

Número: 379/2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**SANDRA MARIA DAL BOSCO**

**REMOÇÃO DE CROMO DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ROCHA  
SEDIMENTAR CONTENDO ZEÓLITA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

**Orientador:** Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

**Co-orientador:** Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

Agosto - 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP

Bibliotecário: Helena Joana Flipsen – CRB-8ª / 5283

D15r	<p>Dal Bosco, Sandra Maria. Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita / Sandra Maria Dal Bosco. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Cromo. 2. Zeólita. 3. Adsorção. I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.</p>
------	--

Título e subtítulo em inglês: Chromium removal from aqueous solution using zeolite bearing sedimentary rock.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Chromium, Zeolite, Adsorption.

Área de Concentração: Geologia e Recursos Naturais.

Titulação: Mestre em Geociências.

Banca examinadora: Jacinta Enzweiler, Ricardo César Aoki Hirata.

Data da Defesa: 24-08-2007

Programa de Pós-Graduação em Geociências



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**AUTORA: SANDRA MARIA DAL BOSCO**

**REMOÇÃO DE CROMO DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ROCHA  
SEDIMENTAR CONTENDO ZEÓLITA**

**Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo**

**Co-orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica**

**Aprovada em: 24/08/2007**

olite

**Examinadores:**

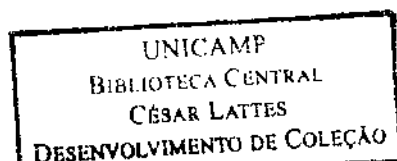
**Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jacinta Enzweiler**

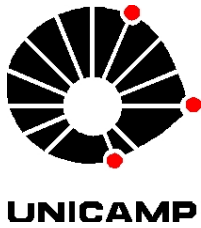
**Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata**

*Bernardino de Figueiredo* Presidente  
*Jacinta Enzweiler*  
*Ricardo César Aoki Hirata*

20084427



Campinas, 24 de agosto de 2007



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**AUTORA: SANDRA MARIA DAL BOSCO**

**REMOÇÃO DE CROMO DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ROCHA  
SEDIMENTAR CONTENDO ZEÓLITA**

**Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo**

**Co-orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica**

**Aprovada em: 24/08/2007**

**Examinadores:**

**Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo** \_\_\_\_\_ **Presidente**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jacinta Enzweiler** \_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata** \_\_\_\_\_

Campinas, 24 de agosto de 2007

Dedico este trabalho especialmente  
ao meu pai, José Antonio Dal Bosco.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por abrirem mão de tantas coisas para que eu possa continuar seguindo.

Ao André, pela amizade, companhia e apoio, e por acreditar em mim.

À Theo, pelo suporte e por fazer com que eu sinta sua amizade mesmo à distância.

À Dea, Edinho (*in memorian*), Beti e Edson, pela grande amizade e proteção que muitas vezes me faz sentir como parte da família maravilhosa que são.

Ao Fernando, pelo apoio e amizade, sempre acompanhados de um peculiar bom humor.

Ao Cassius, pelas longas conversas, conselhos, apoio e amizade, sem a qual eu não teria chegado até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo, por tudo.

À banca examinadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jacinta Enzweiler e Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata, pelas enriquecedoras críticas e sugestões.

À Val e Ednalva, por toda ajuda e carinho.

À Lúcia, Aparecida, Dailto e Rômulo, pela ajuda técnica.

Ao Wagner, Ronaldo, Dalmo e Pedro, pessoas às quais devo muito do que sou hoje.

Aos amigos Veri, Joseane, Jana, Sérgio Komati, Aloísio, Renato, Rodrigo, Tharsila, Érico, Fabrício, Fanny, Jimena, Paulão, Lobinho, Ju, Bairral, Rafael, Kazzuo, Oderson, Bienvenido, Sebastião, Alexandre, Átila, Claudinha, Jonatas, Pedro, Rossin e Rogério.

À Aline, Soraia, Michele, Rafaela e Nathália, pela acolhida e confiança, pela amizade, por todas as horas de conversa, risadas e conselhos.

À Fapesp e ao CNPq, pelo auxílio a esta pesquisa.

## SUMÁRIO

Introdução.....	1
Revisão Bibliográfica. ....	3
O cromo. ....	3
O cromo na atmosfera.....	4
O cromo no solo. ....	4
O cromo em sedimentos. ....	5
O cromo nos oceanos.....	5
O cromo em água subterrânea. ....	6
Especiação do cromo. ....	7
Adsorção e troca iônica. ....	10
Zeólitas. ....	11
Ocorrência natural de zeólita no Brasil. ....	12
Objetivos.....	15
Materiais e Métodos. ....	16
Caracterização das amostras.....	16
Determinação da capacidade de troca catiônica.....	17
Cinéticas de troca iônica.....	18
Influência da concentração inicial da solução na remoção de cromo.....	18
Influência do pH na remoção de cromo.....	19
Influência da temperatura na remoção de cromo.....	19
Dessorção de cromo das amostras Zeo60 e Zeo80.....	19
Resultados e Discussão.....	20
Caracterização das amostras.....	20
Determinação da capacidade de troca catiônica.....	22
Cinéticas de troca iônica.....	23
Influência da concentração inicial da solução na remoção de cromo.....	24
Influência do pH na remoção de cromo.....	26
Influência da temperatura na remoção de cromo.....	27
Dessorção de cromo das amostras Zeo60 e Zeo80.....	28
Conclusões.....	30
Referências Bibliográficas.....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração inicial de cromo nas soluções utilizadas nos testes de troca iônica.....	18
Tabela 2: Distribuições granulométricas das amostras Zeo60 e Zeo80..	20
Tabela 3: Concentração de elementos maiores (%) e traços ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nas amostras Zeo60 e Zeo80. ....	21
Tabela 4: Capacidade de troca catiônica das amostras expressa em miliequivalente de Cu/100 gramas de amostra.....	23
Tabela 5: Massas iniciais de cromo em 60 mL de solução e quantidades de cromo retidas em miligrama de metal por grama de amostra Zeo60, sendo “R” as replicatas realizadas. ....	25
Tabela 6: Massas iniciais de cromo em 60 mL de solução e quantidades de cromo retidas em miligrama de metal por grama de amostra Zeo80, sendo “R” as replicatas realizadas. ....	26



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama Eh-pH para o sistema Cr-H <sub>2</sub> O a temperatura ambiente .....	9
Figura 2: Arenito do qual foi extraída a amostra contendo zeólita.....	13
Figura 3: Detalhe dos grãos de zeólita contidos na amostra .....	14
Figura 4: Difrátogramas das amostras Zeo60 e Zeo80 .....	22
Figura 5: Cinéticas de adsorção para Cr(III) em Zeo60 (■) e Zeo80 (●). .....	24
Figura 6: Remoção de Cr(III) de soluções contendo diferentes concentrações iniciais para a amostra Zeo60 .....	24
Figura 7: Remoção de Cr(III) de soluções contendo diferentes concentrações iniciais para a amostra Zeo80.....	25
Figura 8: Influência do pH na remoção de Cr(III) pelas amostras Zeo60 e Zeo80. ....	27
Figura 9: Influência da temperatura na retenção de Cr(III) pelas amostras Zeo60 e Zeo80. ....	28
Figura 10: Dessorção de cromo da amostra Zeo60 e Zeo80.....	28



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**REMOÇÃO DE CROMO DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ROCHA  
SEDIMENTAR CONTENDO ZEÓLITA**

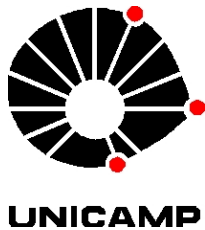
**RESUMO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Sandra Maria Dal Bosco**

Além do enriquecimento de metais pesados em águas subterrâneas devido aos processos biogeoquímicos que ocorrem na natureza, as atividades industriais, agrícolas e outras têm contribuído para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando importantes fontes de contaminação dos corpos aquáticos e provocando preocupações principalmente quando se considera que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar. O cromo, objeto deste estudo, é um dos metais potencialmente tóxicos encontrados em água subterrânea. Em águas naturais, o cromo pode ocorrer nas formas químicas Cr(III) e Cr(VI), estáveis em meio aeróbio. A ingestão de águas contaminadas com Cr(VI) pode causar vários danos à saúde como dermatite alérgica, ulcerações na pele, perfurações do septo nasal e câncer. Embora o Cr(III) seja reconhecido como menos móvel e menos tóxico que o Cr(VI), vários processos podem induzir o intercâmbio entre as espécies Cr(VI) e Cr(III) revelando a importância de prevenir concentrações excessivas de cromo em água. Neste trabalho, foi avaliado o comportamento de um arenito contendo zeólita, proveniente da Formação Corda, Bacia do Parnaíba, como trocador catiônico, visando à remoção de cromo de soluções aquosas. A pesquisa restringiu-se ao Cr(III) que, em solução aquosa, ocorre como um cátion, ao contrário do Cr(VI), que ocorre como ânion em solução, necessitando, por isso, de um trocador aniônico ou de uma pré-redução a Cr(III) para ser removido de soluções aquosas. Para os testes de troca iônica, foram utilizadas duas frações

granulométricas do material, <250  $\mu\text{m}$  (Zeo60) e <177  $\mu\text{m}$  (Zeo80). A presença de estilbita como a espécie de zeólita predominante nas amostras foi indicada por difratometria de raios X. Os testes foram realizados com 1,0 g da amostra em 60 mL de solução contendo Cr(III) em concentrações conhecidas, submetidos à agitação constante até que a reação atingisse o equilíbrio. O equilíbrio nas reações de troca iônica foi alcançado rapidamente, em cerca de 1 hora para Zeo80 e de 4 horas para Zeo60. A concentração de cromo presente na solução após as reações foi determinada por espectrometria de absorção atômica. Foi demonstrada uma eficiência de 99 % na remoção de cromo de uma solução contendo 10 mg L<sup>-1</sup> do metal em ambas as amostras. Nos testes realizados a 25, 40 e 60 °C, a temperatura não demonstrou influência significativa na remoção do metal de solução. A influência do pH da solução foi avaliada no intervalo de 3,0 a 5,0 e um aumento significativo na remoção de cromo foi registrado em pH = 5 atingindo-se o mesmo total de cromo removido da solução para ambas as amostras. Os testes de dessorção revelaram uma elevada capacidade de regeneração de ambas as amostras: cerca de 90 % do cromo adsorvido na amostra foi liberado para a solução no caso da Zeo60, e 93 % no caso da Zeo80. Os resultados obtidos indicam a possibilidade do uso do material na remoção do cromo de efluentes e água contaminada. Além disso, o fato de se tratarem de amostras naturais, não modificadas e, portanto de baixo custo, encontradas em depósitos sedimentares, ou seja, de fácil obtenção, pode também ser um estímulo para contínuos estudos visando viabilizar a sua aplicação em larga escala.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**CHROMIUM REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING ZEOLITE BEARING  
SEDIMENTARY ROCK**

