

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CARLA CAMILA KNEBEL

**ZEÓLITAS NATURAIS: APLICAÇÃO DA CLINOPTILOLITA COMO
TROCADORA DE CÁTIOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2018**

CARLA CAMILA KNEBEL

**ZEÓLITAS NATURAIS: APLICAÇÃO DA CLINOPTILOLITA COMO TROCADORA
DE CÁTIONS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em química.

Orientadora: Prof. Dr. Elídia Aparecida Vetter Ferri.

Coorientador: Prof. Dr. Jose Ricardo da Rocha Campos.

PATO BRANCO

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Zeólitas Naturais: Aplicação da Clinoptilolita como Trocadora de Cátions foi considerado APROVADO de acordo com a ata N° 14.2.2018 da banca examinadora.

Fizeram parte da banca os professores.

Cristiane Regina Budziak Parabocz

Elídia Aparecida Vetter Ferri

José Ricardo da Rocha Campos

Marcio Barreto Rodrigues

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial a minha família que me apoiaram nessa etapa tão importante de minha vida.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, aos meus pais, Danilo e Maria Janete, ao meu irmão Douglas, e meu namorado Murilo, pelo apoio, carinho, amor e paciência. Que mesmo longe estavam presentes, e foram meu alicerce por esta conquista.

Aos meus professores Elídia e José Ricardo, pela oportunidade, pelo apoio, e pela orientação na elaboração deste trabalho.

A professora Andressa do laboratório de solos, por sua disposição e paciência. As minhas amigas e acadêmicas Luana e Renata, pela grande ajuda.

À universidade e a todos os professores que contribuíram para minha formação. Aos meus colegas e amigos que de alguma forma estiveram presentes me apoiando nesta conquista.

RESUMO

KNEBEL, Carla Camila. Zeólitas Naturais: Aplicação da Clinoptilolita como Trocadora de Cátions. 2018. 30 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Pato Branco. Pato Branco, 2018.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de um mineral silicato do grupo das zeólitas, a Clinoptilolita, para tratamento de águas residuais contendo K^+ . Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de sílica $(SiO_4)^{-4}$ e alumina $(AlO_4)^{-5}$. A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , dá origem a uma carência de carga positiva, que é estabilizada por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. A capacidade de troca catiônica (CTC) e a capacidade de recuperação do elemento K^+ do reagente Cloreto de Potássio foram analisadas por equipamento de Espectrofotômetro de Absorção Atômica a fim de se obter um valor teórico para a capacidade de adsorção (CAT). A maior porcentagem de remoção do cátion K^+ foi obtida com o maior valor de zeólita fornecido (62 % para 50 g de zeólita). No entanto, quando comparado com a capacidade teórica, o melhor resultado obtido foi 150 vezes maior quando 10 g de zeólita foram utilizadas. Portanto, na avaliação de recuperação do K^+ , a zeólita promoveu uma redução significativa nos teores de K^+ na solução, mesmo apresentando baixo valor de CTC.

Palavras-chaves: Aluminossilicato. Adsorção. Sódio. Potássio.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the potential of a silicate mineral from the zeolite group, a Clinoptilolite, for the treatment of marine residues containing potassium. Zeolites are hydrated aluminosilicates formed by three-dimensional crystal structures of silica (SiO_4)⁻⁴ and alumina (AlO_4)⁻⁵ tetrahedrons. The isoform substitution of Si^{4+} by Al^{3+} is a positive charge shortage, which is stabilized by cations of alkali and alkali earth metals. The cationic exchange capacity (CEC) and recovery capacity of K^+ from potassium chloride were evaluated through atomic absorption spectrophotometer in order to obtain a theoretical value for adsorption capacity (TAC). The highest removal percentage of K^+ cation was obtained for the highest value of zeolite provided (62 % for 50 g of zeolite). Nevertheless, when compared to the theoretical capacity, the best result was 150-fold higher when used 10 g of zeolite. Therefore, the evaluation of K^+ recovery showed a significant reduction of K^+ in solution, even though CTC was low.

