

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Caracterização mineralógica do basalto zeolítico de Araraquara

ALEXANDRE PIMONT PENHA

Orientador: Fábio Ramos Dias de Andrade

Coorientadora: Alexandra Suhogusoff

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP. Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a) via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação: Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Penha, Alexandre Pimont
Caracterização mineralógica do basalto zeolítico de Araraquara /
Alexandre Pimont Penha – São Paulo, 2020.
41 p.: il. + anexos

Trabalho de formatura: IGc/USP
Orient.: Andrade, Fábio Ramos Dias
Co-orient: Suhogusoff, Alexandra

1. Zeólita 2. Adsorção 3. Nitrato 4. Grupo Serra Geral 5.
Mineralogia I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Caracterização mineralógica do basalto zeolítico de Araraquara

ALEXANDRE PIMONT PENHA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Coorientadora: Prof. Dra. Alexandra Suhogusoff

Monografia de Trabalho de Formatura

TF 2020/01

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Reginaldo Bertolo

Dra. Christine Laure Marie Bourotte

São Paulo
2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Fábio Ramos Dias de Andrade e Alexandra Suhogusoff por toda a atenção e participação na realização deste trabalho.

Ao Professor Reginaldo Bertolo pela disponibilidade em ensinar e por todo o aprendizado ao longo deste ano.

Ao Vinícius por me orientar no preparo das amostras no laboratório e ser tão receptivo.

Aos meus colegas de turma, em especial Karacu, Panaca, Taty, Mika, Caipi, Frigido, Gourmet, Durval, Cuvest e Escrota pelo companheirismo durante todos esses anos de curso.

E em especial aos meus quatro “pais”: minha mãe, meu pai, Tia Cida e Roberto por todo o amor e carinho de sempre.

A todos acima citados, meu muito obrigado por contribuir com a minha formação como geólogo.

RESUMO

No presente estudo, foram caracterizadas amostras de zeólitas provenientes de vesículas do basalto de Araraquara. A caracterização foi feita com base no tratamento de dados de química mineral não processados, obtidos pelo orientador em microssonda eletrônica (análises quantitativas WDS, imagens de elétrons retroespalhados) nas principais zeólitas e filossilicatos de cavidades do basalto. Foram coletados e interpretados dados de difração de raio X de minerais secundários presentes em cavidades, de concentrado de zeólita natural (basalto zeolítico) e de amostra de zeólita cubana. As amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana foram tratadas com o surfactante HDTMA-Br, tendo sido coletados dados difratométricos antes e depois do tratamento. A zeólita cubana é comercialmente utilizada e foi incluída neste estudo para fins de comparação nos ensaios de adsorção. O HDTMA-Br é um surfactante utilizado para modificar as cargas de superfície das zeólitas de negativa para positiva, possibilitando a adsorção de ânions. O concentrado zeolítico de Araraquara apresentou alta porcentagem de zeólitas em peso, sendo 23,8% de heulandita, 13,3% de natrolita e 24,5% de mesolita, minerais com potencial para adsorção de nitrato em áreas contaminadas. As zeólitas do basalto zeolítico apresentam razão catiônica Si/Al em faixa de valores entre 1,5 e 4, favorável para trocas catiônicas e adsorção. A sequência de cristalização de minerais secundários, interpretada a partir de relações texturais, é: saponita–heulandita–mordenita–mesolita–natrolita–calcedônia–apofilita–calcita. A sequência não está presente de modo completo em todas as cavidades, indicando heterogeneidade na percolação de fluidos hidrotermais pelas cavidades do basalto vesicular. A caracterização mineral representa um desenvolvimento visando a aplicação ambiental do basalto vesicular com zeólitas, que é atualmente descartado como rejeito na mineração de basalto para produção de agregados para a construção civil.

Palavras-chave: zeólita, adsorção, nitrato, Grupo Serra Geral, mineralogia.