**ABSTRACT**

**MASTER DISSERTATION**

**Sandra Maria Dal Bosco**

Heavy metal enrichment in groundwater can be due to natural biogeochemistry processes as well as to industrial, agricultural and other activities that contribute significantly to groundwater contamination and, hence, giving rise to great concerns when considering the extension of ionic dispersion via food chain. Chromium, object of the present study, is one of these potential toxic metals found in groundwater. In natural water, chromium may be found in the Cr(III) and Cr(VI) chemical forms, stable in aerobic environment. Ingestion of contaminated water for Cr(VI) can lead to health problems such as allergic dermatitis, ulcerate of skin, nasal septum perforation and cancer. Despite of Cr(III) being recognized as less mobile and less toxic than Cr(VI), several natural processes can induce interchange between Cr(VI) and Cr(III) species, revealing the importance of preventing excessive chromium concentration in water. In the present study, zeolite-bearing sandstone, originated from the Parnaíba Paleozoic basin, northeastern Brazil, was tested as a cationic exchange material for chromium removal from aqueous solution. Two grain-size fractions  $<250\ \mu\text{m}$  (Zeo60) and  $<177\ \mu\text{m}$  (Zeo80) were used. Essays were restricted to removal of Cr(III) species which occur cationic species in aqueous solution whereas the negative charged Cr(VI) species were not considered in the present study. Tests were performed using 1.0 g of each sample in 60 mL of solution with known initial Cr(III) concentrations kept agitated until equilibrium was attained (1 hour for Zeo80 and ca. 4 hours for Zeo60). After reactions,

the final Cr concentrations were determined by Atomic Absorption Spectrometry. The material response to ionic exchange showed to be very efficient for Cr(III) removal from solution at around 99 % when the cation initial concentration was 10 mg L<sup>-1</sup>. Tests were carried out at 25, 40 and 60 °C but the influence of temperature was not significant. The influence of solution pH was observed in the interval from 3.0 to 5.0 and an increase of Cr removal occurred at pH = 5 of equal amounts of chromium for both samples. The material easily regenerates after the desorption tests: ca. 90 % of adsorbed Cr was released from the Zeo60 sample and ca. 93 % from the Zeo80 sample. All the results support the recommendation of using this material for chromium removal from contaminated water and effluents. In addition, this low-cost material is natural, easily accessed from sedimentary deposits and does not need any previous treatment which can be a stimulus for continuing studies oriented to consider its application in large scale.

## INTRODUÇÃO

A contaminação natural e, principalmente, antrópica de efluentes por metais pesados tem atraído a atenção e constituído objeto de estudos diversos em todo o mundo.

Particularmente, no caso das águas subterrâneas, os metais pesados ocorrem naturalmente devido aos processos biogeoquímicos que, muitas vezes, favorecem o enriquecimento de metais na água (Nriagu & Niebor 1988). As fontes antrópicas que mais contribuem para a contaminação das águas por metais pesados são os efluentes resultantes das atividades industriais, da mineração e da agricultura (Aguiar *et al.* 2002). Uma vez que certos metais podem apresentar grande potencial tóxico e se disseminar via cadeia alimentar, podendo atingir o homem (Sene & Moreira 1998) e causar diversos prejuízos à saúde, inclusive o câncer, é crescente a busca por métodos de baixo custo capazes de remover metais pesados da água ou reduzir suas concentrações a quantidades permitidas por lei.

O tratamento convencional de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (Davis & Cornwell 1991). O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, podendo ser feita, por exemplo, por meio da adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subseqüentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para o tratamento de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultantes deste processo.

Entre os materiais pesquisados atualmente a fim de se desenvolver métodos mais eficientes e menos onerosos encontram-se apatitas, quitosana, magnetita, argilas, zeólita e carvão ativado (Sandrine *et al.* 2007, Ngah *et al.* 2006, Aguiar *et al.* 2002, Ortiz 2000). Este último é um material adsorvente de alta eficiência na remoção de metais de efluentes, mas seu alto custo é um fator limitante para a sua utilização (Ayari *et al.* 2005).

Tanto a Resolução CONAMA Nº 357, de 2005, que dispõe sobre o enquadramento dos corpos de águas superficiais e estabelece as condições de lançamento de efluentes, como a Portaria Nº 518, de 2004, do Ministério da Saúde, que determina o padrão de potabilidade

da água, estabelecem como valor máximo permitido de cromo total, nas águas destinadas a consumo humano, a concentração de 0,05 mg L<sup>-1</sup>. O padrão de água potável se refere à concentração de cromo total devido aos efeitos tóxicos do Cr(VI) e à possibilidade de oxidação do Cr(III) a Cr(VI).

Diante de uma política ambiental crescentemente severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos visando a menor geração de resíduos e/ou a remoção mais eficiente de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Dentre eles, destaca-se a troca iônica, que tem sido empregada como um importante processo de remoção de metais de efluentes de indústrias químicas, eletrônicas, metalúrgicas e outras, nas quais o descarte de metais potencialmente tóxicos pode ultrapassar os limites legais (Bailey *et al.* 1999). Para isto, materiais naturais têm sido utilizados em diversos ensaios, como os já mencionados carvão ativado, mais caro, e também quitosana, apatita, argila e zeólita que têm sido usadas devido ao seu reduzido custo e a simplicidade do processo (Rezende & Angélica 1999, Dyer & Zubair 1998, Colella 1996).

Nesta pesquisa de mestrado, foi testada a capacidade de remoção de cromo de solução aquosa de um arenito contendo zeólita. Trata-se do primeiro estudo utilizando rocha sedimentar contendo zeólita proveniente de uma ocorrência no Brasil ainda não explorada. Atualmente, os materiais zeolíticos são importados ou produzidos sinteticamente visando inúmeras aplicações (Aguiar *et al.* 2002), como tratamento de água, separação de gases, craqueamento de hidrocarbonetos, entre outros. A presente pesquisa contribui, portanto, para a abordagem de duas questões importantes quais sejam a remoção de cromo de soluções aquosas e a possibilidade de utilização de um material natural, de ocorrência abundante no Brasil, e que não havia ainda sido testado em laboratório.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### O CROMO

O cromo foi descoberto em 1797, pelo químico francês Louis Valquelin, ao estudar o mineral crocoíta,  $\text{PbCrO}_4$ . O elemento, porém, só foi isolado em 1854, por Bunsen (Luz & Lins 2005). O cromo pertence à primeira série de metais de transição (Grupo VI B), apresenta a configuração eletrônica  $3d^5 4s^1$  e existe nos estados de oxidação de 0 a +6, porém apenas os estados +3 e +6 são estáveis, sendo os demais raramente encontrados na natureza (Chiffolleau 1994).

O cromo ocorre preferencialmente em rochas básicas e ultrabásicas, sendo sua concentração média na crosta terrestre de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  (Chiffolleau 1994). Encontrado em várias mineiras na forma de óxidos e silicatos, apenas o mineral de minério cromita,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , tem sido explorado economicamente e somente no século XX o metal passou a ser utilizado industrialmente. As reservas mundiais conhecidas de cromita são de cerca de 6.000 milhões de toneladas (2.100 milhões de toneladas de cromo contido), sendo 70 % provenientes da África. O consumo, atualmente, é de 10 milhões de toneladas por ano. A indústria metalúrgica é responsável pelo consumo de cerca de 76 % do cromo produzido, a de refratários consome 13 % e a indústria química, 11 % (Chiffolleau 1994).

No Brasil, 70 % da produção de cromita é de responsabilidade da Companhia de Ferro e Ligas da Bahia S/A (FERBASA), que utiliza métodos convencionais de separação gravimétrica. A cromita é utilizada pela indústria metalúrgica, para obtenção de ligas ferro-cromo utilizadas na produção de aço inoxidável e ligas especiais; indústria de refratários, para produção de tijolos refratários, refinamento de ligas de metais não-ferrosos, fabricação de vidros, etc.; indústria química, para produção de catalisadores, inibidores de corrosão, pigmentos, etc.; indústria de fundição, utilizada como areia de fundição, principalmente quando a fundição necessita de condições físicas e químicas especiais; além de ser utilizada na fabricação de preservativos de madeiras e fertilizantes (Luz & Lins 2005, Cetesb 2004).



## **O CROMO NA ATMOSFERA**

As emissões naturais de cromo para a atmosfera são de material particulado, isto é, aerossóis terrígenos ( $50 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ ) e vulcões ( $3,9 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ ), e são influenciadas pelas concentrações do elemento nos diferentes solos e rochas (Nriagu & Niebor, 1988). As concentrações em poeiras vulcânicas podem ser superiores a  $500 \mu\text{g g}^{-1}$ . As emissões antrópicas ocorrem sob a forma sólida ou gasosa, e se devem a atividades industriais, principalmente processos metalúrgicos. Estes liberam cromo quase exclusivamente na forma de partículas e a emissão depende da tecnologia da produção empregada. Já a produção de cromo metálico não produz emissão do metal para atmosfera em quantidades suficientes para provocar problemas ambientais (Chiffolleau 1994, Nriagu & Nieboer 1988).

A atmosfera é o principal meio de transporte de cromo a longas distâncias e um aumento significativo na entrada das formas biodisponíveis do metal é um perigo potencial aos diferentes ecossistemas (Nriagu & Niebor, 1988). Os fatores meteorológicos, como deposições seca e úmida e velocidade dos ventos, juntamente com a proximidade das fontes, a frequência das emissões, entre outros, também influenciam a distribuição do cromo na atmosfera (Chiffolleau 1994).

Em áreas distantes de centros urbanos, a concentração de cromo na atmosfera é, em média, de  $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ , bastante inferior as concentrações encontradas em áreas urbanas, como por exemplo, no Rio de Janeiro, que é de  $22 \text{ ng m}^{-3}$  (Nriagu & Niebor, 1988). A concentração de cromo na atmosfera em áreas urbanas varia de acordo com o tipo de indústria presente, sendo que qualquer fábrica envolvida na produção ou uso de compostos químicos e ligas que contêm cromo é um emissor potencial deste metal para o meio ambiente. O tamanho da partícula é o principal fator que influencia seu transporte por via aérea e a extensão com que as partículas penetram no sistema respiratório humano. A concentração de cromo em água de chuva varia de acordo com fatores atmosféricos, como o tipo de evento e sua intensidade, porém, em geral, a deposição total do metal em áreas urbanas é superior a  $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  (Nriagu & Niebor, 1988).