Keywords: Aluminosilicate. Adsorption. Sodium. Potassium.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 GERAL	11
2.2 ESPECÍFICOS	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DA ÁGUA	12
3.2 USO DE ZEÓLITAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	13
3.3 APLICAÇÃO: USO DA SOLUÇÃO DE KCl PARA ANÁLISES DE SOLOS	16
4 MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)	18
4.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DO ELEMENTO K ⁺ DO REAGENTE DO CLORETO DE POTÁSSIO	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 DETERMINAÇÃO DE Na ⁺ E K ⁺ POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	21
5.2 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)	21
5.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DO ELEMENTO K ⁺ DO REAGENTE CLORETO DE POTÁSSIO	23
6. CONCLUSÃO	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a busca pelo controle ou remediação da contaminação química de sistemas naturais tem se intensificado, principalmente, pelo aumento considerável da produção de resíduos industriais e residenciais que aumentou proporcionalmente ao crescimento populacional. De maneira geral, o desenvolvimento dos sistemas de tratamento de águas residuais não conseguiu acompanhar o crescimento urbano. Hoje a contaminação dos recursos hídricos representa um dos problemas ambientais mais sérios do meio urbano (SHINZATO et al., 2009; ZAMBOM, 2003)

De maneira geral, os contaminantes mais prejudiciais ao meio ambiente são os efluentes industriais, contendo metais altamente tóxicos, e que muitas vezes são despejados em lugares indevidos e sem tratamento adequado. Além de infringir as leis ambientais o descarte destes poluentes em rios e córregos provocam mudanças químicas, físicas e biológicas das águas, as quais alteram sua qualidade, chegando a ficar imprópria para consumo. Com isso, o emprego de zeólitas seria um recurso economicamente viável, uma vez que se trata de um mineral abundante e de valor relativamente baixo (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de sílica (SiO_4)⁻⁴ e alumina (AlO_4)⁻⁵. A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , dá origem a uma carência de carga positiva, que é estabilizada por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos (SHINZATO et al., 2009), (DAL BOSCO, JIMENEZ, CARVALHO, 2004).

A utilização da zeólita é um meio alternativo, pois a mesma tem uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC), e um grande poder de adsorção de cátions em águas residuais, como por exemplo, recuperação de áreas afetadas por derrame de petróleo e água contaminada com metais pesados (RESENDE, MONTE, PAIVA, 2008).

Uma característica fundamental da zeólita é conter uma alta capacidade de troca iônica, e possuir uma elevada superfície específica interna devido à porosidade da rede (DAL BOSCO, JIMENEZ, CARVALHO, 2004). A capacidade de adsorção das

zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros, por isso é chamada também “peneiras moleculares”. Com isso, elas podem ser utilizadas tanto em processos de purificação e de separação (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da Clinoptilolita no tratamento de águas residuais ricas em K^+ , comumente utilizadas no laboratório de solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Avaliar o potencial de um mineral silicatado do grupo das Zeólitas (Clinoptilolita) para tratamento de águas residuais contendo K^+ .

2.2 ESPECÍFICOS

- Estimar a capacidade de troca de cátions da Zeólita Clinoptilolita;
- Avaliar a capacidade de remoção de íons K^+ de soluções de KCl.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DA ÁGUA

A água é o bem mais precioso que se pode encontrar no planeta. Além de ser um elemento vital e de grande importância na vida do ser humano, não apenas para sua sobrevivência, é também importante para o desenvolvimento de várias atividades, como: geração de energia, produção industrial, captação de água para potabilização, e em especial para a manutenção do equilíbrio das condições ecológicas e ambientais (GARCIA, MORENO, FERNANDES, 2015).

Dos diversos tipos de contaminação causados pelo grande aumento populacional e pela atividade humana, a poluição aquática é uma das mais sérias e está ligada a grande contaminação dos lençóis subterrâneos, das águas costeiras, bem como a água dos rios. Dessa forma ocasiona profundas mudanças nas características, físicas, químicas e biológicas das águas, as quais prejudicaram na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para consumo humano (DETONI, DONDONI, PADILHA, 2007), (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002).

No Brasil, e na maior parte dos países em desenvolvimento, grande parte do esgoto bruto é lançado diretamente nos cursos de águas, sem nenhum tratamento prévio. Ao longo dos anos, os rios se transformaram em depósitos de rejeitos e resíduos como: na agricultura com a contaminação por pesticidas e fertilizantes ricos em sais minerais; esgotos domésticos; na pecuária, águas residuais com elevadas cargas orgânicas; indústria, com elementos químicos potencialmente tóxicos (BARRETO et al., 2013),(CRIZEL, PRADO, 2017).