ABSTRACT

The present study presents a mineralogical analysis of secondary minerals from vesicles in basalt samples from a quarry in Araraquara, São Paulo. The analysis comprised treatment and interpretation of previously obtained raw data of mineral chemistry of zeolites and phyllosilicates (electron microprobe quantitative analysis WDS, backscattered electron images). X-ray diffraction data were collected from secondary minerals collected in cavities, from natural zeolite concentrate (zeolitic basalt) and from a sample of zeolite from Cuba. The samples of zeolitic basalt and Cuban zeolite were treated with the surfactant HDTMA-Br, and diffractometric data were collected before and after treatment. The Cuban zeolite is commercially used and was included in this study for comparison purposes in adsorption tests. HDTMA-Br is a surfactant used to modify the surface charge of zeolites from negative to positive, allowing anion adsorption. The zeolite-concentrate from Araraquara contains 61.6 wt% of zeolites (23.8% heulandite, 13.3% natrolite, 24.5% mesolite), which are minerals with potential for nitrate adsorption. The zeolites from Araraquara have Si/Al cationic ratio in the range of 1.5 to 4, which is favorable for cationic exchange and adsorption. The sequence of crystallization of secondary minerals, interpreted based on textural relationships, is: saponite – heulandite – mordenite – mesolite – natrolite – chalcedony – apophilite – calcite. The sequence is not fully present in all cavities, indicating heterogeneity in the percolation of hydrothermal fluids through the vesicular basalt cavities. The mineral characterization is useful to the environmental application of the zeolite-bearing vesicular basalt, which is currently discarded as waste in the basalt mining for production of aggregates for civil construction.

Keywords: zeolite, adsorption, nitrate, Serra Geral Group, mineralog

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
SUMÁRIO	IV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
3 JUSTIFICATIVA	2
4 FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Nitrato	3
4.1.1 Fontes de nitrato	4
4.1.2 Métodos de remediação de nitrato em águas subterrâneas	6
4.2 Zeólitas	8
4.2.1 Proveniência das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana	8
4.2.1.1 Cristalização de Zeólitas nas Vesículas do Basalto	8
4.2.2 Zeólitas naturais	9
4.2.2.1. Aplicações	10
4.2.3 Zeólitas modificadas por surfactantes (ZMS)	11
4.2.3.1 Adsorção do Surfactante na Superfície das Zeólitas	12
4.2.3.2 Mecanismos de Retenção de Ânions na Superfície da Zeólita	15
4.2.3.3 Adsorção de Nitrato em Zeólitas Modificadas por Surfactantes (ZMS)	16
4.2.3.4 Verificação da Retenção do Surfactante na Superfície da Zeólita	17
4.2.3.5 Aplicações	18
4.2.3.5.1 Aplicação no tratamento de efluentes	18
4.2.3.5.2 Aplicação em barreira permeável reativa (PRB)	19
4.2.3.5.3 Desafios da utilização de ZMS como sorventes de contaminantes em recursos hídricos	19
5 MATERIAIS E MÉTODOS	20
5.1 Métodos de Caracterização da zeólita	20
5.1.1. Preparação das amostras	20
5.1.2. Caracterização mineralógica em microscópio petrográfico	20
5.1.3. Tratamento e análise das amostras	21

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
6.1. Caracterização mineralógica das amostras coletadas	24
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Química Mineral	27
6.2.1. Descrição de texturas minerais a partir das imagens MEV	27
6.2.2. Tratamento e Interpretação de dados de química mineral	30
6.2.3. Sequência de cristalização	33
6.3 Difração de Raio-X (DRX).....	34
7. CONCLUSÕES	35
8 REFERÊNCIAS	37

Anexo 1 – Dados integrados de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio-x

1 INTRODUÇÃO

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância) publicaram em 2015 uma estimativa do acesso de água na população mundial. Segundo OMS (2015), 633 milhões de pessoas no mundo continuam sem acesso a uma fonte de água potável.

A crescente contaminação de recursos hídricos por fertilizantes químicos, o descarte de esgoto inadequado por lixo doméstico, e o despejo de efluentes industriais contribuem para a adição de oxiâniões como nitrato no ciclo hidrológico, inviabilizando fontes de água potável. Em concentrações superiores a 10 mg/L o nitrato-N se ingerido pode causar doenças como metahemoglobinemia e alguns tipos de câncer (Galaviz-Villa *et al.* 2010).