## **O CROMO NO SOLO**

Nos solos, os níveis de cromo são da ordem de  $80\text{-}200 \mu\text{g g}^{-1}$ , podendo chegar a  $1500 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os solos que apresentam maiores teores de cromo, até  $3000 \mu\text{g g}^{-1}$ , costumam

ser aqueles derivados de basalto e de rochas serpentinizadas (Nriagu & Niebor, 1988). Embora termodinamicamente estável num sistema em equilíbrio com o ar atmosférico, o Cr(VI), no solo, é rapidamente reduzido, lixiviado por córregos ou água subterrânea, ou retirado pelas plantas, voltando ao solo na forma reduzida. O Cr(III), por sua vez, apresenta solubilidade e reatividade baixas e somente será oxidado a Cr(VI) em circunstâncias ambientais específicas. Devido ao fato de ocorrer como um ânion solúvel, a forma hexavalente pode penetrar nas membranas celulares, enquanto que a forma trivalente é insolúvel as membranas biológicas (Conceição *et al.* 2007, Nriagu & Niebor, 1988).

### **O CROMO EM SEDIMENTOS**

Nos sedimentos, o metal ocorre na concentração de 60 a 100 mg g<sup>-1</sup>, concentrações similares aos das rochas crustais, o que demonstra o caráter litogênico do elemento (Nriagu & Niebor, 1988).

As zonas de anóxia, os ambientes sedimentares e os ambientes estuarinos, diferem do oceano por serem ambientes redutores e com elevada concentração de material particulado. Nesses casos, o Cr(III) se mantém por longos períodos de tempo devido a lenta cinética de oxidação, pela ausência de catalisador adequado, e a proteção à oxidação, devido a formação de complexos com ligantes orgânicos (Nriagu & Niebor, 1988).

### **O CROMO NOS OCEANOS**

O mar constitui um ambiente oxidante com baixo conteúdo de material particulado suspenso, com exceção às zonas de anoxia e os ambientes sedimentares subjacentes à coluna d'água (Nriagu & Niebor, 1988). Em águas naturais, o cromo ocorre somente nos estados +3 e +6, que são os estados estáveis em meio aquoso aeróbio (Lee *et al.* 1995). As concentrações de cromo dissolvido são baixas, 150 ng L<sup>-1</sup> na superfície oceânica, devido à absorção de parte do ânion pelo plâncton, e chega até 350 ng L<sup>-1</sup> em águas profundas do oceano Pacífico. Nos mares e nas zonas litorâneas, as concentrações do metal dissolvido são similares. Em águas fluviais, a concentração também é baixa, porém pode-se encontrar teores significativamente maiores de cromo nas partículas em suspensão, nos sedimentos e regiões estuarinas (Chiffolleau 1994).

A entrada de cromo nos oceanos através da atmosfera ocorre na forma de material

particulado terrígeno (derivado da erosão de rochas) com concentrações de cromo de 2 a 5 vezes as concentrações da média crustal. Entretanto, a principal entrada do metal se dá em associação a materiais particulados provenientes dos rios, cerca de  $4 \times 10^{10}$  mol ano<sup>-1</sup>. Este material particulado é rapidamente sedimentado. Já a entrada que se deve ao metal dissolvido nos rios estima-se ser em torno de  $1$  a  $8 \times 10^8$  mol ano<sup>-1</sup>, e parte deste cromo dissolvido é perdido durante sua passagem através de ambientes costeiros. O restante é perdido por meio da incorporação ao material biológico (esqueletos silicáticos) e por adsorção em particulado sedimentado. O cromo também é adsorvido em óxidos de ferro recentemente formados próximos a zonas hidrotermais. A sua remobilização pode ocorrer por meio de reações oxidativas, catalisadas por dióxido de manganês, presente em grandes concentrações na superfície de sedimentos. Essas reações solubilizam o Cr(III) convertendo-o à forma hexavalente. Essa remobilização pode ocorrer também por reações orgânicas de complexação que podem solubilizar o cromo trivalente. O cromo pode ser reduzido a cromo trivalente em áreas redutoras, como zonas com pouco oxigênio e bacias anóxicas (Nriagu & Niebor, 1988).

O plâncton incorpora pequena parte do cromo na superfície da coluna d'água, mas não o concentra em quantidade significativa, menos de 1 ppm, assim como os invertebrados e os peixes. O cromo apresenta pouca utilidade bioquímica para a maioria dos organismos marinhos, o que determina a pequena participação destes organismos no ciclo biogeoquímico do elemento, ao contrário do que acontece com muitos outros metais de transição. De qualquer forma, a incorporação do cromo pelos organismos vivos acarreta uma diminuição da sua concentração na superfície. Com a morte desses organismos, ocorre a sedimentação do material e a mineralização com liberação do metal (Chiffolleau 1994, Nriagu & Nieboer 1988).

## **O CROMO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA**

A contaminação de águas subterrâneas é um dos maiores problemas em áreas industriais, principalmente em locais com grande número de indústrias nos segmentos de galvanoplastia/eletrodeposição, tratamento de madeira, curtumes, fertilizantes, mineração e operações de moagem. A mobilidade do cromo em água subterrânea depende da sua solubilidade, da tendência a ser adsorvido pelo solo ou materiais aquíferos, da química da água subterrânea, além das características do solo ou do material aquífero em contato com a água. Em areia,

cascalho e rochas fraturadas, a contaminação da água subterrânea pode atingir áreas extensas devido à velocidade da água subterrânea nesses materiais, que é de 0,1 a 5 metros por dia. Em materiais argilosos, porém, essa velocidade cai para alguns centímetros por ano. Nesses locais, a contaminação se dá próximo da fonte poluidora. O padrão de potabilidade é estabelecido em relação ao cromo total presente na água, devido aos efeitos tóxicos do Cr(VI) e à possibilidade de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) (Fendorf 1995).

No estado de São Paulo, 72 % dos municípios são total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas (Cetesb 2004). Dos poços tubulares monitorados pela Cetesb no período de 2001 a 2003, 11 % apresentaram contaminação por cromo, dos quais 22 % captam água no Sistema Aquífero Bauru, uma das principais fontes de exploração de água subterrânea do estado de São Paulo. Há a possibilidade de o cromo ter origem natural, associado aos sedimentos da formação Adamantina, porém nas duas regiões onde têm sido encontrados teores elevados de cromo total ocorre, há décadas, a disposição no solo de resíduos sólidos da indústria de curtume. No município de Alfredo Marcondes (Aquíferos Adamantina e Santo Anastácio), a concentração máxima de cromo total encontrada foi de 0,12 mg L<sup>-1</sup> e, em Flórida Paulista (Aquífero Adamantina), a concentração chegou a 0,17 mg L<sup>-1</sup> (Cetesb 2004).

Há referências na literatura de concentrações muito altas de cromo em água subterrânea como, por exemplo, em Long Island, Nova Iorque, onde foram encontradas concentrações de cromo hexavalente em água subterrânea da ordem de 40 mg L<sup>-1</sup> em local que foi contaminado pelo descarte de indústria de galvanoplastia entre os anos de 1941 e 1949. São conhecidos casos de contaminação de água subterrânea também no Colorado, onde a concentração de cromo em lagoas de rejeitos era de 8,8 mg L<sup>-1</sup>, em 1977, e em Michigan, onde foram encontradas concentrações acima de 14 mg L<sup>-1</sup> de cromo, predominantemente Cr(VI) (Nriagu & Niebor, 1988).

## **ESPECIAÇÃO DO CROMO**

Como mencionado anteriormente, em águas naturais o cromo ocorre nos estado de oxidação +3 e +6, sendo a forma hexavalente facilmente transportada e a trivalente imóvel em pH > 5,5 (Faghihian & Bowman 2005). Quando lançado em corpos d'água, o Cr(III) pode ser convertido a Cr(VI) dependendo das características do corpo receptor, além disso, a conversão do cromo trivalente a cromo hexavalente e vice-versa, pode ocorrer naturalmente no meio ambiente,

ainda que predomine a espécie trivalente (Jordão *et al.* 1999). Em regiões anóxicas, a espécie de cromo presente é a trivalente dissolvida, em águas oceânicas bem oxigenadas, a espécie hexavalente é favorecida (Chiffolleau 1994).

Em valores de pH 7, fisiológico, ou maior, o  $\text{CrO}_4^{2-}$  é menos reativo, porém em solução ácida, na presença de doadores de elétrons, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e moléculas orgânicas com grupos oxidantes, como alcanos, alcenos, alcoóis, aldeídos, etc., ele é instável. Em valores de pH acima de 4, o íon hidratado  $\text{Cr}^{3+}$  não ocorre. Em pH 5 e 6, a espécie predominante é  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , se não estiverem presentes na solução agentes quelantes. Em torno de pH 7, predomina a espécie  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  em pH igual ou superior a 8. O Cr(V), derivado do ânion  $\text{CrO}_4^{3-}$ , dá origem a poucos compostos estáveis. Os ânions  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{3-}$  podem se comportar como ligantes para íons de metais como, por exemplo, para o Cu(III), Ni(II), Fe(III) ou Cr(III). O Cr(II) é um forte agente redutor e pode ser rapidamente oxidado a Cr(III) pela água, sendo estável em solução aquosa apenas em condições anaeróbicas estritas e, mesmo nesse caso, ele se decompõe lentamente com liberação de gás hidrogênio (Nriagu & Niebor, 1988).

O cromo hexavalente, que ocorre somente coordenado ao oxigênio, é fortemente oxidante. Suas espécies são o íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ); o ácido crômico, que é muito solúvel em água, dando origem ao íon cromato em solução básica, e a várias espécies de acordo com a concentração e pH, em solução ácida; o  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (dioxicloreto de cromo VI); o monohidrogênio cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) que, ao contrário do ácido crômico, é um ácido fraco, predomina em pH de 1 a 6, enquanto que o  $\text{CrO}_4^{2-}$  predomina em pH superior a 6. Em concentrações superiores a  $10^{-2}$  M, o íon  $\text{HCrO}_4^-$  dimeriza formando o íon dicromato, segundo a equação abaixo:



Espécies de Cr(III) são bastante estáveis, apresentando uma velocidade de deslocamento do ligante bastante lenta, de horas a dias, em temperatura ambiente. Porém, em temperatura em torno de 37 °C, as reações aumentam por um fator de 4 a 5 vezes e, na presença de catalisadores adequados, reações com Cr(III) podem ocorrer em meio fisiológico. Em pH 4, aproximadamente metade dos íons hidratados de Cr(III) ocorrem como complexo monohidróxido,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  (Nriagu & Niebor, 1988).