Toda essa enorme carga de matéria orgânica e poluentes lançados nas águas, são os principais causadores do processo de eutrofização. O fenômeno de eutrofização das águas significa seu enriquecimento por nutrientes, em especial nitrogênio e fósforo. E como consequência, ocorrendo um crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas e em decorrência tendo um desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade das

águas dos corpos lânticos, ambientes de água parada (FIGUEIRÊDO et al, 2007), (SOUZA, MELLO, SEIXAS FILHO, 2014), (RIVERA, 2003).

Um dos problemas mais relevantes do processo de eutrofização, é a proliferação das cianobactérias, as quais quando são submetidas a determinadas condições ambientais podem liberar toxinas que chegam a ser fatais ao animais e aos seres humanos. Em função desse processo, muitos lagos e reservatórios perderam sua capacidade de abastecimento e de vida aquática (MACEDO, SIPAÚBA-TAVARES, 2010), (FIGUEIRÊDO et al, 2007).

Como consequência de todas essas degradações ocorrentes e uma crescente exigência, existe uma obrigação em se aprovar uma legislação ambiental cada vez mais intensa e restritiva, no sentido de diminuir esta contaminação a níveis toleráveis pelos organismos (DAL BOSCO, JIMENEZ, CARVALHO, 2004).

3.2 USO DE ZEÓLITAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas, formadas por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 . Sua estrutura é baseada em tetraedros de TO_4 ($T = Si, Al, P, etc.$), ligados entre si por meio de átomos de oxigênio (LUNA, SHUCHARDT, 2001), (BERNARDI et al., 2008).

São formadas a partir de precipitação de fluidos, como em ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. Apresentam canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares (Figura 1), onde se encontram os íons de compensação, moléculas de águas, outros adsorvatos e sais. Elas podem ocorrer em amígdalas e/ou fendas de rochas ígneas, especialmente em vulcânicas básicas como o Basalto e também como participantes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares. Dispõem de uma estrutura microporosa, a qual confere as zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada a sua superfície externa (SHINZATO, 2007), (LUZ, 1995).

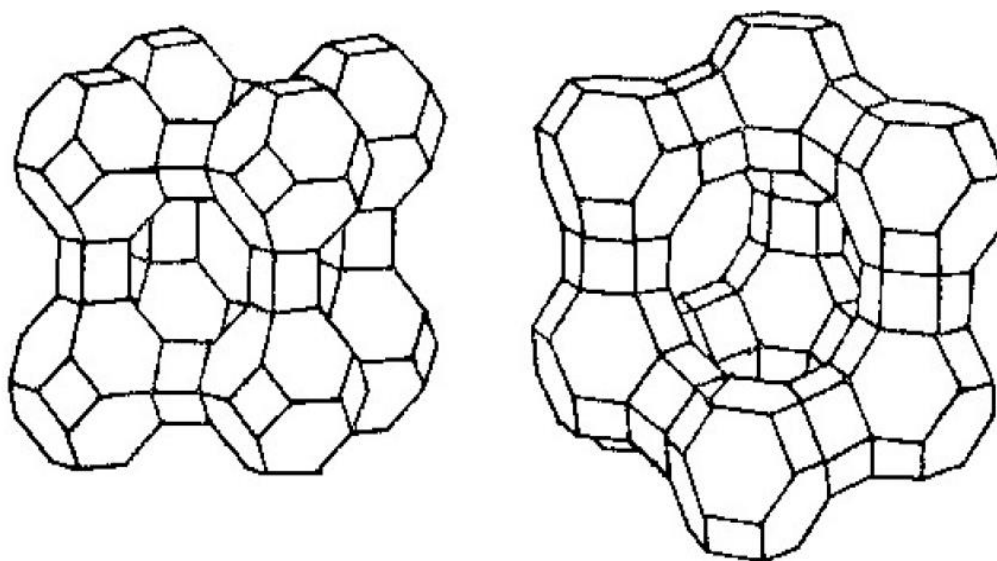


Figura 1 - Modelo tridimensional da estrutura de um mineral do grupo da zeólita.

