

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

AMANDA MEIRA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE ZEÓLITAS
NATURAIS COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM
TRATAMENTOS DE EFLUENTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2016**

AMANDA MEIRA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE ZEÓLITAS
NATURAIS COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM
TRATAMENTOS DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado a disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção de título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo da Rocha Campos.

Co-orientadora: Profa. Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri.

Pato Branco

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamentos de efluentes foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 11.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

José Ricardo da Rocha Campos

Elídia Aparecida Vetter Ferri

Cristiane Regina Budziak Parabocz

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois só ele é digno de toda honra e toda glória.

À minha família, por me compreenderem em momentos exaustivos.

Ao professor Dr. José Ricardo da Rocha do Departamento acadêmico de Agronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Pato Branco, cuja orientação contribuiu a produzir mais do que este trabalho: pela sua vital contribuição, pelos seus conselhos, dicas e amizade.

A professora Dr. Elídia Aparecida Vetter Ferri do Departamento acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Pato Branco, por sua orientação, incentivo, amizade, ensinamentos, e carinho por todos estes anos de convívio.

Aos professores do Departamento acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Pato Branco, pelas vezes que precisei da sua ajuda.

A Ioná Rech pelas sugestões, discussões e ajuda nas análises aplicadas no trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

A Anne Raquel Sotiles que me auxiliou com paciência nas dúvidas e contribuiu de alguma forma à realização deste trabalho.

À todas as pessoas e instituições que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

SILVA, Amanda Meira. Caracterização Química e Mineralógica de Zeólitas Naturais Com Potencial para Aplicação em Tratamentos de Efluentes. 2016, 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *Campus* Pato Branco. Pato Branco, 2016.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por tetraedros de sílica (SiO_4)⁻⁴ e alumina (AlO_4)⁻⁵, em que a substituição isomórfica do Si^{4+} por Al^{3+} pode ser compensada por cátions básicos nas cavidades dos anéis de oxigênio, em que a água e outras moléculas podem se alojar reversivelmente. O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a potencialidade do mineral supracitado no tratamento de águas residuais do laboratório de solos da UTFPR-PB, a partir da remoção de elementos potencialmente agrícolas. A caracterização do mineral zeólita foi através das análises de DRX e FTIR. A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e a análise química total por fluorescência de raio X. Foi feito ainda, análise da capacidade de troca de cátions (CTC) e ensaios para se avaliar a capacidade do mineral supracitado em remover o K^+ da solução de águas residuais. O mineral analisado é uma zeólita do grupo da clinoptilolita, contendo também heulandita. Apresentou alto teores dos óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO como componentes principais na amostra em estudo, e também os óxidos CaO , Na_2O , Fe_2O_3 e K_2O com menores teores. A relação molar Si/Al permitiu inferir sobre a capacidade de troca de cátions (CTC) do mineral que foi confirmada em laboratório em $119,46 \text{ cmol.kg}^{-1}$. A carga negativa de cada átomo de alumínio composto na zeólita ajudou no balanceamento entre os cátions, o que possibilitou que o cátion K^+ se movesse nos canais, sendo trocado em solução. A aplicação da Zeólita na recuperação do elemento K^+ em 50 g de zeólita foi de 68%, demonstrado que o mineral é eficiente na remoção do K^+ .

Palavras-chaves: aluminossilicatos. meio ambiente. clinoptilolita. poluição.

ABSTRACT

SILVA, Amanda Meira. Chemical and Mineralogical Characterization of Natural Zeolites with Potential to Treatment of Wastewater. 2016, 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *Campus* Pato Branco. Pato Branco, 2016.

Zeolites are hydrated aluminosilicates formed by silica tetrahedral (SiO_4)⁻⁴ and alumina (AlO_4)⁻⁵, wherein the isomorphous substitution of Si^{4+} by Al^{3+} can be compensated by basic cations in the cavities of oxygen rings, in which water and other molecules can reversibly house. The aim of this study was to characterize and evaluate the aforementioned mineral potential in the treatment of waste water from UTFPR-PB soils lab, from the removal of potentially agricultural components. The characterization of the mineral zeolite was through the analysis of XRD and FTIR. Morphological analysis was performed by scanning electron microscopy and total chemical analysis by x-ray fluorescence. It was done yet, analysis of cation exchange capacity (CEC) and tests to evaluate the capacity to remove mineral abovementioned K^+ from the waste water solution. The analysis is a mineral zeolite of clinoptilolite group, also containing heulandita. Showed high levels of SiO_2 oxides, Al_2O_3 and CaO as main components in the test sample, and also the CaO oxides, Na_2O , Fe_2O_3 and K_2O with lower levels. The molar ratio Si/Al allowed to infer the capacity of cation exchange (CEC) of the mineral that was confirmed in laboratory 119,46 cmol.kg^{-1} . The negative charge of every atom of aluminum compound in the zeolite helped balance between the cations, which allowed the cation K^+ to move the channels being exchanged in solution. The application of zeolite in the recovery of K^+ element 50 g of zeolite was 68% mineral is demonstrated that efficient in the removal of potassium.

Keywords: aluminosilicate. environment. clinoptilolite. pollution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de zeólitas.	14
Figura 2 - Difratoograma de raio-X da zeólita.....	24
Figura 3 - Espectro FTIR da zeólita.....	26
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação 3000 vezes.	30
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação 1500 vezes.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais zeólitas naturais.....	15
Tabela 2 - Dados de referência da estrutura cristalográfica de minerais encontrados na amostra.	25
Tabela 3- Bandas de absorção de infravermelhos de zeólita do grupo stilbita.	27
Tabela 4 - Composição química (FRX) da zeólita.....	28
Tabela 5 - Capacidade de troca catiônica da zeólita.....	32
Tabela 6 - Capacidade de recuperação de potássio.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Zeólitas.....	12
3.1.1 Propriedades e estrutura	13
3.2 Caracterização química e mineralógica das Zeólitas.....	15
3.3 Principais aplicações das zeólitas.....	17
3.4 Importância do tratamento de efluentes	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Análises mineralógicas.....	20
4.1.1 Difratomia de raio X.....	20
4.1.2 Espectroscopia de infravermelho	21
4.2 Caracterização química total.....	21
4.2.1 Fluorescência de raio-X.....	21
4.3 Análise morfológica	21
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	21
4.4 Ensaio para determinação da CTC	22
4.5 Avaliação da capacidade de recuperação do elemento K^+ do reagente Cloreto de Potássio.....	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Difratomia de raio-X.....	23
5.2 Espectroscopia de infravermelho.....	25
5.3 Fluorescência de raio-X.....	27
5.4 Microscopia eletrônica de varredura	29
5.5 Capacidade de troca catiônica.....	32
5.6 Avaliação da capacidade de recuperação do elemento K^+ do reagente Cloreto de Potássio.....	33
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
7 REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Considerando a forte preocupação exercida pela sociedade sobre o recurso água, utilizado para os mais variados fins, desde o uso doméstico até a geração de energia, torna-se de suma importância que este recurso, uma vez utilizado, seja devolvido ao ambiente tratado de forma a não colocar em risco a sobrevivência animal e vegetal (DIMIRKOU, 2007). Neste sentido, a utilização de zeólita para tratamento de efluentes pode ser uma alternativa economicamente viável e ambientalmente correta (INGLEZAKIS, 2005).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por tetraedros de sílica (SiO_4)⁻⁴ e alumina (AlO_4)⁻⁵, em que a substituição isomórfica do Si^{4+} por Al^{3+} pode ser compensada por cátions básicos nas cavidades dos anéis de oxigênio, em que a água e outras moléculas podem se alojar reversivelmente (PABALAN & BERTETTI 2001; INGLEZAKIS, 2005). As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre estas pode-se incluir a mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita (LUZ, 1995; JOHAN et al., 2015; MONTÉGUT et al., 2016).

A microestrutura porosa das zeólitas faz com que elas apresentem uma superfície interna consideravelmente maior que a superfície externa, o que lhes permitem transferir massa entre o espaço cristalino e o ambiente externo (MONTÉGUT et al., 2016). O processo é seletivo e depende da estrutura específica da zeólita e do tamanho das moléculas, pois sua capacidade de adsorção depende do diâmetro dos poros, ou seja, são como adsorventes na aplicação em processos de purificação e separação. Esta propriedade lhe confere a denominação de “peneira molecular” (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; MONTÉGUT et al., 2016).