Segundo Suhogusoff *et al.* (2019), a introdução de tecnologias acessíveis e eficientes é essencial para a atenuação dos danos gerados pela contaminação de nitrato em águas subterrâneas e assim proteger os recursos hídricos e garantir a manutenção da saúde pública (Suhogusoff *et al.*, 2019). A zeólita é uma opção na utilização na remediação ambiental de nitrato (Guan *et al.* 2010) e suas maiores vantagens são o baixo custo e a sua grande disponibilidade em diversas regiões do mundo (Misaelides, 2011).

Zeólitas são tectossilicatos hidratados conhecidas por sua capacidade de adsorção e separação de íons e moléculas. Devido à sua alta Capacidade de Troca Catiônica (CTC), esses minerais têm sido amplamente utilizados como adsorventes de metais pesados em sua estrutura. Esses canais são ocupados por moléculas de água e cátions trocáveis.

A adsorção de âniões contaminantes nas superfícies de zeólitas naturais é inviável devido à carga superficial negativa desses minerais. Entretanto, o tratamento químico de zeólitas por surfactantes catiônicos, em especial o brometo de hexadeciltrimetilâmônio (HDTMA-Br), tem sido reportado por ser eficiente na adsorção de nitrato devido à modificação de cargas superficiais do mineral.

O presente trabalho visa caracterizar as zeólitas provenientes de basaltos amigdaloidais zeolíticos da mina Cristiane (SANEM ENGENHARIA), Araraquara/SP, quando naturais e quando tratadas com HDTMA-Br, aqui denominadas organozeólitas. A caracterização será feita nos dois grupos de amostras supracitados por meio de dados de Difração de Raio-X (DRX) obtidos

neste trabalho. Para completar a caracterização também foram incorporados dados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Química Mineral em amostras da zeólita natural obtidas pelo orientador.

2 OBJETIVOS

No presente projeto foi realizado o tratamento e a interpretação de dados de DRX em zeólita natural e organozeólita tratada com HDTMA-Br, assim como a interpretação de dados de química mineral obtidos por microssonda eletrônica nos minerais heulandita, mordenita, natrolita, mesolita, apofilita, saponita, calcedônia e calcita, de cavidades de basalto de Araraquara, SP.

Este trabalho se apresenta como uma alternativa à proposta inicial desse Trabalho de Formatura, que originariamente seria a avaliação da viabilidade de adsorção de nitrato nos concentrados de zeólita tratada quimicamente com o surfactante HDTMA-Br (organozeólita), pelo método de ensaios de batelada (*batch-tests*). Pretendia-se avaliar se, mesmo com sua diversidade mineralógica, o tratamento das zeólitas naturais com o HDTMA-Br tornaria o basalto zeolítico de Araraquara/SP um material adsorvente de águas contaminadas por nitrato.

Apesar de não terem sido realizados os ensaios de adsorção previstos no projeto original, é possível avaliar de modo qualitativo a capacidade do basalto zeolítico considerando as proporções das zeólitas presentes no concentrado e conhecendo-se o desempenho de suas espécies na adsorção de nitratos, quando modificadas por HDTMA-Br. O tratamento de dados inéditos do orientador de química mineral e textura de zeólitas também será utilizado para compor a discussão.

3 JUSTIFICATIVA

O trabalho justifica-se pelo tratamento de dados inéditos, pela compilação bibliográfica e discussão das possíveis aplicações de zeólitas. A caracterização mineralógica das zeólitas de Araraquara com enfoque em adsorção de nitrato se justifica pelo desenvolvimento de tecnologias para remoção deste composto químico, considerado o poluente de maior frequência nas águas subterrâneas e que representa um desafio para a saúde pública (Bezerra *et al.*, 2017).