Fonte: (AGUIAR, NOVAIS, GUARINO, 2002).

Existe cerca de 40 espécies de Zeólitas conhecidas no mundo, porém apenas algumas espécies são largamente exploradas e utilizadas (tabela 1), como a chabazita, mordenita, phillipsita e a clinoptilolita, a qual é a mais abundante de todas as espécies de Zeólitas e que será utilizada no presente trabalho (LUZ, 1995), (SHINZATO, 2007), (MONTÉGUT et al., 2016).

Tabela 1 – Principais Zeólitas Naturais exploradas comercialmente como descontaminantes ambientais e como catalisadoras de reações químicas.

Zeólita	Fórmula Química
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{1-2}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2 \cdot \text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

Existem duas principais propriedades das Zeólitas, uma delas é sua uniformidade de tamanho de seus poros em função do seu alto grau de cristalinidade,

assim, ocasionando em uma maior seletividade (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002).

Outra característica importante é sua elevada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é uma medida do número de cátions, por unidade de peso, disponível para troca por outros cátions, ou seja, a quantidade de cátions que um determinado material pode adsorver e trocar. Ocasionando assim um desequilíbrio nas cargas elétricas. A fim de neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente por toda a extensão das faces e entre as camadas estruturais (RESENDE, MONTE, PAIVA, 2008), (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002), (INGLEZAKIS, 2005).

As espécies naturais de Zeólitas são amplamente utilizadas em tratamento de efluentes, devido á sua grande uniformidade na sua composição, alta seletividade, seu elevado teor de pureza, e em especial ao seu baixo custo. O qual tem possibilitado e estimulado o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais baratos, e como consequência, mais acessíveis (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002), (ARMBRUSTER, 2001). Com isso, vem se tornando um material valioso no tratamento de efluentes, como também na recuperação de metais de interesse econômico (SHINZATO, 2007).

Existem vários métodos de medidas da CTC na literatura, mas o mais utilizado para determinação de CTC de aluminossilicatos inclui a saturação do material com uma solução de acetato de sódio ou potássio. Seguido do deslocamento deste íon pelo cátion amônio, por tratamento com uma solução de acetato de amônio (AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002).

A zeólita Clinoptilolita, a qual foi empregada no presente trabalho, apresenta uma capacidade de troca teórica de 2 – 2,16 meq/g (meliequivalente por grama), conforme exemplo mostrado na tabela 2 (MUMPTON, 1999; INGLEZAKIS, 2004; MONTÉGUT et al., 2015; BORGUES, 2017).

Tabela 2 – Capacidade teórica de troca de cátions para algumas zeólita naturais:

Zeólita	Capacidade de troca de cátion (meq/g)
Chabasita	3,84
Clinoptilolita	2,16
Erionita	3,12
Ferrierita	2,33
Heulandita	2,91
Laumontita	4,25
Mordenita	2,29
Phillipsita	3,31
Faujasita	3,39

Fonte: (V. J. INGLESAKIS, 2005).

3.3 APLICAÇÃO: USO DA SOLUÇÃO DE KCl PARA ANÁLISES DE SOLOS

O Cloreto de Potássio (KCl) é largamente utilizado na agricultura mundial como fertilizante potássico. É produzido a partir do mineral Silvita e Silvinita e se caracteriza como um sal altamente solúvel (SILVA, LAZARINI, 2014).

Nas plantas, o elemento supracitado está envolvido no processo de osmose, balanço iônico, abertura e fechamento estomático, além de ser ativador de muitas enzimas.

No laboratório de solos, o KCl é utilizado como extrator dos elementos Ca, Mg, Na e Al, que no solo encontram-se ligados às cargas elétricas dos coloides. A análise se baseia no princípio da troca iônica, onde ao se tratar uma amostra de solo com KCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$, os elementos Ca, Mg, Na e Al, inicialmente ligados às cargas elétricas do solo, são substituídos pelo potássio. Estes elementos ficam então livres na solução do solo e podem ser quantificados por titulação e ou por fotômetro.