De maneira geral, as principais aplicações comerciais de zeólitas estão relacionadas à sua capacidade de troca de cátions, bem como sua estrutura porosa. Zeólitas de elevada pureza e/ou sintéticas são utilizadas como catalisadores em processos industriais, principalmente na indústria petrolífera e para remoção de

contaminantes a base de hidrocarbonetos em ambiente aquático. Entretanto, são potencialmente utilizadas para tratamento de efluentes líquidos e como condicionadores de solo (DABROWSKI et al. 2004; DOULA 2006; DIMIRKOU 2007).

Este trabalho propôs realizar uma caracterização química e mineralógica de uma espécie de zeólita importada de Cuba e fornecida comercialmente no Brasil pela empresa Celta Brasil S.A, avaliando o seu potencial para tratamentos de águas residuais do laboratório de solos da UTFPR campus Pato Branco.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar a caracterização química e mineralógica de um mineral do grupo da zeólita e avaliar o potencial de uso do referido mineral no tratamento de efluentes e na recuperação de elementos.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar mineralogicamente um mineral do grupo das zeólitas por meio de difratometria de raio X; e por espectroscopia na região do infravermelho;
- Estudar a composição química total do mineral supracitado por fluorescência de raio X;
- Analisar a morfologia da zeólita por microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar a capacidade de troca de cátions (CTC) do referido mineral;
- Testar a eficiência da Zeólita estuda na remoção de K da solução extratora KCl 1mol.L⁻¹, utilizada na rotina do laboratório de solos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Zeólitas

O nome de zeólita que vem do grego (zeo: "ebulição" e lithos: "pedra"), são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O predominantemente sódio e cálcio (CLARKE, 1980; SHINZATO, 2007; SILVA et al., 2012).

Dentre os primeiros relatos sobre as propriedades absorventes das Zeólitas desçam-se o de Way em 1845 que descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia (LUZ, 1995). Breck, por sua vez, constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica (LUZ, 1995). Já em 1925, Weigel e Steinholf constataram que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande (CLIFTON, 1987; LUZ, 1995).

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas, bem como a pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólita. A maioria dos depósitos de zeólita podem ser encontrados em um dos seguintes seis ambientes geológicos: salino ou lagos alcalinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos (MUMPTON, 1973; CLIFTON, 1987; LUZ, 1995; BERNADI, 2008). Os depósitos de zeólitas naturais estão entre os minerais autógenos que são desenvolvidos no local como uma rocha que, em vez de serem transportados são depositados (JORGE, 2014).

3.1.1 Propriedades e estrutura

A compreensão das propriedades das zeólitas como adsorventes, trocadores iônicos, catalisadores e etc., requer conhecimento da estrutura cristalina, tendo em vista que, todas estas propriedades estão relacionadas com a sua estrutura cristalina e morfologia. As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

As principais unidades de zeólitas são os tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$. Eles se conectam por intermédio de íons de oxigênio, que se vinculam, então, tem-se uma estrutura cristalina tridimensional. A estrutura apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å (Figura 1) conforme o tipo de estrutura (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Nesta complexa estrutura, ocorre a substituição isomórfica de Si por Al, definindo a carga negativa da estrutura cristalina que pode ser, compensado por cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e certos metais de transição, como o Cu, Zn, Cr e o Cd. Na estrutura da zeólita, a substituição não é limitada à Al^{+3} por Si^{+4} , átomos de ferro, boro, cromo, germânio, titânio também poderão substituir o silício (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; SHINZATO, 2007; MONTÉGUT et al., 2016). No entanto, essa substituição é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (GIANNETO, 1989; LUZ, 1995; MILLAR et al., 2016).

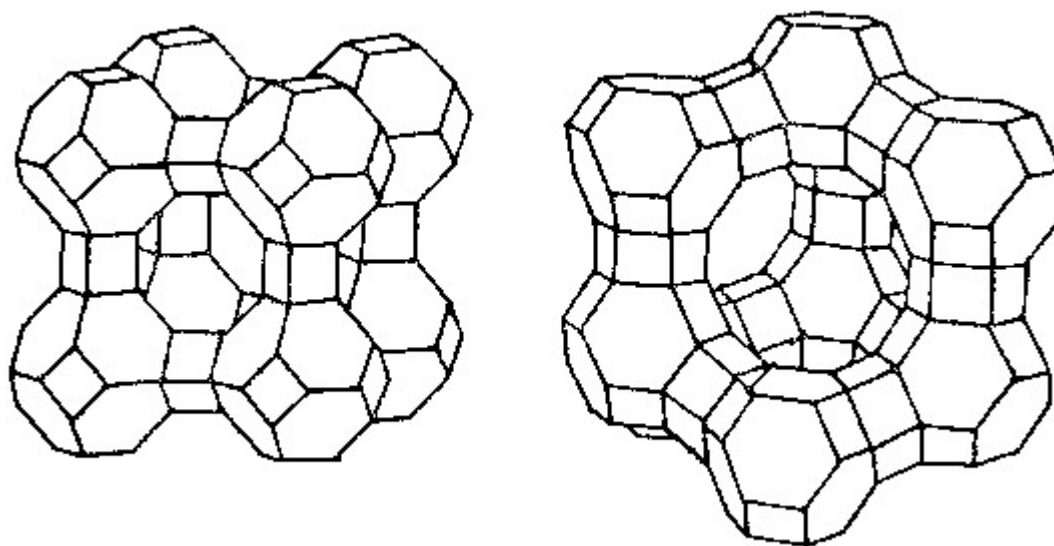
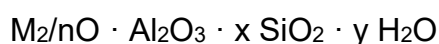


Figura 1 - Exemplos de zeólitas (AGUIAR, NOVAIS, GUARINO, 2002).

Dentre as zeólitas mais pesquisadas destaca-se a clinoptilolita que pertence ao grupo heulandita (HEU), é também a mais abundante dentre mais de 40 espécies naturais de zeólitas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; VARGAS, 2015; MONTÉGUT et al., 2016). A clinoptilolita é muito utilizada em processos de troca iônica para remoção de metais pesados, principalmente devido a sua boa capacidade de troca iônica e baixo custo. Sua característica de ligação e a formação de unidades estruturais únicas em última análise, resulta no fato de que estes materiais são altamente porosos com canais e cavidades na estrutura que têm formas e tamanhos de poros característicos (INGLEZAKIS, 2005; MONTÉGUT et al., 2016).

A fórmula empírica da zeólita é do tipo:



Em que, M é um elemento alcalino ou alcalino terroso, n é a valência de cargas deste elemento, x é um número de 2 a 10, e y é um número de 2 a 7.

Vários são os tipos de zeólitas que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes (Tabela 1). Entretanto, algumas delas se destacam como a Clinoptilolita para remoção de metais pesados, cátions básicos (DYER & WHITE, 1999) e elementos radioativos como o Cs (JOHAN et al., 2015); a modernita para tratamento

de rejeitos nucleares e urbanos (SHINZATO, 2007; MONTÉGUT et al., 2016) e Erionita para remoção de metais em processos industriais (SHINZATO, 2007).

Tabela 1 - Principais zeólitas naturais.

Zeólitas	Fórmula Química
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2 \cdot \text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5 \text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujazitita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}, \text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fonte: (LUZ, 1995)

Para proceder com a caracterização de zeólitas, pode-se utilizar diferentes técnicas, com o intuito de determinar as suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfologia. As técnicas utilizadas para a caracterização das zeólitas são: difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, análise térmica, adsorção física de gases e ressonância magnética nuclear no estado sólido (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

3.2 Caracterização química e mineralógica das Zeólitas

Uma das técnicas mais conceituadas utilizadas na identificação e caracterização mineral é a difratometria de raio X (DRX). O difratômetro é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais a difração ocorre para amostras em pó. Um dos principais usos da difratometria de raios X é para a

determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que arranjo de átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas destes picos, outros usos de raios X incluem identificações químicas qualitativas e quantitativas, e a determinação da tensão residual e tamanho cristalino (CALLISTER, 1991).

O DRX consiste na emissão de ondas eletromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético. São característicos de cada material sendo emitidos a partir dos saltos quânticos feitos pelos elétrons dos subníveis de energia durante as transições eletrônicas, ao tocar o material os raios são difratados. Os feixes difratados são detectados e originam o difratograma.