As características de especiação do cromo em água subterrânea exercem forte influência sobre a concentração e a mobilidade do metal. A especiação do cromo em água subterrânea é

dominada pelas condições de pE e pH.

As relações de equilíbrio entre as espécies aquosas principais do cromo estão indicadas no diagrama Eh-pH (Figura 1) a temperatura ambiente.

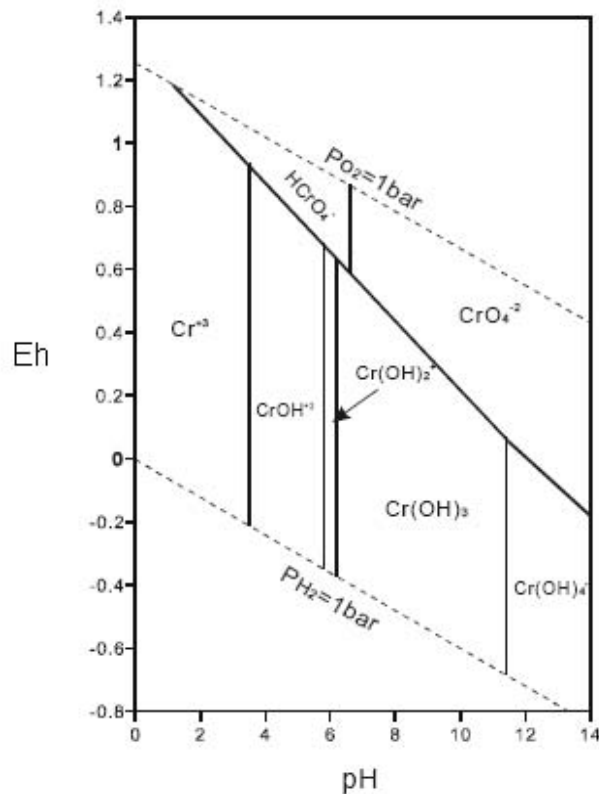


Figura 1. Diagrama Eh-pH para o sistema Cr-H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente (Ahmad 2004).

A espécie trivalente ocorre em amplo intervalo de Eh-pH, em especial, a baixos valores de pH. A predominância da espécie hexavalente na forma  $\text{CrO}_4^{2-}$  em pH alcalino demonstra a possibilidade de conversão do Cr(III) a Cr(VI) em condições mais básicas (Ahmad 2004).

Em água subterrânea, o oxigênio é consumido por reações hidroquímicas e bioquímicas de oxidação na presença de matéria orgânica. Em águas pouco profundas, esse oxigênio é continuamente repostado pela atmosfera. Em águas profundas, não há reposição de oxigênio, e o ambiente se torna redutor. Nos valores de pH entre 6 e 8, típicos de águas subterrâneas, em meio oxidante, a espécie de cromo predominante é  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Em valores de pH inferiores, predominam  $\text{CrOH}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , e em valores de pH mais alcalinos, predominam  $\text{Cr(OH)}_3^0$  e  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . O Cr(III) apresenta baixa solubilidade e, por isso, não é transportado por longas distâncias em água subterrânea, porém pode ser convertido a Cr(VI), mais solúvel, se as condições redox do local se alterarem de redutoras para oxidantes. Por outro

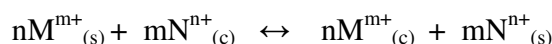
lado, cromato e dicromato são rapidamente reduzidos a Cr(III) em condições ácidas ou na presença de compostos orgânicos (Nriagu & Niebor, 1988).

### ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA

A adsorção resulta de uma interação favorável entre o sólido adsorvente e as espécies de soluto. Algumas interações podem contribuir para a adsorção e dessorção, como atração eletrostática, ligação covalente, ponte de hidrogênio, entre outras. Na adsorção de moléculas em solução sobre a superfície sólida há muitos fatores que devem ser considerados. Alguns deles são: temperatura, pH, competição, quantidade de material adsorvido por unidade de massa ou área do sólido, concentração de soluto necessária para produzir uma determinada cobertura ou o grau de adsorção, concentração de soluto em que ocorre a saturação da superfície, orientação das moléculas adsorvidas sobre a superfície e os efeitos da adsorção nas propriedades do sólido.

A capacidade de troca iônica das zeólitas deve-se ao fato de elas não serem neutras, à mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação, à capacidade de adsorção e à elevada superfície específica interna. Quantitativamente, avalia-se a capacidade de troca iônica pela quantidade de Al na zeólita: quanto maior a quantidade de alumínio (menor razão Si/Al), maior o desbalanceamento de carga, maior o número de cátions de compensação e, portanto, maior a capacidade de troca iônica. Considera-se ainda que, segundo a regra de Loewenstein, dois átomos de alumínio não compartilham um mesmo átomo de oxigênio, portanto não existem tetraedros de alumínio vizinhos (Corrêa *et al.* 1996).

A reação de troca catiônica pode ser descrita pela equação:



onde  $m$  e  $n$  são as valências dos cátions trocados  $M$  e  $N$  e os subscritos  $s$  e  $c$  indicam as fases solúvel e cristalina, respectivamente. Para cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada pelas suas energias de hidratação. Zeólitas naturais tendem a preferir cátions com energia de hidratação (energia liberada quando o íon se hidrata) mais baixa (Colella 1996).

## ZEÓLITAS

Zeólitas constituem uma sub-classe de aluminossilicatos cristalinos hidratados, da classe dos tectossilicatos, formados por uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , com cavidades internas regulares.

A propriedade de troca iônica é intrínseca de minerais como argilas e zeólitas, pois resulta da substituição isomórfica dos átomos de silício de sua estrutura cristalina por outros átomos (alumínio trivalente, por exemplo). Esta substituição isomórfica provoca um desequilíbrio de cargas elétricas na estrutura da zeólita, que é compensado por cátions situados em seus canais, normalmente sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Estes cátions de compensação podem ser facilmente trocados, o que confere às zeólitas um elevado poder de troca catiônica (Pansini 1996, Vogel 1986). A elevada área superficial característica desses materiais contribui ainda mais para sua alta capacidade de troca iônica. Entretanto, a aplicação desses materiais na remoção de metais de efluentes requer a otimização do processo de adsorção, com a determinação das condições limites do sistema (Ahsan *et al.* 2001).

Uma medida do poder de troca iônica da zeólita é a capacidade de troca catiônica (CTC), que é a quantidade de cátions que a zeólita pode adsorver e trocar por outros cátions. Esta propriedade resulta do desequilíbrio de cargas elétricas provocadas pelas substituições isomórficas, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas que são terminadas por grupos OH, e da interação dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  com as cargas das ligações químicas quebradas. Dessa forma, a contribuição dos sítios das arestas das partículas para a CTC depende do tamanho do cristal, do tipo de cátions trocáveis e do pH, e pode chegar a 10 % do total da CTC (para partículas de 100 nm, por exemplo). A CTC está relacionada, também, com a natureza e a localização dos sítios ativos na rede da zeólita (Aguiar *et al.* 2002, Vaccari 1998).

Um dos fatores que influenciam a retenção de metais em solução aquosa é o pH da mesma, uma vez que o pH influencia a especiação do metal, o qual pode formar complexos com ligantes inorgânicos, como  $\text{OH}^-$ . Se os complexos formados com o metal forem suficientemente grandes, a remoção dos mesmos pelo adsorvente pode ficar prejudicada (Ouki & Kavannagh 1999).



## OCORRÊNCIA NATURAL DE ZEÓLITA NO BRASIL

As ocorrências de zeólita no Brasil estão associadas principalmente a rochas vulcânicas, como basaltos, em geral, restrita ao preenchimento de amídalas ou pequenas cavidades destas rochas, sem possibilidade de aproveitamento econômico adequado (Fridriksson *et al.* 2001). Na Província Ígnea Continental do Paraná (PICP), há inúmeras ocorrências de zeólitas associadas aos derrames basálticos (Franco 1952).

As jazidas que podem ser mais facilmente exploradas comercialmente são as hospedadas em rochas sedimentares ou em zonas de alteração de rochas vulcânicas, máficas-ultramáficas, hidrotermalizadas, como é o caso das famosas jazidas de Cuba.

No Brasil, as jazidas de zeólita sedimentar ainda não foram exploradas e os materiais zeolíticos são importados ou produzidos sinteticamente visando inúmeras aplicações (Aguiar *et al.* 2002). A principal ocorrência de zeólita sedimentar, principalmente estilbita, associada a arenitos juro-cretácicos da Formação Corda, Bacia do Parnaíba, envolvendo partes do estado do Maranhão e Tocantins, foram descobertas em 1995, pela CPRM (Rezende & Angélica 1999).

Estudos geológicos e de caracterização mineralógica desse material indicaram a presença das variedades estilbita e laumontita, além de frações de esmectita e óxidos de ferro (Rezende & Angélica 1999), porém ainda não foram testadas as possibilidades de aplicações para esse material.

Os arenitos da Formação Corda, na região de ocorrência ao longo da BR-010, nos arredores da cidade de Imperatriz, no estado do Maranhão, foram descritos como pertencentes a uma fácies flúvio-lacustre. São rochas friáveis, de granulometria média a grossa e apresentam interestratificações milimétricas a centimétricas, desenhadas tanto pelas variações granulométricas como pelo teor das pontuações esbranquiçadas (zeólitas) que caracterizam esses arenitos. Alguns níveis de seixos, com clastos de basalto intemperizado (sub-centimétricos), são descritos próximos ao contato com os basaltos da Formação Mosquito. Esses arenitos são descritos como sub-litoarenitos (5 a 25 % de litoclastos), com variações granulométricas conforme o nível da seção estratigráfica, com pequenas variações composicionais, tais como: tipo de cimento, teor de feldspato detrítico e o tipo de fragmento lítico encontrado. Conforme o percentual desses fragmentos, alguns desses arenitos encontram-se no campo entre os sub-litoarenitos e os litoarenitos propriamente ditos. São mal-selecionados (seleção bimodal a polimodal), variando desde a fração areia grossa até areia fina. O arredondamento dos grãos varia

de bem arredondado na fração grossa até sub-anguloso na fração fina. O arcabouço textural é dado por um empacotamento frouxo, de grãos não-imbricados, cujos contatos entre eles são, em geral, flutuantes, pontuais e longitudinais, com raros contatos do tipo côncavo-convexo. Grãos de quartzo e o cimento são os constituintes majoritários, seguidos dos fragmentos de rocha (5 a 25 %) e dos feldspatos (3 % sendo plagioclásio > microclínio), com pouco ou nenhuma matriz. O cimento é mais volumoso na fração grosseira (30 a 40 %) e é composto de zeólita e óxido de ferro, além de argilominerais e mais raramente carbonatos, apresentando a zeólita um hábito multilamelar e fibroradial característico. Os grãos de quartzo encontrados são, principalmente, do tipo com extinção ondulante moderada, com extinção reta e, ocasionalmente, com extinção ondulante forte. Uma característica marcante é uma película ou “coating” de óxidos de ferro recobrendo os grãos de quartzo que confere a cor avermelhada característica desses arenitos (Rezende 2002, Rezende & Angélica 1999).