Ainda não existe uma metodologia para tratamento da água residual utilizada nesta análise e, considerando que este é o procedimento padrão utilizado em laboratórios de todos Brasil, são milhares de litros de KCl utilizados no laboratório todo

ano, pode-se notar que tal atividade pode representar risco ao meio ambiente, principalmente ao ecossistema aquático.

Considerando que o K^+ é largamente utilizado como fertilizante aplicado ao solo e, diante do potencial de uso da zeólita como absorvente deste elemento em soluções utilizadas no laboratório, pensou-se na recuperação do K^+ e posterior utilização da zeólita na agricultura.

Como parte inicial do presente projeto, será explorado apenas do potencial de descontaminação ou remoção do íon K^+ das soluções de KCl.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado com amostras de Zeólitas naturais da espécie Clinoptilolita fornecidos pela empresa Celta Brasil.

4.1 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC)

As amostras utilizadas para determinar a (CTC), foram moídas e passadas em peneira de malha 100 mesh, resultando em um pó com aspecto bastante fino. O aspecto da Clinoptilolita pode ser observado na Figura 2.



Figura 2 – Amostra da zeólita moída.

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

Os reagentes que foram utilizados estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes, fornecedores e purezas das substâncias utilizadas no decorrer do trabalho.

Reagente	Fornecedor	Pureza
Acetato de sódio	Merck	99,5% P. A.
Acetato de amônio	Lafan	98% P.A.
Álcool etílico	Alphatec	95% P.A.

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

O desenvolvimento da prática foi realizada da seguinte maneira, conforme proposto por Richards (1954): Foram pesados 0,5 g da amostra de zeólita moída, em seguida foi adicionado 30 mL acetato de sódio ($C_2H_3NaO_2$) 1 molL^{-1} , com o propósito de deslocar os íons presentes nas cavidades da zeólita pelo Na^+ .

Após isso, a amostra com a zeólita e o acetato de sódio permaneceram em chapa de agitação, com agitação constante durante 3 horas, em temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm e o sobrenadante descartado.

A seguir, as amostras foram lavadas 5 vezes com álcool etílico (30 mL em cada lavagem) e centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos. Esse passo visa eliminar o Na^+ não adsorvido as cargas que podem estar presentes ainda na amostra.

O precipitado das amostras foi misturado com 30 mL de acetato de amônio ($C_2H_7NO_2$) 1 molL^{-1} e colocadas sob agitação em equipamento shaker a 120 rpm por 16 horas em temperatura ambiente.

Após as 16 horas no shaker, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante transferido para balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água destilada. E feita uma diluição de 1:50.

Os valores de Na^+ quantificados nas soluções representaram os teores de íons retidos na estrutura da zeólita que, em seguida, foram deslocados pelo amônio. Os valores de sódio foram determinados por equipamento de Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900T da Central da Análises, campus Pato Branco.

A capacidade de troca catiônica foi determinada pela equação 1 (BERTAGNOLLI, 2010):

$$CTC \left(\frac{meq}{g} \right) = \frac{[Na] \left(\frac{meq}{L} \right) * V (L)}{P (g)} \quad (1)$$

Em que:

[Na] = Concentração de sódio em normalidade (meg/g)

V = Volume de Acetado de Sódio

P = Peso da amostra de argila

4.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DO ELEMENTO K⁺ DO REAGENTE DO CLORETO DE POTÁSSIO

O desenvolvimento da prática foi realizada da seguinte maneira: Foi feita uma solução conhecida de cloreto de potássio (KCl) 1molL⁻¹. Na sequência foi pesado béqueres com: 50; 40; 30; 20; 10 g da amostra de zeólita moída e um ensaio com apenas o KCl, ou seja, na ausência de zeólita.

Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos. Após a centrifugação o sobrenadante foi coletado e analisado (teor de K⁺) por método espectrofotométrico de Absorção Atômica com equipamento da marca Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900T da Central de Análises, campus Pato Branco. As concentrações das amostras foram obtidas através de curva de calibração considerando faixa linear de trabalho de 0,5 a 8 mg/L.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DE Na⁺ E K⁺ POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Estão apresentados abaixo os parâmetros de validação (calibração) do método desenvolvido e aplicado para a quantificação de Na⁺ e K⁺ nas amostras.

Tabela 4 – Parâmetros de validação do método.