Outra técnica reconhecida no meio científico e que complementa o DRX é o infravermelho. Esta técnica baseia-se na absorção da radiação pelas moléculas que irão excitar-se e começar a vibrar. A vibração depende da massa dos átomos e da força de ligação entre eles. Cada uma dessas ligações apresenta uma vibração específica que é visualizada em uma certa região do espectro (SKOOG, 2006).

A análise química do total dos minerais pode ser feita pela fluorescência de raios X (FRX). Esta é uma técnica analítica multielementar para determinação qualitativa e quantitativa da composição química de diversos materiais. Pode detectar concentrações que variam de alguns ppm a 100% (DUTRA e GOMES, 1984; SILVA, 2013). Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico). Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica (SILVA, 2013).

Alguns elementos estruturais são de dimensões macroscópicas, isto é, são grandes suficientes para serem observadas a olho nu. Por exemplo, a forma e o tamanho ou diâmetro médio dos grãos para uma amostra policristalina são elementos estruturais importantes. Entretanto, em muitos materiais os grãos constituintes são de dimensões microscópicas, tendo diâmetros que podem ser da ordem de micrômetros (μm) e seus detalhes devem ser investigados usando algum tipo de microscópio (CALLISTER, 1991).

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétron e o feixe de elétron refletido (ou retro espalhado) é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra. A superfície pode ou não pode ser polida e atacada, mas deve ser eletricamente condutiva; um muito fino revestimento metálico deve ser aplicado a materiais não condutivos. Ampliações variando de 10 a mais do que 50000 diâmetros são possíveis, do mesmo modo que são possíveis grandes profundidades de campo (CALLISTER, 1991).

3.3 Principais aplicações das zeólitas

De maneira geral, as principais aplicações das zeólitas estão relacionadas a sua elevada capacidade de troca iônica, seu aspecto catalítico e de adsorção seletiva, o que lhe confere elevado poder de absorção de gases, vapores e poluentes (SHINZATO, 2007; JOHAN et al., 2015). Esta característica é decorrente do seu elevado grau de hidratação, da baixa densidade e do seu grande volume de espaços vazios, bem como a elevada estabilidade da sua estrutura cristalina e a presença de canais uniformes (SHINZATO, 2007; SHINZATO et al., 2008). A uniformidade das cavidades formadas pelos anéis de oxigênio nas zeólitas contrasta com a relativa variedade de tamanho observada nos poros de uma sílica gel, alumina ativada e carvão ativado, permitindo-lhe a capacidade de troca catiônica (CTC) de 2 a 4 meq/g, ou seja, aproximadamente duas vezes a CTC de uma argila bentonita, tal que a zeólita impõe uma seletividade entre os íons competidores (MUMPTON 1999; SHINZATO et al., 2008).

A Capacidade de troca catiônica (CTC) é a quantidade de cátions que um determinado material pode adsorver e trocar. No caso dos aluminossilicatos, a troca de cátions é resultante do desequilíbrio das cargas elétricas presentes em sua estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

O processo de adsorção do metal é influenciado pela natureza da zeólita, sendo, por conseguinte, fundamental que se conheça a sua composição química, CTC, tamanho dos poros e outras características mais específicas (MUMPTON, 1984), outra particularidade que pode levar à diminuição da CTC da zeólita e, até, tornar impossível a troca, ocorre quando os cátions ficam presos em algumas partes estruturais, como nas cavas sodalitas, por exemplo (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; SHINZATO, 2007; SHINZATO et al., 2008).

As propriedades físico-químicas das zeólitas são largamente exploradas no contexto industrial. Em particular, a sua capacidade de troca iônica tem sido usada pelas indústrias de detergentes em pó para remoção de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) da água, tornando-a menos dura e evitando a precipitação do tensoativo. Esses cátions são insolúveis em água e reagem com os ânions dos sabões, produzindo compostos insolúveis que precipitam e aderem ao tecido ou objeto que está sendo lavado. A presença desses compostos hidrofóbicos impede que a limpeza seja efetuada com eficiência (DIMIRKOU, 2007; SHINZATO, 2007).

Entretanto, devido a sua alta seletividade de troca, boa resistência física e química e excelente compatibilidade com o meio ambiente, as zeólitas constituem uma classe de adsorventes de grande interesse econômico e social, principalmente no que se refere ao tratamento de efluentes industriais (BOSCO et al., 2004). Em Fukushima no Japão, Johan et al., (2015) utilizou clinoptilonita e modernita para remoção de Cs de água contaminada por radiação. Na França, Montégut et al., (2016) utilizou, além de clinoptilonita e carbazita, zeólitas sintéticas para remoção de potássio e amônio de águas residuais urbanas. Trabalho semelhante ao de Montégut et al., (2016) foi desenvolvido na Austrália por Millar et al., (2016).

3.4 Importância do tratamento de efluentes

Os efluentes industriais são as principais causas de contaminação das águas com metais potencialmente tóxicos. Como estes metais são biocumulativos, há uma crescente exigência por parte da sociedade e de órgãos públicos no sentido de diminuir esta contaminação a níveis toleráveis pelos organismos sujeitos ao contato com tais contaminantes e, conseqüentemente, uma tendência em se aprovar uma

legislação ambiental cada vez mais rigorosa (BOSCO et al., 2004). De acordo com o CONAMA (2011) o termo efluente é usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Um mesmo processo industrial pode apresentar grande variabilidade nos efluentes dependendo da matéria-prima utilizada, do processo empregado e do nível tecnológico da empresa.

Algumas características dos efluentes industriais são temperatura elevada, que provoca desequilíbrios ecológicos no corpo receptor e nutrientes em excesso que causam a eutrofização da água. As indústrias devem respeitar a resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011, a qual apresenta valores padrão para o lançamento de efluentes líquidos:

- Lançamento direto: quando ocorre a condução direta do efluente ao corpo receptor;
- Lançamento indireto: quando ocorre a condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições antes de atingir o corpo receptor (CONAMA, 2011).

Inúmeros trabalhos vêm demonstrando que as zeólitas naturais apresentam alta seletividade por metais pesados em solução, tornando-as material valioso no tratamento de efluentes industriais, bem como na recuperação de metais de interesse econômico (SHINZATO, 2007). A aplicação de zeólitas naturais em escala industrial tem sido limitada à remoção de amônia de efluentes aquosos municipais e, em menor extensão, à remoção de Cs e Sr de efluentes radioativos (OUKI & KAVANNAGH; 1999, BOSCO et al., 2004). Várias plantas industriais nos Estados Unidos utilizam as zeólitas, reduzindo a concentração de amônia nos efluentes de 15 ppm para 2 ppm. A zeólita pode ser regenerada com salmoura, e a amônia recuperada é usada na agricultura (LUZ, 1995).

Shinzato (2007) verificou que as zeólitas naturais apresentam eficiência em técnicas que envolvem tratamentos de efluentes industriais, além do baixo custo e da grande economia de energia, em comparação as técnicas usuais (precipitação química, resinas trocadoras, osmose reversa etc.). Em geral a aplicação de zeólitas depende de alguns fatores como o aumento da temperatura, variação do pH da solução, tamanho dos grãos e dentre outros. Sprynskyy et al. (2006) afirmaram que, no caso da clinoptilolita, a menor granulometria favorece a capacidade de adsorção de metais (CURKOVIC et al.1997; OUKI & KAVANNAGH, 1999; WOINARSKI et al. 2003; BOSCO et al. 2004; JIMENEZ et al. 2004; PERGHER et al. 2005; DOULA,

2006; OREN & KAYA, 2006; SPRYNSKYY et al., 2006; PANUCCIO et al., 2007; SHINZATO, 2007; WANG et al., 2007; MARGETA et al., 2013).

A eficiência de remoção é dependente da concentração inicial do efluente e da relação massa da zeólita por volume da solução. Quanto maior for esta razão, maior será a porcentagem de remoção (SARDÁ, 2006). Outro fator determinante é o tamanho dos poros, pois a estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros (SILVA et al., 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado em amostras de zeólitas naturais de origem Cubana fornecidas pela empresa Celta Brasil Ltda.

4.1 Análises mineralógicas

4.1.1 Difractometria de raio X

A identificação dos minerais foi mediante a técnica de difração de raios X, cujo difratograma foi gerado por um equipamento Phillips Expert PW3710 do Laboratório de Difractometria de Raios X do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP).

Por intermédio desta técnica foi analisado o grau de cristalinidade do material e as fases dos compostos cristalinos.