Feições do material utilizado neste trabalho no momento da coleta das amostras (Rezende & Angélica 1999) são mostradas nas Figuras 2 e 3, onde os cristais de zeólita correspondem aos pontos esbranquiçados.



Figura 2. Arenito do qual foi extraída a amostra contendo zeólita (pontos brancos)



Figura 3. Detalhe dos grãos de zeólita contidos na amostra

Em relação à aplicação de zeólitas, tanto as sintéticas como as naturais, na remoção de metais pesados da água, diversos estudos têm sido conduzidos em todo o mundo. No Brasil, estudos sobre a aplicação da escolecita, proveniente da PICP, na remoção de diversos metais de água já foram realizados. Enzweiler & Bosso (2002) verificaram uma maior afinidade da escolecita em remover  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  de soluções aquosas, em relação a  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Neste trabalho, o cátion para o qual a escolecita apresentou maior eficiência de remoção foi o  $\text{Pb}^{2+}$ , que numa solução cuja concentração inicial era de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH 6, a remoção foi de aproximadamente  $5,8 \text{ mg g}^{-1}$ .

Em outro estudo utilizando a mesma zeólita (escolecita), no qual foram investigados os cátions  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , a maior eficiência de remoção ocorreu para o  $\text{Cr}^{3+}$ . Para este cátion, foi observada sua remoção completa de 60 mL de uma solução de concentração inicial  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (Carvalho *et al.* 2005).

Álvarez-Ayuso *et al.* (2003), em seus estudos sobre remoção de cromo de soluções aquosas utilizando zeólitas (clinoptilolita e sintética), demonstraram a remoção de 91 % de cromo total de uma solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Cr.

Basaldella *et al.* (2007) avaliou a possibilidade de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  de solução aquosa aplicando uma zeólita sintética, NaA, e obteve a remoção quase completa do cátion presente em 1 litro de solução de concentração  $42 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando 1 g de zeólita.

## **OBJETIVO**

Esta pesquisa teve por objetivo principal estudar o comportamento do material extraído do arenito da Formação Corda, rico em zeólita, como trocador catiônico, em duas frações granulométricas ( $< 250 \mu\text{m}$  e  $< 177 \mu\text{m}$ ), visando à remoção de cromo (III) de soluções aquosas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rocha utilizadas neste trabalho foram coletadas pelos geólogos Rômulo Simões Angélica e Nélio Rezende (Rezende & Angélica 1999).

A preparação das amostras foi feita no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Esta preparação consistiu de secagem da amostra ao ar livre e desagregação em almofariz de porcelana, a fim de liberar a matriz que envolve os grãos de quartzo presentes na amostra, sem quebrá-los. Posteriormente, as amostras foram submetidas a peneiras de malha 60 e 80 mesh. Estas duas frações foram as utilizadas neste trabalho e foram denominadas Zeo60 (< 250  $\mu\text{m}$ ) e Zeo80 (< 177  $\mu\text{m}$ ).

### CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização química das amostras Zeo60 e Zeo80 seguiu as seguintes etapas:

*Moagem das amostras:* aproximadamente 30 gramas de cada amostra foram moídas em um moinho de bolas planetário, Fritsch, modelo Pulverisette 5, por 30 minutos, a uma velocidade de 200 rotações por minuto. As amostras moídas foram utilizadas para a determinação de perda ao fogo (perda de voláteis, principalmente água e  $\text{CO}_2$ ) e para preparação dos discos de vidro e das pastilhas prensadas.

*Perda ao fogo:* cerca de 5 gramas de cada amostra moída foram secas em estufa por 2 horas, à temperatura de 105 °C e armazenadas em dessecador. 2,0 gramas das amostras secas foram calcinadas em mufla por 90 minutos à 1000 °C. As amostras foram pesadas antes e após secagem e calcinação, e os valores de perda ao fogo (P.F.) foram obtidos em porcentagem.

*Preparação dos discos de vidro:* 1,0 g da amostra seca foi adicionada a 6,0 g de fundente (mistura de metaborato e tetraborato de lítio 80:20 p/p) previamente seco em estufa à 105 °C. A mistura foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro. Foram então adicionadas 2 gotas de solução de iodeto de lítio e a mistura foi levada a um aparelho de fusão Fluxy 300, Claisse, para a produção dos discos de vidro.

*Preparação das pastilhas prensadas:* 1,5 g de cera aglutinante Wax powder (Hoechst) foi adicionada a 9,0 g de cada amostra, e a mistura foi submetida à homogeneização em um moinho misturador Mixer/Mill, Spex, modelo 8000-115, por 3 minutos. Após a

homogeneização, a mistura foi prensada em uma prensa hidráulica semi-automática, Herzog, modelo HTP 40.

A determinação de elementos maiores e menores, em discos de vidro, e elementos traços, em pastilhas prensadas, foi realizada em um espectrômetro Philips PW 2404. O controle de qualidade foi realizado utilizando-se um material de referência interno e um material de referência internacional.

As fases minerais nas amostras foram determinadas por um difratômetro Philips, modelo PW 3710, utilizando-se o método do pó, no Laboratório de Raios X, do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará.

As frações granulométricas das amostras foram determinadas por um analisador de tamanho de partículas a laser, Cilas 1064, com faixa analítica de 0,04 a 500  $\mu\text{m}$ , no Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense. Para tanto, 2,0 g de cada amostra foram adicionados a 30 mL de pirofosfato de sódio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , agitados por 24 h e levados ao analisador para determinação da granulometria.

#### **DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA**

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), seguiu procedimentos descritos na literatura, cujo método utiliza o complexo bis-etilenodiaminacobre(II),  $(\text{Cu}(\text{en})_2)$ , que é estável em solução aquosa em valores de pH entre 6 e 8, e é capaz de deslocar a maioria dos cátions trocáveis do material adsorvente (Bergaya & Vayer 1997).

4,2 mL de  $\text{Cu}(\text{en})_2$  foram diluídos a 42 mL, o pH foi ajustado para 7,0 com a adição de HCl e à solução foi adicionado 0,5 g da amostra ser testada. A mistura foi submetida à agitação magnética constante até que a reação atingisse o equilíbrio. Ao fim da reação, a mistura foi filtrada e o Cu ainda presente na fase líquida foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). A faixa de concentração de cobre utilizada para a determinação por AAS foi de 0 a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , que é o intervalo de concentração para o qual o comportamento é linear (correlação 0,9989). A curva analítica foi obtida a partir de quantidades adequadas de uma solução padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Titrisol<sup>®</sup>, Merck, do metal diluídas em água Milli Q–Millipore

Os valores obtidos na determinação de perda ao fogo foram utilizados como estimativa de teor de umidade das amostras nos cálculos de CTC.

## CINÉTICAS DE TROCA IÔNICA

Os testes de cinética de adsorção são utilizados para se determinar o tempo necessário para que a reação atinja o equilíbrio. Além disso, é possível se fazer uma estimativa da viabilidade e eficiência do material adsorvente. Os resultados de cinética determinam as condições nas quais os testes subsequentes serão realizados.

Estes testes foram realizados utilizando-se 60 mL de soluções, contendo aproximadamente 100 mg L<sup>-1</sup> de cromo (III) em água deionizada, que foram submetidas ao contato com 1,0 grama da amostra a ser analisada, sob agitação constante durante períodos de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 24 h. A fase líquida foi separada da sólida por filtração simples e as concentrações do metal antes e após as reações foram determinadas na fase líquida por AAS, utilizando-se a curva analítica do cromo, na faixa de concentração de 0 a 5,0 mg L<sup>-1</sup>, obtida da mesma forma que a do cobre, descrita anteriormente, cuja correlação obtida foi de 0,9995.

## INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO NA REMOÇÃO DE CROMO

A influência da concentração inicial de cromo em solução na adsorção do metal pelas amostras foi avaliada realizando-se os testes de troca iônica com soluções contendo cromo em concentrações variadas indicadas na Tabela 1. Cada sistema, contendo 60 mL de solução e 1,0 g da amostra a ser avaliada, foi mantido em agitação constante até que a reação atingisse o equilíbrio. A fase sólida foi separada por filtração simples e o cromo foi determinado na fase líquida por AAS.

Tabela 1: Concentração inicial de cromo nas soluções utilizadas nos testes de troca iônica.

Concentrações (mg L <sup>-1</sup> )					
<b>Zeo60</b>	11	51	98	245	279
<b>Zeo80</b>	11	51	126	-	279

### **INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE CROMO**

Os testes destinados a avaliar a influência do pH na adsorção de cromo foram realizados ajustando-se o pH do meio reacional mediante a adição de quantidades apropriadas de HCl 0,1 M. Os experimentos foram realizados com 60 mL de soluções em condições de pH = 3,0, 4,0 e 5,0, com concentração inicial do cátion de aproximadamente 50 mg L<sup>-1</sup> e 1,0 g de amostra. O sistema foi mantido em agitação constante por 5 horas, nos testes com a amostra Zeo60, e por 1 hora, nos testes com a Zeo80, tempo suficiente para que a reação atingisse o equilíbrio. Após este período, a fase líquida foi separada da sólida por filtração simples e o Cr(III) restante na solução foi determinado por AAS.

### **INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DE CROMO**

A influência da temperatura na adsorção de Cr(III) foi avaliada adicionando-se 1,0 g da amostra a ser testada em 60 mL de solução com concentração inicial de cromo de 50 mg L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada até o equilíbrio e filtrada para determinação de cromo na fase líquida. O procedimento foi feito nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C, em um banho termostático Polystat Cole Parmer.