O estudo também visa caracterizar o basalto amigdaloidal zeolítico proveniente de Araraquara, com o intuito de aproveitá-lo. Atualmente esse material

é rejeito da mineração de basaltos para agregados, e devido à sua baixa resistência mecânica é considerado um passivo ambiental, não sendo aproveitado na construção civil.

4 FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

A fundamentação bibliográfica a seguir apresenta as propriedades fundamentais das zeólitas naturais e modificadas, e suas aplicações. Além disso, discute formas de prevenção e remediação na poluição de nitrato em recursos hídricos.

4.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Nitrato

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde, dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, e limita a concentração do nitrato (como N) em 10 mg/L na água subterrânea. O consumo de água acima dessa concentração limite pode causar metahemoglobinemia e câncer (Galaviz-Villa *et al.* 2010). A metahemoglobinemia é causada pela incapacidade da hemoglobina de se ligar com o oxigênio, gerando entrega inadequada de oxigênio aos tecidos.

As formas de nitrogênio presentes nas águas subterrâneas são as seguintes: nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio molecular (N_2). Nitrito (NO_2^-) e óxido de nitrogênio (NO_x), por sua vez, são formas intermediárias no processo de oxidação e pouco estáveis, implicando em baixas concentrações na água. A forma amônia (NH_3) é altamente volátil, podendo estar dissolvida na água somente em ambiente alcalino ($\text{pH}>9$).

Segundo Brookins (1988), o nitrato (NO_3^-), membro final do processo de nitrificação e espécie mais oxidada, está próximo ao limite superior de estabilidade da água. O nitrogênio gasoso é o composto que possui maior campo de estabilidade, e o amônio (NH_4^+) a espécie estável em meios mais redutores (Figura 1).

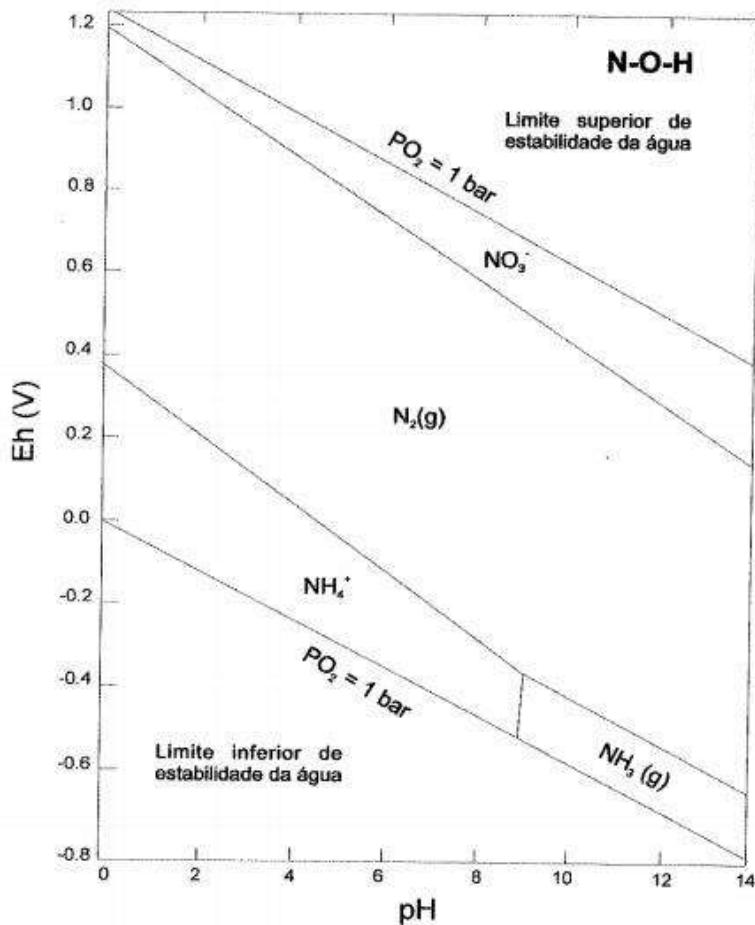


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio Eh-pH para o sistema nitrogenado a 25°C e $pN_2=0,77$ atm (Brookins, 1988).