Para a interpretação dos minerais presentes na amostra foram utilizados valores de distância interplanares (D) da zeólita de acordo com o banco de dados mantido pela Sociedade Mineralógica da América e Associação Mineralógica do Canadá (DOWNS; HALL-WALLACE, 2003). Os valores D de maior intensidade são apresentados de três a quatro referências na Tabela 2.

4.1.2 Espectroscopia de infravermelho

Por esta técnica foram observados os grupos funcionais presentes que irão auxiliar na determinação da estrutura da zeólita. Utilizado método por pastilhas de KBr com 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} . No equipamento Perkin Elmer FTIR Spectrometrer Frontier da Central de Análises da UTFPR-PB.

A determinação da estrutura da zeólita foi realizado através da interpretação do espectro FTIR, pode-se estimar a ordem e desordem de vibrações e observar os grupos funcionais presentes na estrutura da amostra com base na (Tabela 3).

4.2 Caracterização química total

4.2.1 Fluorescência de raio X

A caracterização quanto aos teores totais dos macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) foram determinados por análise semiquantitativa (standardless) em espectrômetro por fluorescência de raio X - (WDS), modelo AXIOS (PANALYTICAL), sendo seus teores apresentados na forma de óxidos (P_2O_5 , K_2O , CaO , MgO e SO_3), no Laboratório de Fluorescência de raio X, do Centro de Tecnologia Mineral no Rio de Janeiro-RJ (CETEM).

4.3 Análise morfológica

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Por intermédio desta técnica foi feita observação direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular da zeólita. O equipamento utilizado foi o modelo Hitachi TM 3000 da Central de Análises da UTFPR-PB.

4.4 Ensaio para determinação da CTC

A capacidade de troca catiônica foi determinada em duplicatas em amostras de zeólita previamente moídas e passadas em peneira de malha 100 mesh. Para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) foi utilizado o método proposto por Richards (1954), feito algumas adaptações no decorrer da análise. Foram pesados 0,5g de cada amostra e adicionados 30 mL de solução de acetato de sódio com a finalidade de deslocar os íons originalmente presentes nas cavidades da zeólita pelo Na^+ , estas permanecerão sob agitação em um agitador tipo mesa durante 3 horas em temperatura ambiente.

Em seguida, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi descartado. Antes de proceder com a saturação com acetato de amônio, as amostras foram lavadas com álcool etílico p.a. Foi adicionado 30 mL de álcool etílico, seguido de agitação em vortex por 1 minuto e posterior centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos. A operação foi repetida por 5 vezes e o sobrenadante descartado. Este procedimento visou eliminar o Na^+ não adsorvido as cargas que pode estar presente na amostra.

Em sequência, o precipitado das amostras de zeólita saturadas com sódio e lavadas com álcool etílico, foram misturadas com 30 mL de solução de acetato de amônio e agitadas em mesa de agitação por 16 horas, à temperatura ambiente, para ocorrer o deslocamento do Na^+ pelo NH_4^+ . Após esse período, as amostras com a solução de acetato de amônio são centrifugadas por 10 minutos e o sobrenadante passado para balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água deionizada. Em seguida foi realizado a diluição de 1:50. Os teores de sódio foram determinados em espectrofotômetro de chama Micronal B462 do Laboratório de Solos da UTFPR-PB.

Os valores de Na⁺ quantificados nas soluções representaram os teores dos íons retidos na estrutura da zeólita que, posteriormente, foram deslocados pelo amônio. A capacidade de troca catiônica foi determinada pela equação (1):

$$CTC_{(meq/100g)} = \frac{Na_{(mg/dm^3)}}{Peso\ da\ amostra_{(g)}} \quad (1)$$

4.5 Avaliação da capacidade de recuperação do elemento K⁺ do reagente Cloreto de Potássio

O excedente da solução de Cloreto de Potássio 1mol.L⁻¹ utilizado no laboratório de solos da UTFPR – Pato Branco foi coletado e filtrado em papel de filtro. Em seguida, 100mL de cada solução filtrada foi colocado em frascos contendo 50; 40; 30; 20; 10 e 0 g de amostra de zeólita, previamente moída e passada em peneira de malha 100 mesh. O conjunto ficou sob agitação por 3 horas, sendo em seguida, centrifugado. O sobrenadante foi coletado e analisado.

O teor de K⁺ da solução foi quantificado por fotômetro de chama Micronal B462.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratomia de raios X

No difratograma da amostra de zeólita natural estudada (Figura 2), a análise de DRX mostrou padrões de difração mais intensos, característicos de heulandita-Na (Heu-Na) e de clinoptilolita (Cli) ligadas a sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca). Apesar destes dois minerais apresentarem estruturas semelhantes, a clinoptilolita difere da heulandita, pois a heulandita apresenta relação Si/Al (óxidos) menor que 4,

enquanto a clinoptilolita apresenta relação Si/Al maior ou igual 4 (COOMBS et al., 1997). A presença dos dois minerais juntos é frequentemente citada na literatura, uma vez que o ambiente geológico responsável pela sua formação é semelhante (COOMBS et al., 1997; JOHAN et al., 2015). Ambos se formam, predominantemente, em ambientes salinos com elevados teores de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Entretanto, a presença de Clinoptilolita também tem sido relatada em amígdalas de rochas basálticas em processo de intemperismo (SHINZATO et al., 2008).

Pode-se também observar a presença de quartzo (Qtz) na amostra em estudo que, por sua vez, não é tão desejável devido ao seu caráter inerte, garantida pela sua estrutura cristalina compacta e a falta de uma clivagem perfeita.