### **DESSORÇÃO DE CROMO DAS AMOSTRAS ZEO60 E ZEO80**

Para se avaliar a possibilidade de regeneração do material, as amostras previamente submetidas a testes de troca iônica com cromo foram postas em contato com solução 2,0 M de CaCl<sub>2</sub> em água deionizada. Testes de dessorção descritos na literatura demonstraram ser o Ca<sup>2+</sup> mais eficiente do que o Na<sup>+</sup> para a dessorção de cromo de zeólita (Carvalho *et al.* 2005). O sistema foi submetido à agitação constante por 2 horas, no caso da Zeo80, e por 6 horas, no caso da Zeo60, tempo suficiente para que as reações atingissem o equilíbrio.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A granulometria das amostras interfere nos seus valores de área superficial. Quando maior a quantidade de partículas de frações maiores, menor a área superficial, o que, por sua vez, influencia diretamente a capacidade de adsorção do material, tendendo esta a ser maior na amostra de menor granulometria. As distribuições granulométricas das amostras Zeo60 e Zeo80 obtidas por difração a laser são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Distribuições granulométricas das amostras Zeo60 e Zeo80.

Tamanho dos grãos	Zeo60	Zeo80
Areia média (250 $\mu\text{m}$ – 500 $\mu\text{m}$ )	25,4%	4,1%
Areia fina (125 $\mu\text{m}$ – 250 $\mu\text{m}$ )	31,5%	42,1%
Areia muito fina (63 $\mu\text{m}$ – 125 $\mu\text{m}$ )	12,8%	17,7%
Silte muito grosso (31 $\mu\text{m}$ - 63 $\mu\text{m}$ )	11,1%	14,5%
silte grosso (16 $\mu\text{m}$ – 31 $\mu\text{m}$ )	8,3%	9,6%
Silte médio (8 $\mu\text{m}$ – 16 $\mu\text{m}$ )	4,9%	5,3%
silte fino (4 $\mu\text{m}$ - 8 $\mu\text{m}$ )	3,4%	3,6%
silte muito fino (2 $\mu\text{m}$ – 4 $\mu\text{m}$ )	1,8%	1,9%
Argila ( < 2 $\mu\text{m}$ )	0,8%	1,0%

Observa-se, na Tabela 2, que a amostra Zeo60 concentra cerca de 10 % de partículas na fração areia a mais do que a Zeo80. Na fração silte-argila, a diferença entre as amostras é cerca de 6 %, sendo superior na Zeo80. Essas características tendem a favorecer a adsorção de cátions na amostra Zeo80.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização química por FRX.

Tabela 3: Concentração de elementos maiores (%) e traços ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nas amostras Zeo60 e Zeo80.

Amostra	Zeo 60	Zeo 80
(%)		
SiO <sub>2</sub>	86,34	79,90
TiO <sub>2</sub>	0,28	0,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,04	7,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83	2,17
MnO	0,03	0,05
MgO	1,46	1,83
CaO	0,90	1,72
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,19
K <sub>2</sub> O	1,34	1,54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,07
P.F.	2,99	4,96
( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		
Ba	644	950
Ce	15	22
Cr	74	87
Cs	<11	<11
Cu	6,4	12,2
Ga	7,2	5,1
La	56	69
Nb	3,4	5,1
Nd	44	73
Ni	15,6	23,5
Pb	7,1	6,8
Rb	30	35
Sc	6	6
Sn	<3	<3
Sr	38	49
Th	<1,5	<1,5
U	<2	2,3
V	24,8	27,0
Y	116	168
Zn	23,6	28,6
Zr	65	113

Observa-se a partir da Tabela 3, que a quantidade de SiO<sub>2</sub> é elevada nas duas amostras, sendo maior na Zeo60, como esperado, uma vez que esta amostra apresenta maior granulometria e, portanto, maior concentração de quartzo em relação à Zeo80. Este fato também explica o comportamento oposto dos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cujas concentrações aumentam

proporcionalmente na amostra de menor granulometria, Zeo80, devido a diminuição na concentração de quartzo.

Os difratogramas apresentados na Figura 4 revelam que ambas as amostras são compostas, principalmente, por esmectita, zeólita e quartzo. Quanto a zeólita presente, a estilbita, apresenta seu pico principal ( $2\theta = 9,71^\circ$  e  $d = 9,1 \text{ \AA}$ ) mais intenso na amostra Zeo80, sugerindo que a zeólita está mais enriquecida nesta amostra.

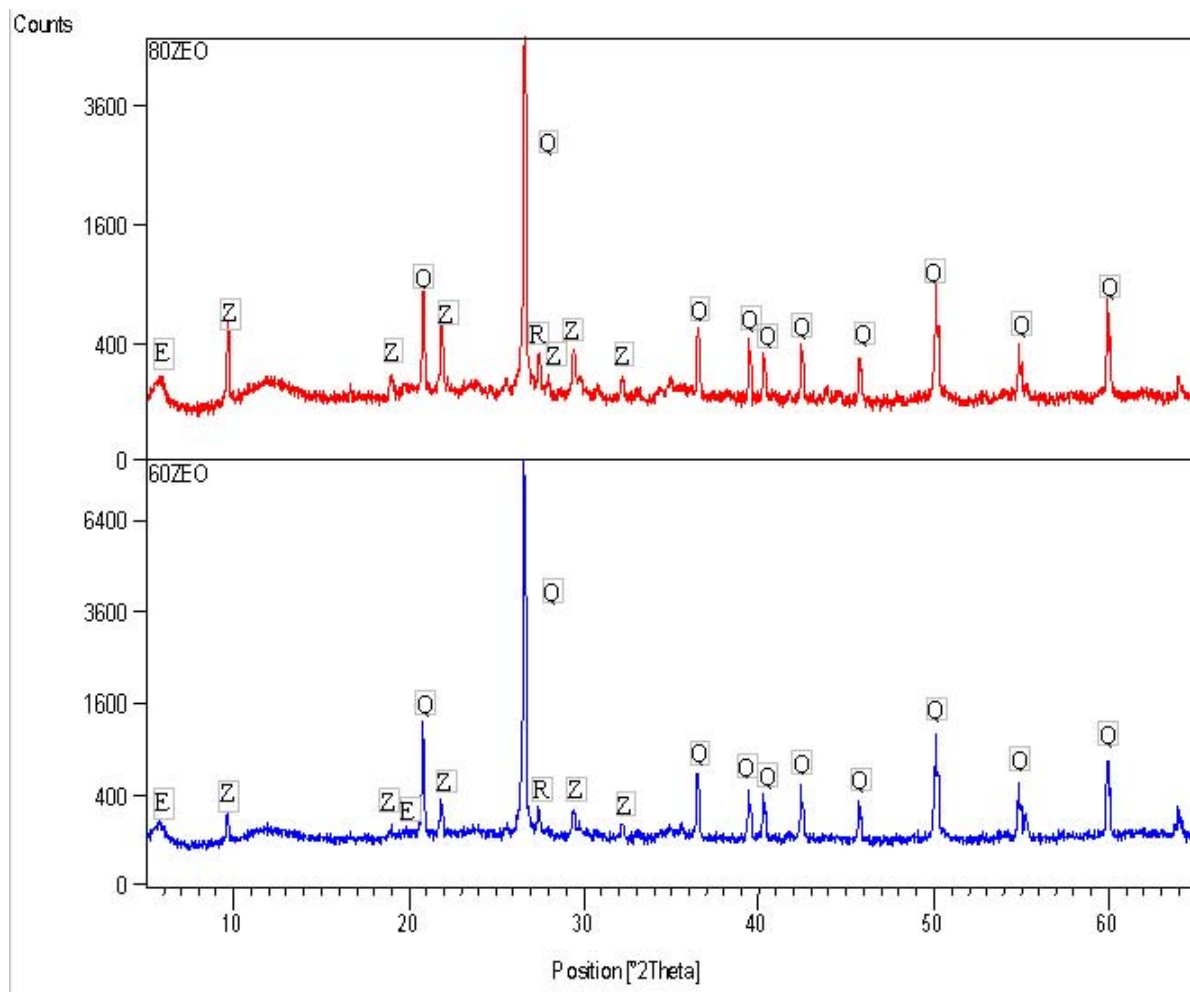


Figura 4: Difratogramas das amostras Zeo60 e Zeo80 (E: esmectita, Z: zeólita (Estilbita), Q: quartzo, R: rutilo (pico em  $d = 3,25 \text{ \AA}$ , que também pode ser de um feldspato).

#### **DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA**

Os resultados de capacidade de troca catiônica, apresentados na Tabela 4, indicam que a

amostra Zeo80 possui maior CTC do que a Zeo60.

Tabela 4: Capacidade de troca catiônica das amostras expressa em miliequivalente de Cu/100 gramas de amostra.

<b>Amostra</b>	<b>CTC (mEq/100g)</b>
Zeo 60	1,65
Zeo 80	2,25

As características da amostra Zeo80, como menor granulometria e maiores concentrações de aluminossilicatos e óxidos de ferro, contribuem para que sua CTC seja maior do que a da Zeo60.

#### **CINÉTICAS DE TROCA IÔNICA**

A Figura 5 mostra que o equilíbrio da reação de troca iônica é rapidamente atingido com ambas as amostras: cerca de 1 hora para Zeo80 e 4 horas para Zeo60. O fato de a amostra Zeo80 apresentar menor granulometria do que a Zeo60 é, provavelmente, o principal responsável pela sua maior rapidez de reação.

Os resultados revelam também que a maior eficiência na remoção de Cr(III) da solução foi alcançada com a Zeo80, que removeu cerca de 60 % do cromo presente contra, aproximadamente, 45 % removidos pela Zeo60. De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 4, a zeólita está presente em maior concentração na amostra Zeo80, que também apresenta maior concentração de óxidos de ferro (Tabela 3), que contribuem, junto com a zeólita, para elevar a capacidade de adsorção da amostra.

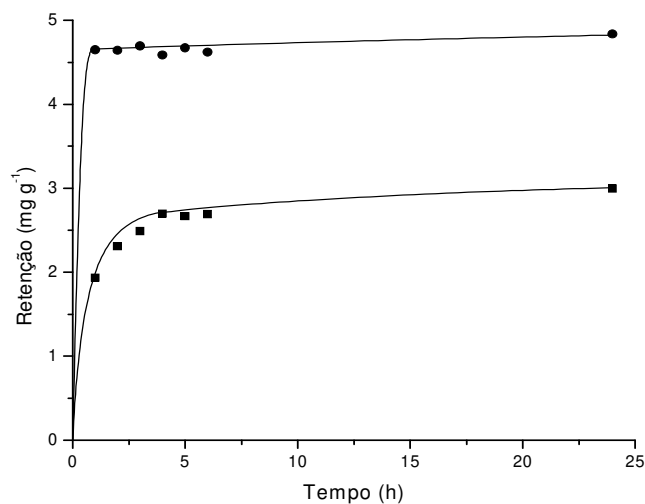


Figura 5: Cinéticas de adsorção para Cr(III) em Zeo60 (■) e Zeo80 (●).

#### INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO NA REMOÇÃO DE CROMO

Os resultados dos experimentos de remoção de cromo de soluções contendo concentrações variadas do metal e utilizando-se a amostra Zeo60 são apresentados na Figura 6 e na Tabela 5. Na Figura 6, os resultados são apresentados em massa de cromo inicial contida em 60 mL de solução.

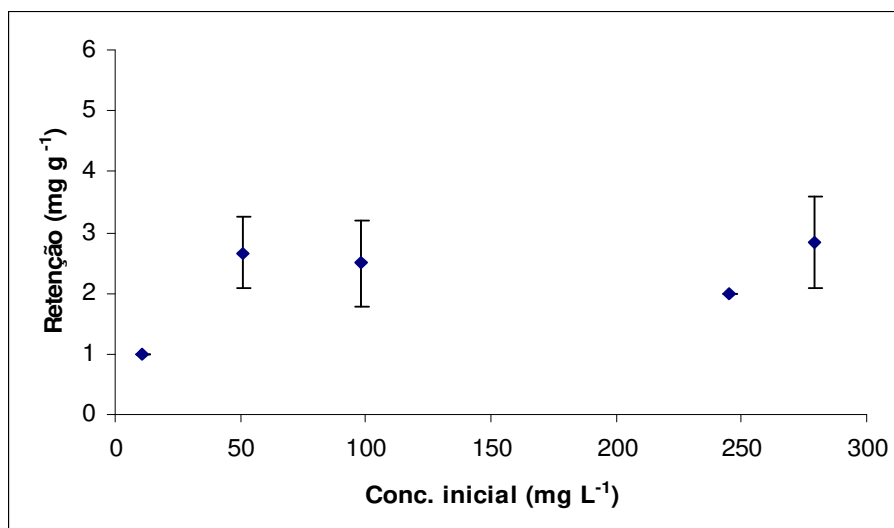


Figura 6: Remoção de Cr(III) de soluções contendo diferentes concentrações iniciais para a amostra Zeo60 (erro: 1 desvio padrão, 3 repetições; exceção 98 mg L<sup>-1</sup>: 2 repetições).

Tabela 5: Massas iniciais de cromo em 60 mL de solução e quantidades de cromo retidas em miligrama de metal por grama de amostra Zeo60, sendo “R” as replicatas realizadas.

Conc inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Massa inicial Cr (mg)	Cr retido/material (mg g <sup>-1</sup> )			Média	Desvio Padrão
		R1	R2	R3		
11	1	1	1	1	1,0	0
51	3	3	3	2	2,7	0,58
98	6	2	3	-	2,5	0,71
245	15	2	2	2	2,0	0
279	14	2	3	4	3,0	1

Para a amostra Zeo80, os resultados estão representados na Figura 7 e na Tabela 6. Na Figura 7, os resultados são apresentados em massa de cromo inicial contida em 60 mL de solução.

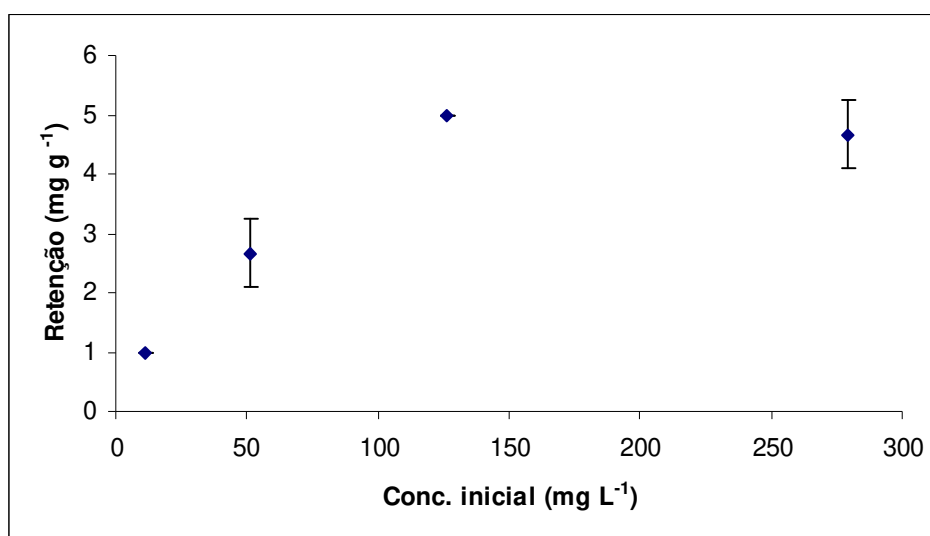


Figura 7: Remoção de Cr(III) de soluções contendo diferentes concentrações iniciais para a amostra Zeo80 (erro: 1 desvio padrão, 3 repetições).

Tabela 6: Massas iniciais de cromo em 60 mL de solução e quantidades de cromo retidas em miligrama de metal por grama de amostra Zeo80, sendo “R” as replicatas realizadas.

Conc inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Massa inicial Cr (mg)	Cr retido/material (mg g <sup>-1</sup> )			Média	Desvio Padrão
		R1	R2	R3		
11	1	1	1	1	1,0	0
51	3	3	3	2	2,7	0,58
126	8	5	5	5	5,0	0
279	17	5	4	5	4,7	0,58

É possível observar-se que os resultados de remoção de cromo por ambas as amostras obtidos nos testes de cinética se repetiram nestes experimentos: a remoção de Cr(III) pela Zeo80 foi superior à retenção pela Zeo60.

Observa-se que na solução com concentração inicial de Cr(III) igual a 11 mg L<sup>-1</sup>, tanto a amostra Zeo60, como a amostra Zeo80, apresentaram uma excelente capacidade de remoção do metal da solução, atingindo 100 % de remoção. Com o aumento da concentração inicial de cromo em solução, a capacidade de remoção da amostra atinge um patamar que indica a saturação da zeólita. No caso da amostra Zeo60, esse patamar é atingido já com uma solução com concentração inicial de 51 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que a amostra Zeo80 ainda apresenta uma elevada capacidade de remoção do Cr(III), para a mesma concentração inicial: 62 %. No caso da Zeo80, a saturação da amostra fica evidenciada, pela Figura 7, a partir da concentração inicial de Cr(III) de 126 mg L<sup>-1</sup>. Além disso, as quantidades de Cr(III) retido pelas amostras Zeo60 e Zeo80 foram muito superiores aos valores de CTC obtidos e apresentados na Tabela 4, já na menor concentração inicial de cromo testada (11 mg L<sup>-1</sup>): 5,76 mEq/100g para ambas as amostras.

#### INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE CROMO

Os experimentos realizados a fim de se avaliar a influência do pH na remoção de cromo (III) de solução aquosa limitaram-se aos valores de pH de 3 a 5. Abaixo de pH = 3,

pode haver o comprometimento da estrutura da zeólita e acima de  $\text{pH} = 5$ , parte dos íons de  $\text{Cr(III)}$  precipitam. Os resultados obtidos nos testes são apresentados na Figura 8.

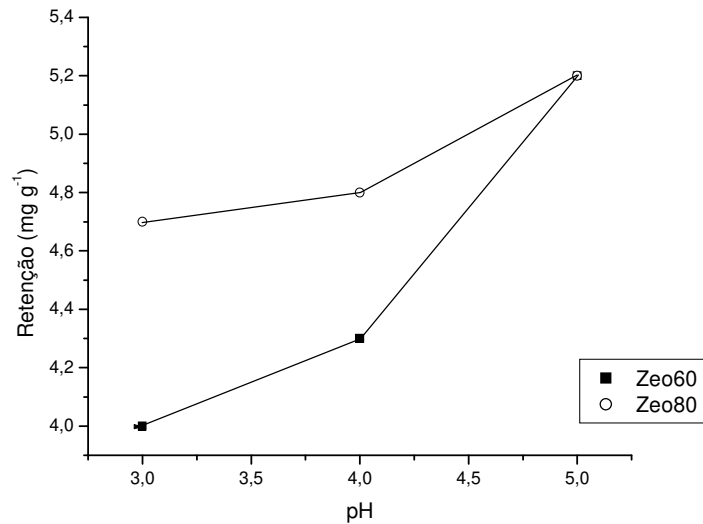


Figura 8: Influência do pH na remoção de  $\text{Cr(III)}$  pelas amostras Zeo60 e Zeo80.

Observa-se na Figura 8, um aumento na retenção de cromo com o aumento do pH para ambas as amostras. Em valores menores de pH, há grande concentração de íons  $\text{H}^+$  livres na solução, que competem com os cátions de  $\text{Cr(III)}$  no processo de adsorção. Com o aumento do pH, a concentração dos íons  $\text{H}^+$  diminui, favorecendo a adsorção dos cátions metálicos presentes na solução. A remoção máxima de cromo da solução foi atingida em  $\text{pH} = 5$ , cerca de 97 % em ambas amostras.

#### INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DE CROMO

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos quando é analisada a influência da variação da temperatura na remoção de  $\text{Cr(III)}$  de solução aquosa. A amostra Zeo80 apresentou um ligeiro aumento na remoção de cromo da solução em relação a Zeo60, cerca de 4 % nas temperaturas de 25 e 40 °C, caindo a diferença para 1 % a 60 °C. A remoção do cátion é pouco favorecida pelo aumento da temperatura. Ocorreu um aumento na remoção do cátion de cerca de 8 % quando o teste foi realizado a 60 °C em relação ao teste realizado a 25 °C para Zeo60 e de 6 % para Zeo80. A remoção máxima alcançada foi de 95 % para



Zeo60 e 96 % para Zeo80.