Na ⁺	K ⁺
Faixa linear de trabalho 0,5 - 8	Faixa linear de trabalho 0,5 - 8
Equação da reta: $y = 0,02279x$	Equação da reta: $y = 0,2940x$
$R^2 = 0,999$	$R^2 = 0,997$
L.D. = $0,0579 \text{ mgL}^{-1}$	L.D. = $3,3673 \cdot 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}$
L. Q. = $0,1755 \text{ mgL}^{-1}$	L. Q. = $0,0102 \text{ mgL}^{-1}$

L. D. = Limite de detecção.

L. Q. = Limite de quantificação.

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

5.2 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

Após os pré-tratamentos que objetivaram a remoção do excesso de cátions e a consequente liberação das cargas do mineral em questão, as amostras de zeólita foram impregnadas com Na que, após extração com acetato de amônio foram analisadas, sendo que os teores de Na na solução variam de 345,964, 343,757 e 358,701 para 0,5015, 0,5004 e 0,5021 g de amostra da Clinoptilolita respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 – Dados obtidos para a capacidade de troca catiônica:

Zeólita (g)	Concentração de Na (mg/L)
0,5015	345,964
0,5004	343,757
0,5021	358,701
	X = 349,47

X = média

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

A partir desses dados e utilizando-se a equação 1, foi calculado a CTC da zeólita, como mostra a tabela (6).

Passando para equivalentes-grama:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ meq} \text{ ----- } 23 \text{ g Na}^+ \\ 20,91 \cdot 10^{-3} \text{ ----- } x \\ x = 0,91 \text{ meq/g} \end{array}$$

Tabela 6 – Capacidade de troca catiônica da Zeólita:

Zeólita (g)	CTC (meq/g)
0,5012	0,91

CTC = capacidade de troca catiônica.

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

Existem fatores importantes e que podem influenciar o comportamento da troca iônica de zeólitas naturais, como: temperatura na qual ocorre a troca iônica, composição química da zeólita e sua conversão em uma única forma iônica (CURKOVIC, STEFANOVIC, FILIPAN, 1997). Além disso as espécies naturais, como é o caso da Clinoptilolita, apresentam baixa pureza e/ou irregularidades na estrutura cristalina, comparando com as zeólita sintéticas (SHINZATO et al., 2009).

Comparando a capacidade de troca teórica (2 – 2,16 meq/g), com a capacidade de troca prática (0,91 meq/g), pode-se observar que está muito inferior aos valores encontrados na literatura, isto pode ter ocorrido devido a vários fatores.

A principal causa são contaminações na amostra utilizada para as análises, como o quartzo, visto que a zeólita é natural e não passou por nenhum beneficiamento (RODRIGUES, RIBEIRO, 2010). E de fato a análise de DRX com a amostra da Clinoptilolita, realizado por Silva 2016, indicaram a presença de quartzo na amostra (SILVA, 2016).

Outra causa relevante é o ambiente onde foi realizado a prática, espaço sem um controle ideal de temperatura, as chapas utilizadas não permaneciam em agitação constante, reagentes contaminados e até perda de massa na hora da lavagem com álcool etílico.

5.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DO ELEMENTO K⁺ DO REAGENTE CLORETO DE POTÁSSIO

A prática para avaliar a capacidade de recuperação do elemento K⁺ a partir da solução do Cloreto de Potássio (KCl) 1molL⁻¹, foi desenvolvida e analisada em equipamento de Espectrofotômetro de Absorção Atômica, conforme tabela abaixo:

Tabela 7 – Capacidade de recuperação do elemento K⁺ da solução de Cloreto de Potássio (KCl):

Zeólita (g)	Ks (g/L)	Kz			Rmo
		(g/kg)	CAT (g/Kg)	Ker (%)	(%)
50,0027	12,26	40,287	1,779	2264,447	62,166
40,0106	14,85	43,863	1,423	3081,122	54,158
30,0347	19,03	44,531	1,068	4167,053	41,274
20,0208	23,60	43,954	0,7123	6170,234	27,156
10,0208	27,04	53,488	0,356	15001,75	16,540
0	32,40	0	0	0	0

Ks: Concentração do K na solução após o tratamento com zeólita.