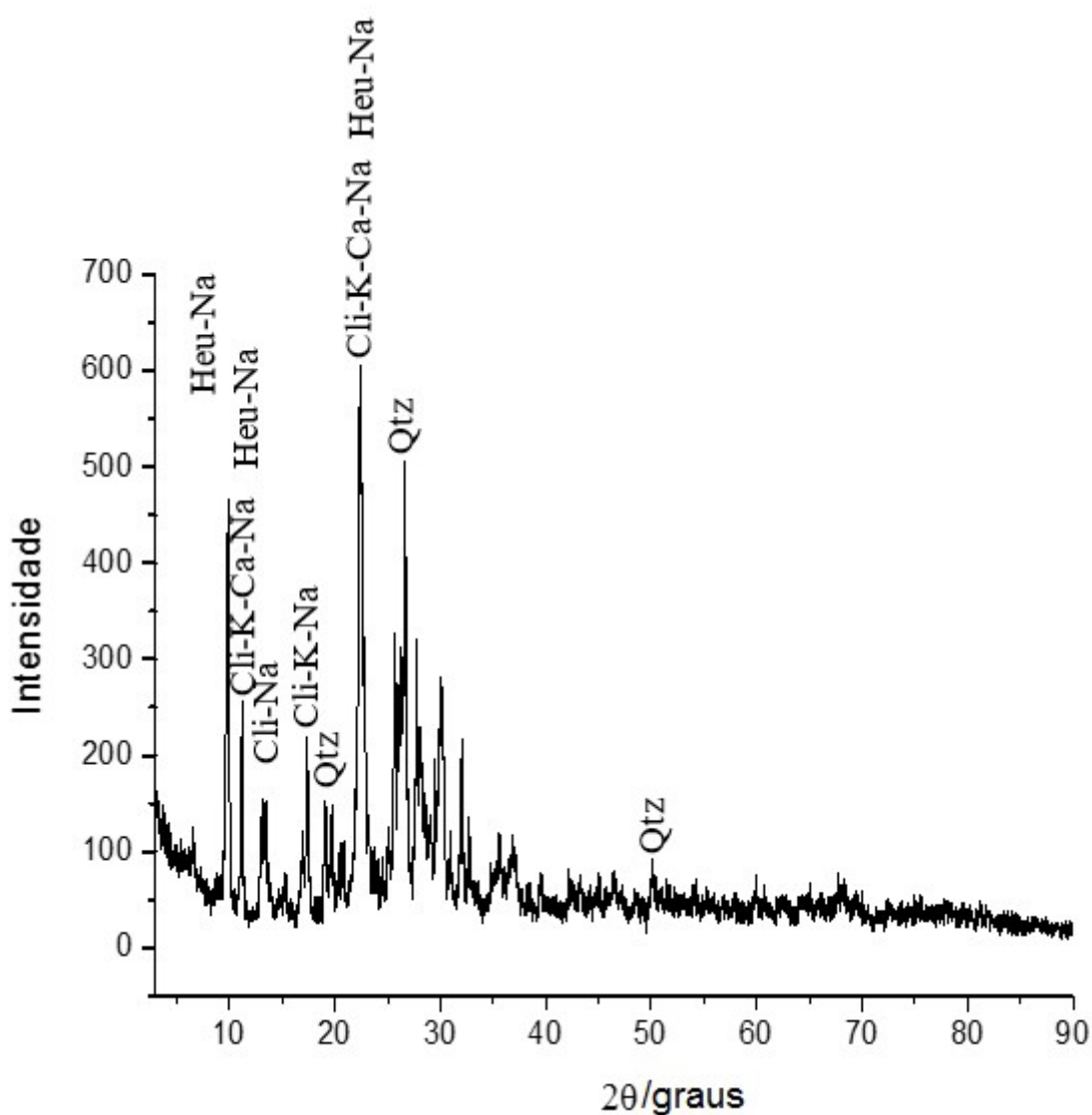


Figura 2 - Difratograma de raios X da zeólita

A presença de picos coincidentes é característico dos dois minerais clinoptilolita e heulandita, o que pode gerar equívocos na interpretação do difratograma. Isto se deve ao fator da grande similaridade estrutural observada entre os dois metais. Estas fases das duas zeólitas distinguem-se pelas diferenças na relação Si/Al e a quantidade de cátions presentes, uma vez que a clinoptilolita é o isômero da estrutura da heulandita (HOSSEIN et al., 2008, ZAYED et al., 2013).

Os resultados obtidos no difratograma (Figura 1) são semelhantes aos encontrados por outros autores, apresentando picos característicos da clinoptilolita (MANSOURI et al., 2013; ZAYED et al., 2013; AMEREH, MOHAMMAD, ESTIFAEI, 2015; JOHAN et al., 2015).

Os espaçamentos interplanares de maior intensidade são apresentados na Tabela 2. Desta forma, pode-se dizer que há correspondência entre os valores D de referência com as amostras analisadas.

Tabela 2 - Dados de referência da estrutura cristalográfica de minerais encontrados na amostra.

2θ	I/I ₀	D	H	K	L
*9,84	100	8,98	0	2	0
*22,24	50,20	3,99	1	3	1
*11,09	36,54	7,97	2	0	0
*25,98	30,77	3,42	-2	2	2
**11,20	70,32	7,89	2	0	0
**22,35	90,06	3,97	1	3	1
***11,21	61,91	7,89	2	0	0
***13,36	16,82	6,62	0	0	1
***17,39	100	5,10	1	1	1
***22,37	55	3,97	1	3	1
****11,24	64,42	7,86	2	0	0
****17,52	30,81	5,06	1	1	1
****22,60	11,11	3,93	4	0	0
*****20,87	19,93	4,25	1	0	0
*****26,65	69,90	3,34	0	1	1
*****50,17	12,58	1,8284	1	1	2

*Heulandita-sódio; **Clinoptilolita-cálcio; ***Clinoptilolita-sódio; ****Clinoptilolita-potássio; *****Quartzo.

5.2 Espectroscopia de infravermelho

O espectro (Figura 3) de FTIR da zeólita apresentou bandas na região de 3500 a 1640 cm^{-1} que são características da absorção de água, comprovando que se trata de um material hidratado. Segundo a Wilson (1994), bandas centradas entre 3420-3620 cm^{-1} são correspondentes ao grupo OH (hidroxilas) e em 1626 cm^{-1} referem-se à água associadas com moléculas de Na e Ca no canais e cavidades na estrutura da zeólita.

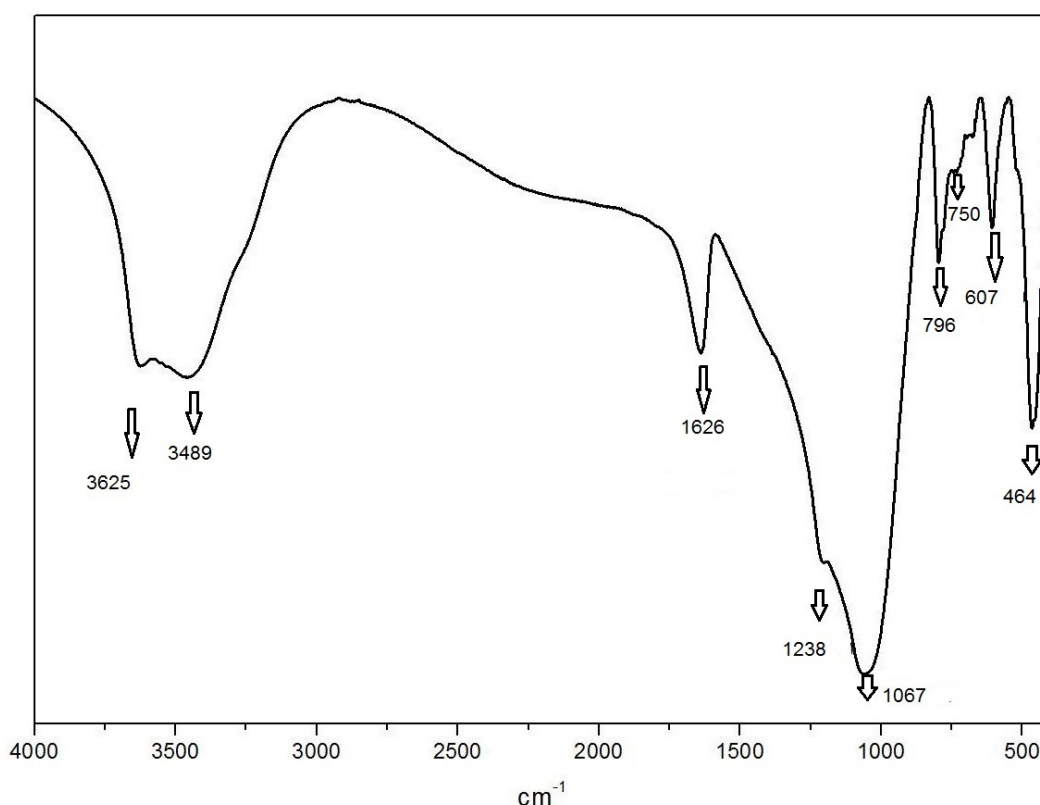


Figura 3 - Espectro FTIR da zeólita

Outros sinais aparecem nas regiões 1067; 796, 607 e 464 cm^{-1} . Essas bandas foram caracterizadas por PECHAR & RYKL (1981), de acordo com os dados da Tabela 3.

A banda 1067 cm^{-1} corresponde o alongamento assimétricos da vibração de ligações Si-O internas em tetraedros SiO_4 .

As bandas em 796 cm^{-1} e em 750 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente. O sinal em 457 cm^{-1} à

vibração de flexão modos de grupos O- T- O, T= Al, Si (DOULA e IOANNOU 2003, TSITSISHVILI et al., 1992; ÖZKAN e ÜLKÜ 2004).

O espectro (Figura 3) da zeólita apresenta características de clinoptilolita. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores (TANAKA, 2003; PERRAKI & ORFANOUDAKI, 2004; OLAD & NASERI, 2010; MANSOURI, 2013).

Tabela 3- Bandas de absorção de infravermelhos de zeólita do grupo stilbita(PECHAR; RYKL, 1981).

Mineral (localidade)	Estilbita	Heulandita	Brewsterita	Clinoptilolita
OH estiramento simétrico e assimétrico (cm ⁻¹)	3380m	3620-3500m	3580-3400f	3420-3640f
	3440mf			
Flexão H-O-H (cm ⁻¹)	1630m	1640m	1640m	1630m
	1190mf	-	-	1210mfr
Externo TO ₄ (cm ⁻¹)	1130-1170mf			1390mfr
Estiramento assimétrico T-O (cm ⁻¹)	1080mf	1070-1000mf	1020-1000mf	1040-1070m
	990f			
Estiramento simétrico T-O (cm ⁻¹)	750f	790mfr	790mfr	800m
		720mf		
Vibração H ₂ O (cm ⁻¹)	660fr	590mfr	530mfr	610fr
	620f			470f
	600m			
	480mfr			
Flexão O-T-O (cm ⁻¹)	450mfr			
	440mfr	460-440fr	460-440fr	400fr

mf — muito forte, f — forte, m — média, fr — fraco, mfr — muito fraco. T= Al, Si.(PECHAR; RYKL, 1981).