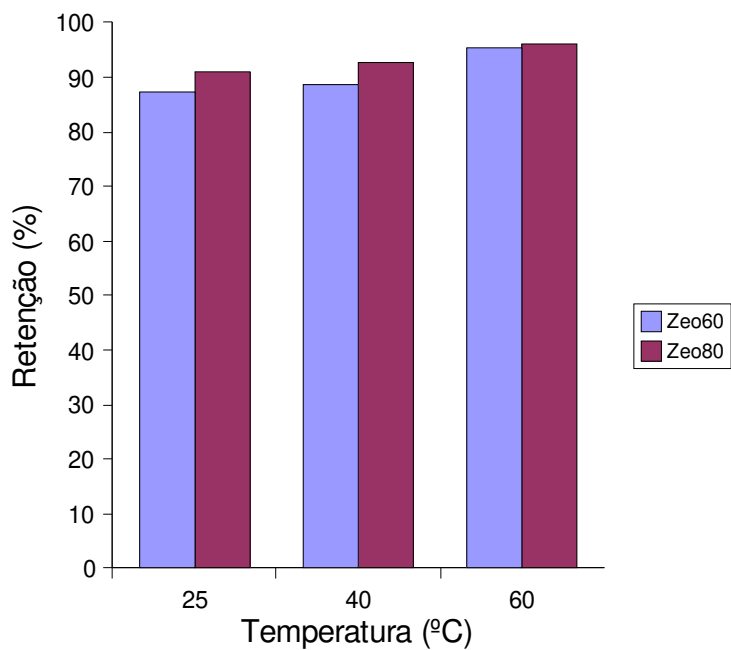


Figura 9: Influência da temperatura na retenção de Cr(III) pelas amostras Zeo60 e Zeo80.

#### **DESSORÇÃO DE CROMO DAS AMOSTRAS ZEO60 E ZEO80**

Os resultados dos testes de dessorção são apresentados na Figura 10.

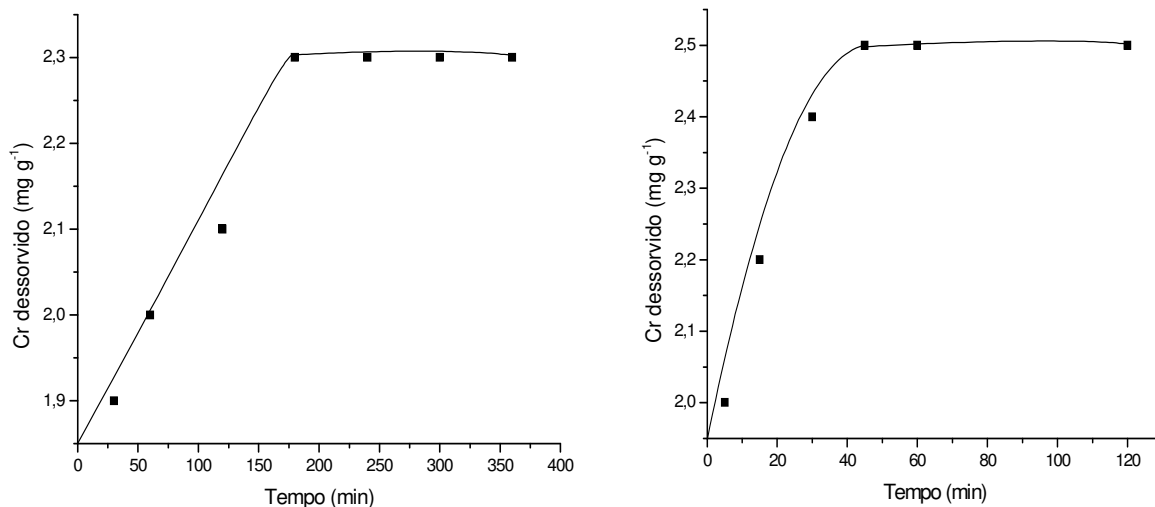


Figura 10: Dessorção de cromo da amostra Zeo60, à esquerda, e Zeo80, à direita, expressa em miligramas de cromo desorvido por grama de amostra.

Os testes de desorção revelaram uma elevada capacidade de regeneração de ambas as amostras, chegando a 90 % de liberação do cromo para a solução no caso da Zeo60, e 93% no caso da Zeo80. O fato do cromo não ter sofrido desorção completa pode indicar que parte do cátion formou complexos de esfera interna na superfície do material. A Figura 10 demonstra que o tempo necessário para que a reação de troca iônica atinja o equilíbrio é bastante reduzido, sendo de 3 horas para Zeo60 e cerca de 1 hora para Zeo80.

## CONCLUSÕES

O material testado apresentou elevada capacidade de remoção de cromo de soluções aquosas, sendo que a amostra Zeo80 apresentou melhores resultados em todos os testes realizados, além disso, esta amostra é a que requer menor tempo para atingir o equilíbrio de troca iônica, fator importante para viabilização de seu uso na remoção de cromo de soluções contaminadas.

A reação de troca iônica mostrou ser pouco favorecida pelo aumento da temperatura. Já o aumento do pH favoreceu significativamente a remoção de cromo da solução, especialmente para a amostra Zeo60, que atingiu a mesma eficiência da amostra Zeo80 em  $\text{pH} = 5$ , sendo este o valor de pH de máxima eficiência para ambas as amostras.

As amostras apresentaram também elevada capacidade de dessorção do cromo, sugerindo que o mesmo material pode ser reutilizado para novas reações de troca iônica, até a sua total saturação. Neste caso, seria necessária a realização de novos estudos para se encontrar a destinação mais apropriada ao cromo dessorvido. Outra opção seria a disposição final das amostras sólidas utilizadas uma única vez, a fim de não se produzir outro efluente contendo cromo, ainda que em menores concentrações e, neste caso, deve-se levar em consideração, entre outros fatores, a opção mais viável economicamente. Uma alternativa para a disposição final das amostras sólidas contendo cromo seria sua incorporação ao cimento, de modo a imobilizar o cromo contido na amostra. Em qualquer caso, antes da escolha da destinação mais adequada dos sólidos, deve-se realizar um estudo detalhado considerando-se o custo do processo, a efetiva imobilização do metal, entre outros fatores.

Os resultados obtidos nesta pesquisa, que visou avaliar a possibilidade de utilização do material rico em zeólita na remoção de cromo (III) de água, revelaram que o material testado apresenta características favoráveis ao seu uso como adsorvente para remoção de cromo. A sua elevada capacidade de retenção do cátion, pouco tempo necessário para o equilíbrio da reação, alta capacidade de dessorção, aliados a abundância do material e a seu baixo custo, viabilizam o seu uso na remoção de cromo de soluções aquosas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar M.R.M.P., Novaes, A.C., Guarino, A.W.S. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím. Nova*, **25**:1145-1154.

Ahmad H. 2004. *Evaluation and enhancement of electro-kinetic technology for remediation of chromium copper arsenic from clayey soil*, FL. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado da Flórida, 142 p.

Ahsan S., Kaneco S., Ohta K., Mizuno T., Kani K. 2001. Use of some natural and waste materials for waste water treatment. *Wat. Res.*, **35**:3738-3742.

Álvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Querol X. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Wat. Res.*, **37**:4855-4862.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. 2005. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, **185**:391-397.

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.*, **33**:2469-2479.

Basaldella E.I., Vázquez P.G., Iucolano F., Caputo D. 2007. Chromium removal from water using LTA zeolites: effect of pH. *J. Colloid Interface Sci.*, **313**:574-578.

Bergaya F. & Vayer M. 1997. CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Appl. Clay Sci.*, **12**:275-280.

Carvalho W.A., Jimenez R.S., Dal Bosco S.M. 2005. Removal of toxic metals cations from wastewater by the Brazilian natural scolecite. *J. Colloid Interface Sci.*, **281**:424-431.

CETESB. 2004. *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001 – 2003*. São Paulo, 137 p.

Chiffolleau J-F. 1994. *Le chrome en milieu marin*. Paris, IFREMER, Reperes Océan N° 8 , 49 p.

Colella C. 1996. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineral. Deposita*, **31**:554-562.

- Conceição D., Jacques R., Bento F., Simonetti A., Selbach P., Camargo F. 2007. Redução de cromo hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com cromo. *Ciência Rural*, **37**:1661-1667.
- Corrêa M.L.S., Wallau, M., Schuchardt U. 1996. Zeólitas do tipo AlPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. *Quím. Nova*, **19**:43-50.
- Davis M.L. & Cornwell D.A. 1991. *Introduction to environmental engineering*. McGraw Hill, New York, 924 pp.
- Dyer A. & Zubair M. 1998. Ion-exchange in chabazithe. *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**:135-150.
- Enzweiler J. & Bosso S.T. 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Wat. Res.*, **36**:4795-4800.
- Faghihian H. & Bowman R.S. 2005. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Wat. Res.*, **39**:1099-1104.
- Fendorf S. E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, **68**:55-71.
- Franco R.R. 1952. Zeólitas do basalto do Brasil meridional (gênese e paragênese), *Mineralogia 10*, Boletim 150.
- Fridriksson T., Neuhoff P.S., Arnórsson S., Bird D.K., 2001. Geological constraints on the thermodynamic properties of the stilbite-stellerite solid solution in low-grade metabasalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**:3993-4008.
- Jordão C.P., Silva A.C., Pereira J.L., Brune W. 1999. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Quím. Nova*, **22**:47-52.
- Lee C.K., Low K.S., Kek K.L. 1995. Removal of chromium from aqueous solution. *Biores. Technol.*, **54**:183-189.
- Luz A.B. & Lins F.A.F. (Eds.) 2005. *Rochas & minerais industriais: usos e especificações*. Cetem/MCT, Rio de Janeiro, 726 pp.

Ngah W.S.W., Kamari A., Fatinathan S., Ng, P.W. 2006. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, **12**:249-257.

Nriagu J.O. & Nieboer E. (Eds.) 1988. *Chromium in the Natural and Human Environments*. John Wiley & Sons, New York, 571 pp.

Ortiz N. 2000. *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , em solução*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 176 p.

Ouki S.K. & Kavannagh M. 1999. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat. Sci. Tech.*, **39**:115-122.

Pansini M. 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineral. Deposita*, **31**:563-575.

Rezende N.G.A.M. 2002. *A zona zeolítica da Formação Corda, Bacia do Parnaíba (MA/TO)*. PA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 142 p.

Rezende N.G.M.A. & Angélica R.S. 1999. Sedimentary zeolites in Brazil. *Miner. Petrogr. Acta*, **42**:71-82.

Sandrine B., Ange N., Didier B.A., Eric C., Patrick S. 2007. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: equilibria and kinetic processes. *J. Hazard. Mater.*, **139**:443-446.

Sene E. & Moreira J. C. 1998. *Espaço geográfico e globalização*. Scipione, São Paulo, 560pp.

Vaccari A. 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today*, **41**:53-71.

Vogel A. 1986. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Guanabara, Rio de Janeiro, 690 pp.