Kz: Massa de K retida na amostra de zeólita obtido por diferença (conteúdo de K na solução inicial subtraído do conteúdo de K na solução após o tratamento e dividido pela massa do mineral).

CAT: Capacidade de adsorção teórica da amostra de zeólita.

Ker: Eficiência de retenção de K na amostra de zeólita.

Rmo: Percentual de potássio removido da solução inicial.

Fonte: (PRÓPRIA, 2018).

Os teores de K^+ na solução de KCl (K_s) variaram de $32,405 \text{ gL}^{-1}$ sem tratamento com a zeólita, para $12,26 \text{ gL}^{-1}$ após o tratamento com $50,0027 \text{ g}$ do mineral, indicando que mesmo a amostra da zeólita tendo apresentado baixa CTC ($0,91 \text{ meq/g}$), a mesma promoveu uma redução significativa nos teores de K^+ na solução.

Entretanto, analisando os teores de K^+ retidos por unidade de massa de Clinoptilolita (K_z), podemos observar que os valores são semelhantes quando se utilizou os valores de massa: $20,0208$; $30,0347$; $40,0106$; e $50,0027 \text{ g}$ do mineral. É possível notar que o aumento na massa de zeólita promoveu maior a remoção de K^+ , ou seja, com $50,0027 \text{ g}$ houve uma remoção de $62,166\%$ de potássio, enquanto que com $10,0208 \text{ g}$ a remoção foi de $16,540\%$. O aumento da porcentagem de remoção com o aumento da massa tem influência com o aumento da área superficial e a disponibilidade de sítios ativos (BRUNO, 2008). Apesar de ter aumentado a porcentagem de remoção de K^+ quando aumentada a massa de zeólita, a capacidade de adsorção diminuiu, pois o incremento de massa de K^+ adsorvido não foi suficiente para superar ou compensar o aumento de massa de adsorvente (zeólita) reduzindo a capacidade de adsorção da zeólita.

A capacidade de adsorção teórica (CAT) foi determinada com base na CTC de acordo com a Equação 1, conforme metodologia descrita no item 4.1. Devido ao baixo valor obtido para a CTC, a CAT também foi baixa, sendo esperados valores que variariam de $1,77$ até $0,35 \text{ g}$ de K^+ por kg da Clinoptilolita. Entretanto, os valores reais (K_z) foram muito maiores, significando que o sistema proposto foi muito mais eficiente do que a teoria previu. O cálculo da eficiência mostrou que o fornecimento de $10,0208 \text{ g}$ de zeólita resultou na maior eficiência de capacidade de adsorção, com um aumento de 15001% na capacidade de remoção de K^+ em comparação com o valor teórico esperado, significando um aumento de 150 vezes.

Essa grande diferença entre os valores da capacidade de adsorção teórico e o prático, pode ser explicada pelo fato de a zeólita ser mais seletiva por alguns cátions, podendo assim ter uma maior capacidade de seleção do K^+ que por outros cátions, como o Na^+ . Outra causa, pode estar relacionada ao tamanho dos raios iônicos hidratados em relação ao tamanho do poro da zeólita, sendo que a CTC aumenta com a diminuição raio hidratado, visto que o raio iônico hidratado do Na^+ é de 3,58 Å e o raio hidratado do K^+ é de 3,31 Å (AZEVEDO, OLIVEIRA, 2010), (SHINZATO, 2007). Além disso, podem ter ocorrido falhas na realização da análise, principalmente devido à falta de controle na temperatura do ensaio ou até mesmo irregularidade na estrutura da zeólita. (AGUIAR, 2002; ARMBRUSTER, 2001), (LINS, 2003; SHINZATO et al., 2009).

6. CONCLUSÃO

Observado os resultados das análises, a zeólita Clinoptilolita apresentou uma capacidade de troca catiônica (CTC) baixa – 0,91 meq/g, mas ainda assim a mesma promoveu uma redução significativa nos teores de K^+ na solução de KCl. Além disso, notamos que a remoção de K^+ varia com a massa, ou seja, quanto maior a massa de zeólita maior é a remoção.