5.3 Fluorescência de raio-X

Como o mineral analisado se trata de Aluminossilicato, o alumínio foi um dos principais elementos da composição de zeólita (Tabela 4). A presença deste elemento se torna importante, uma vez que devido a sua troca com o silício (Si) promove a criação de cargas negativas sobre os O (oxigênios) da estrutura, assim outros elementos catiônicos podem ser facilmente trocados sobre condições adequadas. Quanto maior o número de cátions de alumínio, maior a capacidade de trocador iônico para a zeólita (BRAGA; MORGON, 2003).

Os elementos como Na, Ca, Mg e K também ocorreram em teores consideráveis, o que reflete o ambiente geológico de formação da Zeólita que tende a favorecer a precipitação dos elementos supracitado. Resultados semelhantes foram encontrados por Shinzato et al., (2008) e Belviso et al., (2014).

Tabela 4 - Composição química (FRX) da zeólita.

Óxidos (%)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Relação molar Si/Al
68,5	12,2	3,4	3,2	2,3	1,2	0,58	0,30	5,6

A amostra estudada por Mansouri et al. (2013) mostra que SiO₂, Al₂O₃ e CaO são componentes principais em sua clinoptilolita, porém, os óxidos como CaO, Na₂O, Fe₂O₃ e K₂O apresentaram menor valor do que os resultados da amostra deste estudo. Ribeiro & Rodrigues (2010) apresentaram a uma relação entre a razão Si/Al e capacidade de troca catiônica (CTC) de algumas zeólitas. Ainda segundo Ribeiro e Rodrigues (2010) para uma amostra de Clinoptilolita cuja relação Si/Al esteja entre 4,25 e 5,25, a CTC poderia chegar, em condições ideais, a 260 cmolc.kg⁻¹. No presente estudo a Zeólita apresentou relação Si/Al de 5,6, valores típicos aos encontrados em outras amostras de clinoptilolita (SHINZATO et al., 2008; RIBEIRO & RODRIGUES, 2010; BELVISO et al., 2014). Entretanto, a relação Si/Al da amostra em estudo é ligeiramente maior do que as relatadas por outros autores (Ribeiro & Rodrigues 2010; MONTÉGUT et al., 2016).

A porcentagem em peso dos óxidos dos principais cátions presentes nas zeólitas estudadas por Ribeiro & Rodrigo (2010), pode-se observar alta semelhança nos componentes principais da clinoptilolita, apresentando maior teor de SiO₂ com 75,80% e menor teor de Al₂O₃ com 10,60% do que a zeólita em estudo (Tabela 4).

Nos estudos de Margeta et al. (2013) foi apresentada a composição química de várias zeólitas e principalmente da clinoptilolita de países diferentes; comparando os valores de teor dos principais óxidos é possível observar que a zeólita deste estudo possui teores semelhantes com a de clinoptilolita. Os valores encontrados de CaO, Na₂O, Fe₂O₃ e K₂O na clinoptilolita são maiores do que as relatadas por outros autores (RESENDE, MONTE & PAIVA, 2008; MARGETA et al., 2013).

5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura possibilitou a avaliação do estado cristalino da zeólita em diferentes ampliações, a amostra apresentou presença de partículas irregulares e de tamanhos variados, a qual pode estar relacionada tanto com o alto valor de área superficial da zeólita quanto com a presença de outros minerais, como o quartzo (IZIDORO, 2008). As imagens do MEV mostraram que a clinoptilolita é um material de textura lamelar, com partículas de tamanhos variados, aglomerados e policristalinos (Figuras 4 e 5).

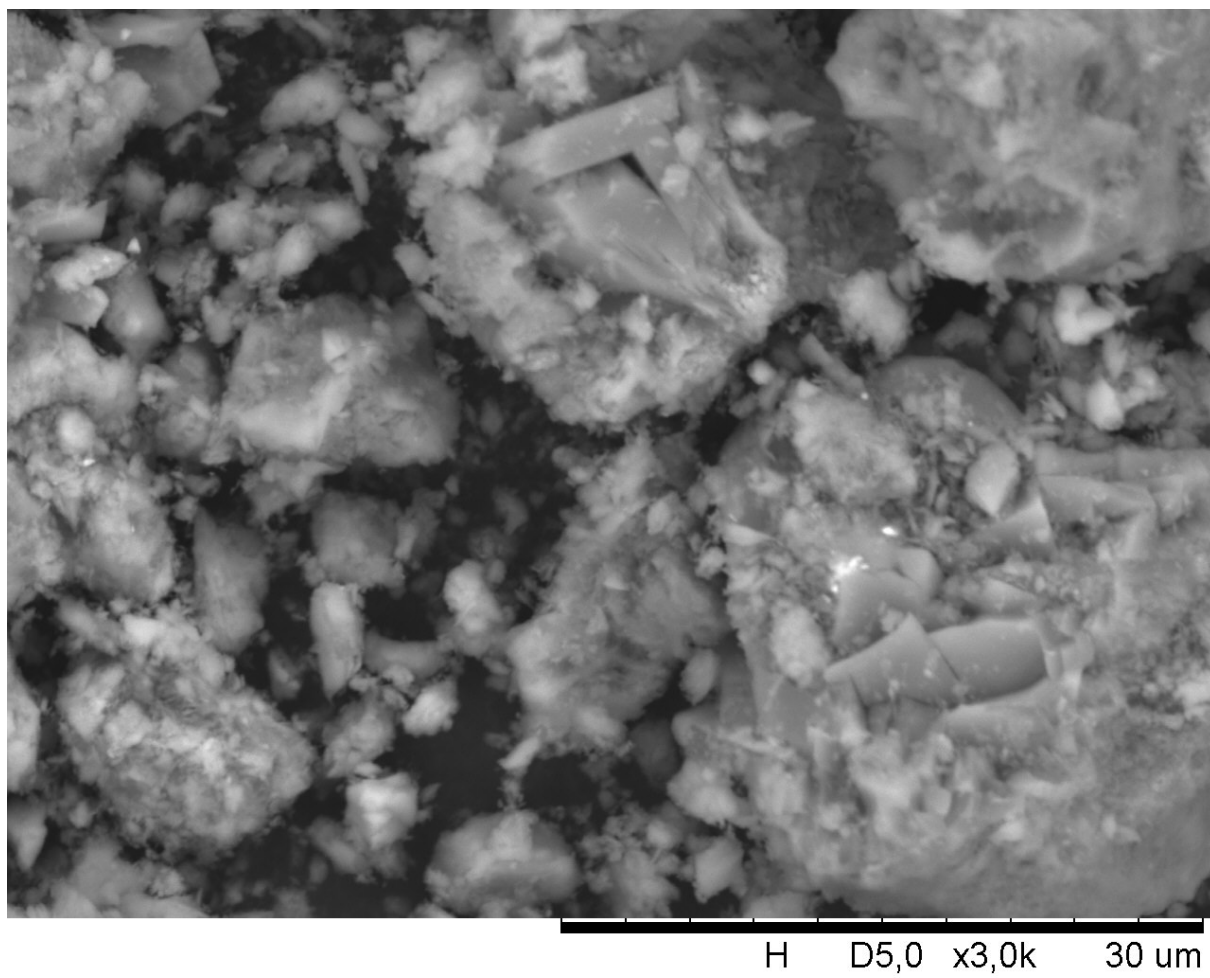


Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação 3000 vezes.