4.1.1 Fontes de nitrato

Segundo Biguelini & Gumy (2012) um valor aproximado para a média da concentração de nitrato em água de poços artesianos é de 7,66 mg/L, muito próximo ao valor orientador de 10 mg/L em água subterrânea no Estado de São Paulo.

Devido às práticas de agricultura e queima de combustíveis fósseis no século XX, o fluxo de nitrogênio reativo foi alterado entre os diversos reservatórios envolvidos no ciclo biogeoquímico deste elemento, culminando em degradação ambiental em larga escala (USGS 2010; Garcia *et al.*, 2013). Segundo USGS (2010), as fontes antrópicas contribuem com o dobro da taxa natural de fixação de nitrogênio.

Segundo Garcia *et al.* (2013), o lançamento de NO_x na atmosfera contribui para a oxidação a NO_2 , que por sua vez reage com radicais OH^- gerando ácido nítrico (HNO_3). O ácido nítrico retorna ao solo e reage com espécies básicas inertes como Al_2O_3 , liberando nitrato.

Atividades antrópicas perturbam o ciclo do nitrogênio no mundo todo (WHO, 2008). O nitrato está altamente concentrado em áreas de descarte irregular de efluentes de esgoto (Shrimali e Singh, 2001; Shin *et al.* 2015), em sistemas de saneamento *in situ*, quer por tanques sépticos ou fossas rudimentares (Varnier e Hirata, 2000), e em áreas de utilização intensiva de fertilizantes (Shrimali e Singh, 2001; Pasten-Zapata *et al.*, 2014).

A contaminação por nitrato em áreas rurais é proveniente de: manejo inadequado e intensivo de fertilizantes hidrogenados inorgânicos ou orgânicos; criação de animais e manejo impróprio de seus rejeitos, decomposição de resíduos orgânicos, fixação biológica, lagoas de efluentes, e saneamento *in situ* das residências dessas localidades (Varnier, 2019).

Segundo Garcia *et al.* (2013), o aproveitamento efetivo do fertilizante inicialmente aplicado em plantas em formação é menor que 40%. Este fertilizante nitrogenado é acumulado próximo à produção agrícola (na forma de amônio, nitrato e ureia), que possui alta solubilidade em água (Garcia *et al.*, 2013). Esses compostos dissolvem-se na água da chuva na forma de nitrato e geram grandes passivos ambientais em áreas rurais (Figura 2) (Garcia *et al.*, 2013; Varnier, 2019).

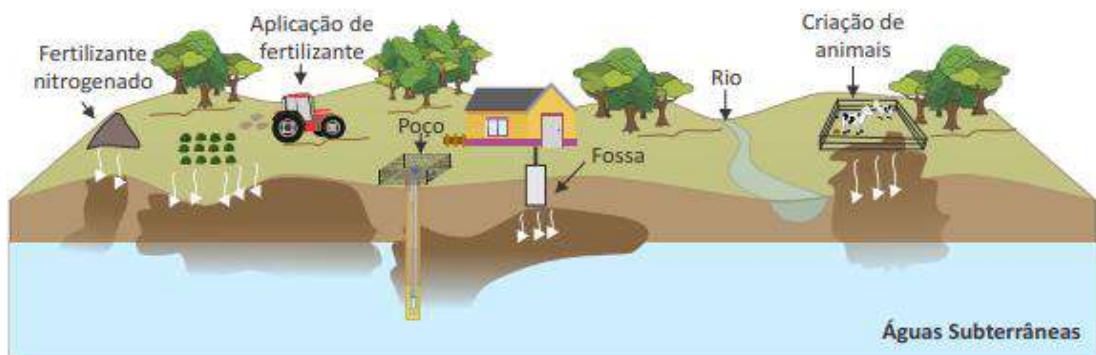


Figura 2 – Principais fontes de contaminação por nitrato na água subterrânea em áreas rurais (Varnier, 2019).