Com isso, a zeólita Clinoptilolita tem alto potencial para ser utilizada para tratamento de águas residuais contendo K^+ . E como sugestão para um trabalho futuro seria muito interessante testar na prática a utilização da zeólita impregnada com K^+ na agricultura como forma de recuperação deste elemento, considerando que ele é largamente utilizado como fertilizante aplicado ao solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.

ARMBRUSTER, T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 135, p. 13-27, 2001.

AZEVEDO, C. M. N., OLIVEIRA, E. M. N. Caracterização de zeólitas visando seu uso em tratamento de efluentes. **XI Salão de Iniciação Científica – PUCRS**, 09 a 12 de agosto, 2010.

BARRETO, L. V.; BARROS, F. M.; BONONO, P.; ROCHA, F. A.; AMORIM J. DA S. Eutrofização em rios brasileiros. **Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer**, v. 9, n. 16, p. 2165, 2013.

BERNARDI, A. C. DE C.; MONTE, M. B. DE M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C. Potencial do uso de zeólitas na agropecuária. **Embrapa Pecuária Sudeste**, São Carlos, p. 45, 2008. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/49218/1/Documentos85.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2017.

BERTAGNOLLI, C. **Preparo e Caracterização de Argilas Organofílicas para Remoção de Derivados do Petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRUNO, M. **Utilização de zeólita sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CURKOVIC, L.; STEFANOVIC, C.; FILIPAN, T. Metal ion Exchange by natural and modified zeolites. **Pergamon**, v. 31, n. 6, p. 1379-1382, 1997.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENES, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v. 29, n.1, p. 47-56, 2004.

DETONI, T. L.; DONDONI, P. C.; PADILHA, E. A. **A escassez da água: um olhar global sobre a sustentabilidade e a consciência acadêmica**. ENEGEP – XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2007.

FIGUEIRÊDO, M. C. B.; TEIXEIRA, A. S.; ARAÚJO, L. P.; ROSA, M. F.; PAULINO, W. D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J. C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 399-409, 2007.

GARCIA, É. N. DOS A.; MORENO, D. A. A. C.; FERNANDES, A. L. V. A importância da preservação e conservação das águas superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. **Periódico Eletrônico – Planejamento e Gestão dos Recursos Hídricos**, v. 11, n. 6, 2015

INGLEZAKIS, V. J. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 68-79, 2005.

LINS, A. F. **Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFPE – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

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

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL/CNPq, p. 35, 1995.

MACEDO, C. F.; SIPAÚBA-TAVARES, L. H. Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: consequências e recomendações. **Boletim do instituto de pesca**, v. 36, p. 149-163, 2010.

MONTÉGUT, G.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. **Journal of Environmental Management**, v. 167, p. 147-155, 2016.

MUMPTON F. A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**. 96. 3463-3470.1999.

RESENDE, N. G. A.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. **Zeólitas naturais**, cap, 39. Rochas e Minerais Industriais – CETEM, 2° edição, 2008.

PRADO, A. C. L., CRIZEL, M. G. Avaliação da eficiência de uma estação de tratamento de efluentes instalada em uma Universidade Federal: Questão de Gestão Ambiental. **CASI – Congresso de Administração Sociedade e Inovação**, Petrópolis – RJ. 2017.

RIVERA, E. A. C. **Modelo Sistêmico para Compreender o Processo de Eutrofização em um Reservatório de Água**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RODRIGUES, S.; RIBEIRO, K. D. F. Uso de zeólitas na redução do teor de Cátion Níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica nova**, set./dez. 2010.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 27, n. 28, p. 65-78, 2007.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. 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, A. F. DA.; LAZARINI, E. Doses e épocas de aplicação de potássio na cultura de soja em sucessão a plantas cobertas. **Seminário – Ciências Agrárias, Londrina**, v. 35, n. 1, p. 179-192, jan./fev. 2014.

SILVA, A. M. **Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamentos de efluentes**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

SOUZA, E. C. S., MELLO, S. C. R. P., SEIXAS FILHO, J. T. A eutrofização das águas causa malefícios à saúde humana e animal. **Revista Semiose**. v. 8, n. 1, 2014.

ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb^{2+}) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOUZA, E. C. S., MELLO, S. C. R. P., SEIXAS FILHO, J. T. A eutrofização das águas causa malefícios à saúde humana e animal. **Revista Semiose**. v. 8, n. 1, 2014.