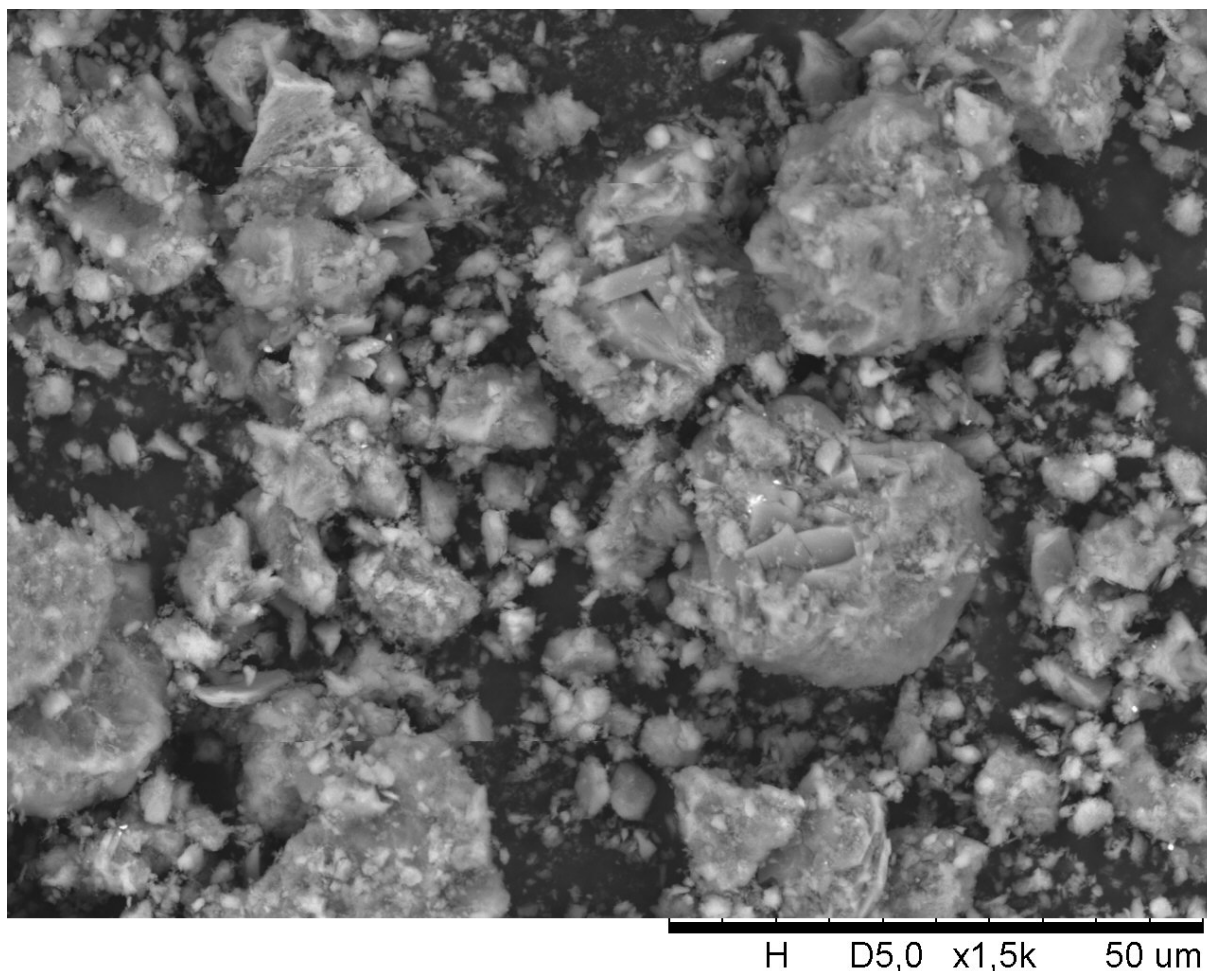


Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação 1500 vezes.

A presença de placas e/ou barras de tamanhos variados são os grãos individuais de cristais da clinoptilolita, os agregados são os grãos mais finos do mineral, tal divisão de grãos é típico da clinoptilolita. A clivagem é uma consequência da filtração solução hidrotermal (KOWALCZYK et al., 2006). A heterogeneidade de grãos da clinoptilolita é claramente apresentada na Figura 4. De acordo com Mansouri et al. (2013) o fenômeno da clivagem da clinoptilolita é a principal razão de mesoporosidade do mineral, os grãos são barras longas planas paralelas à superfície entre 25-100 nm de espessura, 200-400 nm de largura e 350-1000 nm de comprimento. Por conseguinte, a clinoptilolita têm estrutura fina, cristalina latente com tamanhos de cristal de $50 \times 300 \times 700$ nm em média (SPRYNSKYY, 2010; MANSOURI, 2013).

Os resultados obtidos contêm características da clinoptilolita semelhantes por outros autores (MANSOURI, 2013; MARGETA et al., 2013).

5.5 Capacidade de troca catiônica

Os valores de CTC observados no presente estudo foram consideravelmente menores aos encontrados em outros estudos. De acordo com Aguiar et al., (2002) apesar da literatura pertinente indicar valores elevados de CTC para as zeólitas em geral baseando-se na sua fórmula química nem sempre, na prática, esse valor é alcançado, devido a vários fatores, como natureza e localização do cátion compensador de cargas, defeitos estruturais e presença de impurezas; revelando-se assim a importância da caracterização tecnológica desses minerais.

Geralmente, as maiores capacidades de troca catiônica são observadas em zeólitas que apresentam baixa relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (FUNGARO et al, 2002). No presente estudo, a zeólita apresentou a relação Si/Al igual a 5,6 o que está um pouco acima da faixa estabelecida por Ribeiro e Rodrigues, (2010) e Breck (1974) que é de 4,25-5,25 para a clinoptilolita. Entretanto, a CTC observada foi de apenas $119,46 \text{ cmolc.kg}^{-1}$ (Tabela 5) o que pode ter sido proporcionado pela presença de quartzo na amostra em questão. Vários autores atribuem esta variação na CTC das Zeólitas a presença de impurezas como silício, carbonatos, montmorilolita, vidros, quartzo, feldspato e calcita (INGLEZAKIS, 2005; RIBEIRO & RODRIGUES, 2010).

Tabela 5 - Capacidade de troca catiônica da zeólita.

Zeólita (g)	CTC (cmol.Kg⁻¹ de zeólita)
0,5203	119,32
0,5200	119,39
0,5189	119,65
σ	119,46 ± 0,16

σ – média e desvio padrão, CTC – capacidade de troca catiônica.

Johan et al. (2015) encontrou valores de CTC das amostras de mordenita e clinoptilolita que foram 246 e 211 cmol.kg^{-1} , respectivamente, tanto inferior comparada com outras zeólitas sintéticas. Considerando que a adsorção de Cs^+ é afetada pela espécie ou estrutura da zeólita em vez do valor CTC. De acordo com os autores (INGLEZAKIS, 2005; RIBEIRO & RODRIGUES, 2010; MONTÉGUT et al., 2016) a capacidade de troca catiônica da clinoptilolita é entre 2-2,6 meq/g. O

resultado encontrado da CTC foi mais baixo do que encontrado por outros autores, isto pode estar relacionado com o uso do reagente utilizado para saturação da amostra, perda de massa na lavagem da amostra com o álcool, presença de impurezas em sua composição o que pode afetar consideravelmente a capacidade de troca catiônica.

5.6 Avaliação da capacidade de recuperação do elemento K^+ do reagente Cloreto de Potássio

Mesmo com o valor de CTC encontrado ter sido baixo para a amostra, a análise de capacidade de recuperação de potássio apresentou excelente percentuais, isto é, devido os canais da zeólita foi possível saturar as amostras com cloreto de potássio e ocorrer a reação de troca iônica entre ambos. A carga negativa de cada átomo de alumínio composto na zeólita ajudou no balanceamento entre os cátions. Portanto o K^+ por ter característica de ser um cátion com propriedades de se mover nos canais e ser trocado em solução, obteve-se resultados positivos em relação a percentual retido de K^+ na amostra (Tabela 6).

Tabela 6 - Capacidade de recuperação de potássio.

Zeólita (g)	Percentual retido (%)
50	68,33
40	43,18
30	30,60
20	18,03
10	5,46
0	0,00

Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Armbruster (2001) considera que há algumas especificidades da estrutura da

clinoptilolita responsável pela seletividade por alguns cátions, como por exemplo, a clinoptilolita rica em Ca^+ e clinoptilolita-Na, que possuem similar relação Si/Al, mas uma possui maior seletividade pelo K^+ e a outra pelo $\text{Pb}^{2+}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mas há exceções devido a impurezas ou variações na composição química (BRECK, 1974; SARDÁ, 2006).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das análises de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho verificou-se que a amostra em questão é composta por clinoptilolita e heulandita-Na. Com a microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia e aspectos característicos de clinoptilolita. Ambos os resultados da caracterização mineralógica e química da amostra, compreendeu-se que a amostra em estudo compreende minerais do grupo da Clinoptilolita e da Heulandita.

A amostra apresentou baixo valor de CTC em comparação a outros estudos, isto se deve a fatores, como origem da zeólita, localização do cátion compensador de cargas, presença de impurezas, tais como o quartzo; possíveis erros devido à natureza da amostra, manipulação, estrutura danificada.

Na avaliação de recuperação de K^+ , a zeólita apresentou boa capacidade de retenção dos cátions de potássio, mostrando que a amostra tem alta afinidade e seletividade pelo cátion de K^+ .

Sendo assim, é de suma importância a caracterização mineralógica e química dos minerais, pois, através dos dados vinculou-se a capacidade de troca catiônica e a avaliação de retenção de cátions da zeólita.

