borra oleosa de petróleo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SOUSA, K. C. **Avaliação da capacidade de remoção de metais por zeólitas e diatomitas em solução simuladora de drenagem ácida de minas**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010.

STOLL, G. C. **Estudo de processos de sorção em zeólita modificadas para remoção de diferentes poluentes de água**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

TAFFAREL, S. R. **Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons Mn^{2+} e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 4, p.336-343, 2009.

TSCHERNICH, R. W. **Zeolites of the world**. Phoenix: Geoscience Press, 1992.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VALDUGA, D. M. **Investigação da capacidade da zeólita natural para remoção de nitrogênio amoniacal**. 2019. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2019.

WAHARA, K. K. K. **Preparação da zeólita sodalita via tratamento térmico, sua impregnação com íons Zn^{2+} e uma avaliação preliminar de sua eficiência na produção de biodiesel**. 2015. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. **Journal Harzardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 735-740, 2006

WYPYCH, G. **Handbook of Fillers**. 2. Ed. Toronto: ChemTec Publising, 2000.

ZADINELO, I. V. **Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e, sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de jundiá (*Rhamdia quelen*)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2014.