7 REFERÊNCIAS

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

AMEREH, M.; MOHAMMAD H.; ESTIFAEI, P. The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-Clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature. **Arabian Journal of Chemistry**, p 1-10, 2015.

ARMBRUSTER, T., GUNTER M. E., Crystal structures of natural zeolites. In: Bish D.L. & Ming D.W. (eds.) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **Mineralogical Society of America**, v. 45, p.1-67, 2001.

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

BELVISO, C.; CAVALCANTE, F.; SPARTACO, D.; PALMA, A.; RAGONE, P.; FIORE, S. Mobility of trace elements in fly ash and in zeolitised coal fly ash. **Fuel**, v. 144, p. 369-379, 2014.

BERNADI, A. C. C. et al. 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: 21 out. 2015.

BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S. and CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**. vol. 29, n.1, pp. 47-56. ISSN 1678-4618, 2004.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.

BRECK, D. W.; *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley & Sons: New York, 1974.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

CLARKE, C. **Zeolites: Take off for the Tuff Guys**: Industrial Minerals, pág. 21-32. Feb, 1980.

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites, Washington**: Bureau of Mines. 21p. (Information Circular; 9140), 1987.

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

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**, 2011.

CURKOVIC, L., CERJAN-STEFANOVIC, S., FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water Research**, 31(6), p. 1379-1382, 1997.

DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. **Chemosphere**, v. 56, p. 91-106, 2004.

DIMIRKOU, A. Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples. **Water Research**, v. 41, p. 2763-2773, 2007.

DOULA, M.K. Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using clinoptilolite and clinoptilolite-Fe oxide system. **Water Research**, v. 40, p. 3167-3176, 2006.

DOULA, M.K. & IOANNOU, A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, p. 115-130, 2003.

DOWNS, R.T. AND HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. **American Mineralogist**. v. 88, p. 247-250, 2003.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A Fluorescência de Raios X na Geologia. In: GOMES, C. B. (Org.). **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, p. 85-120., 1984.

DYER, A.; WHITE, KEVIN, J. Cation diffusion in the natural zeolite clinoptilolite. **Thermochimica Acta**. p 341- 348, 1999.

FUNGARO, Denise Alves and SILVA, Magali Guilherme da. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quím. Nova*, vol.25, n.6b, pp.1081-1085, 2002.

GIANNETO, P. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]. Editorial Innovación Tecnológica, 1989.

HOSSEIN, G.M.; HOSSEIN, K.; ALI, N.M.; ALI, M.; REZA, P.M. Ion exchange behavior of zeolites A and P synthesized using natural clinoptilolite. **Iran J. Chemist Chem. Eng**, v. 27, p 111–117, 2008.

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.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2008. Dissertação de mestrado, 94p.

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

JOHAN, E.; YAMADA, T.; MUNTHALI, M. W.; CORNER, P. K.; AONO, H.; MATSUE, N. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. **Procedia Environmental Sciences**, v. 28, p. 52-56, 2015.

JORGE, C. M. Tectosilicatos con carateristicas especiales: Las zeolitas naturales. **Fundación Gómez - Pardo**, Madrid, p. 26, 2014.

KOWALCZYK P.; SPRYNSKY, M.; TERZYK A. P.; LEBEDYNETS, M.; NAMIESNIK, J.; BUSZEWSKI, B., Porous structure of natural and modified clinoptilolites, *J. Colloid Interface Sci.*, 297, 77, 2006.

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

MANSOURI, N.; RIKHTEGAR, N.; PANAHI, H. A.; ATABI, F.; SHAHRAKI, B. K, Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. **Environment Protection Engineering**. V. 39, n. 1, 2013.

MARGETA, K.; LOGAR, N. Z.; ŠILJEG, M.; FARKAŠ, A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. **In Tech**, cap. 5, 2013. Disponível: <<http://dx.doi.org/10.5772/50738>>. Acesso em 16 de dezembro de 2015.

MILLAR, G. J.; WINNETT, A.; THOMPSON, T.; COUPERTHWAITE, S. J. Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian naturalzeolites. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 47–57, 2016.

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. Worldwide deposits and utilization of natural zeolites, **Industrial Minerals**, p. 30-45, Oct.,1973.

MUMPTON, F. A. The rol of natural Zeolites in agriculture and aquaculture. In: POND W.G. & MUMPTON F.A. (eds.) **ZeoAgriculture. Use of natural Zeolites in agriculture and aquaculture**. Bulder, CO, USA, **Westview Press**, p.3-27, 1984.

MUMPTON, F.A. Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry, **Proc. Natl. Acad. Sci.** vol. 96, p. 3463–3470, 1999.

OLAD A., NASERI B., Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite, **Prog. Org. Coatings**, v. 67, p. 233, 2010.

OREN, A. H., KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, p. 59–65, 2006.

OUKI, S., K.; KAVANNAGH, M; **SCI, W. Tech.** 39,115, 1999.

ÖZKAN, F.C.; ÜLKÜ, S. The effect of hcl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 77, p. 47–53, 2004.

PABALAN R.T., BERTETTI F.P. Cation-exchange properties of natural zeolites. In: Bish D.L. & Ming D.W. (eds.) **Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America**, v. 45, p. 453-518, 2001.

PANUCCIO, M. R.; SORGONA, A.; RIZZO, M.; CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies. **Journal of Environmental Management**, p.1-11, 2007.

PECHAR, F.; RYKL, D. **Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group**. Institute of Geology and Geotechnics, Czechoslovak Academy of Sciences, v.35, n.2, p.189-202, 1981.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. et al. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. **Química Nova**, maio/jun., vol.28, no.3, p.397-401, 2005.

PERGHER, S. B. C., OLIVEIRA, L. C. A., SMANIOTTO, A. et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, set./out., vol.28, n.5, p.751-755, 2005.

PERRAKI T., ORFANOUDAKI A., **Mineralogical study of zeolites** from Pentalofos area, Appl. Clay Sci., 25, 9, 2004.

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

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 5-6, 2010.

RICHARDS, L. A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. **Agriculture Handbook**, Washington - USA, v. 60, p. 101, 1954.

SARDÁ, L. G. **A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos**. 2006. Relatório de conclusão (Curso de Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; FRANCISCO DE ASSIS NEGRI, F. A.; YAMAMOTO, J. K; ANDRADE, S., Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 3, p. 525-532, 2008.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P.; VIANA, R. R. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go, **Scientia Plena**, v. 8, n. 11, p. 1-8, 2012.

SILVA, A. L. da. **Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por icp-ms de rochas da região sul da bahia**. 2013. 92-100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Uberlândia, 2013.

SKOOG, A. D., WEST, DM., HOLLER, F. J., CROUCH, R. S. **Fundamentos de Química Analítica**: Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo, SP: Editora Thomson, 2006.

SPRYNSKY M., GOLEMBIEWSKI R., TRYKOWSKI G., BUSZEWSKI B., Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, **J. Phys. Chem. Solids.**, 71, 1269, 2006.

SPRYNSKY M., GOLEMBIEWSKI R., TRYKOWSKI G., BUSZEWSKI B., Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, **J. Phys. Chem. Solids.**, v. 71, p. 1269, 2010.

TANAKA H., YAMASAKI N., MURATANI M., HINO R., Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite, *Mater. Res. Bull.*, 38, 713, 2003.

TSITSISHVILI, G. V.; ANDRONIKASHVILI, T. G.; KIROV, T. G.; FILIZOVA, L. D. **Natural Zeolites**, **Ellis Horwood**, New York, 1992.

VARGAS, C.; CAMARGO, A. J.; DE, J. D. R. Zeólita clinoptilolita : estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello. **Multi-Science Journal**, v. 1, n. 1, p. 115-119, 2015.

WANG, X. S.; HUANG, J.; HU, H. Q.; WANG, J.; QIN, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Na-mordenite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 468-476, 2007.

WILSON M. J., Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, **Chapman and Hall**, New York, 1994.

WOINARSKI, A. Z.; SNAPE, I.; STEVENS, G. W.; STARK, S. C. 2003. The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. **Cold Regions Science and Technology**, v. 37, p. 159-168, 2003.

ZAYED, M.A.; SALAH, E.M.; EL-BEGAWY; HOSSAM, E.S. H. Mechanism study of stabilization of double-base propellants by using zeolite stabilizers (nano- and micro-clinoptilolite). **Arabian Journal of Chemistry**, p 1-9, 2013.