Nas áreas urbanas, são consideradas fontes de nitrato na água subterrânea: (i) disposição inadequada de resíduos sólidos (lixões e aterros sanitários mal construídos, em locais impróprios); (ii) sistemas de saneamento, como fossas sépticas e negras, bem como os vazamentos das redes de esgoto (Figura 3) (Varnier, 2019).

Os esgotos domésticos constituem em geral a principal fonte de nitrogênio em águas naturais (CETESB, 2016). Quando esse esgoto passa por uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) o processo de depuração biológico induzido

transforma compostos de nitrogênio orgânico em amônio e nitrato (Garcia *et al.*, 2013). Como resultado, esses íons são lançados diretamente nos corpos de água superficiais.

O descarte inadequado pode levar à uma remobilização de resíduos sólidos para o meio ambiente. Este processo pode ocorrer por meio da lixiviação pela água da chuva ou na forma de vazamento de efluentes líquidos, e gerar grandes passivos ambientais de compostos nitrogenados nas águas subterrâneas e superficiais (Shrimali e Singh, 2001). Alguns efluentes industriais químicos, farmacêuticos, de conservas alimentícias, entre outros também contribuem para a contaminação do solo por estes compostos (CETESB, 2016).

Os sistemas sépticos ou fossas rudimentares constituem outra importante fonte de nitrato nas águas subterrâneas. A deposição inadequada dos efluentes líquidos gera infiltração diretamente no aquífero por fossas negras escavadas até o nível freático, principalmente em regiões de comunidades marginalizadas (Figura 3) (Varnier e Hirata, 2000). É possível definir um zoneamento da série nitrogenada na pluma de contaminação destes ambientes: enquanto que próximo à fonte se acumulam as formas reduzidas (como nitrogênio orgânico e amônio), as formas mais oxidadas e móveis (como nitrato) tendem a se espalhar na pluma de contaminação (CETESB, 2016; Varnier e Hirata, 2000).



Figura 3 – Fontes potenciais de contaminação por nitrato nas águas subterrâneas em áreas urbanas (Varnier, 2019).

4.1.2 Métodos de remediação de nitrato em águas subterrâneas

Segundo Varnier (2019), a opção pela técnica mais adequada de tratamento de água depende de: (i) características do aquífero; (ii) custos de operação e manutenção do sistema; (iii) tamanho e capacidade do sistema (iv) qualidade da

água a ser tratada; e (v) finalidades de uso de água. Atualmente, as técnicas mais utilizadas para a remediação de áreas contaminadas por nitrato são divididas em dois grupos. O método *in situ* compreende as barreiras reativas, técnicas biológicas e eletroquímicas, enquanto que o método *ex situ* engloba troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise e redução catalítica (Varnier, 2019).

A característica química de alta solubilidade em água, com baixo potencial para coprecipitação ou adsorção, é uma propriedade do nitrato limitante para o uso de tecnologias corriqueiras no processo de remediação, como mudança no pH ou filtração (Cesarino, 2002). Sendo assim, desenvolveram-se nas últimas décadas aplicações técnicas para este composto mais sofisticadas (troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise, e desnitrificação química, catalítica e biológica), porém com altos custos construtivos e operativos, que também podem gerar subprodutos de maior poder contaminante (Cesarino, 2002). Segundo Cesarino (2002), um exemplo é a geração de sais orgânicos como resíduos da resina utilizada no método de troca iônica.

As barreiras reativas incluem-se nos métodos de remediação *in situ*, em que a água subterrânea contaminada por nitrato entra em contato com material permeável e reativo doador de elétrons (carbono, ferro, enxofre) posicionado em um trecho escavado do aquífero (Varnier, 2019). Essa técnica visa diminuir as concentrações conforme previsto pela Portaria MS de Consolidação nº 5/2017 no Brasil (Brasil, 2017) e é amplamente utilizada para a remediação de nitrato na América do Norte, Europa, e Oceania, em regiões industriais, residenciais, poços de abastecimento público e estações de abastecimento de esgoto (Varnier, 2019).

A desnitrificação é o processo que mais remove nitrato em sistemas de saneamento *on-site* (Suhogusoff *et al.*, 2019). Segundo Paul (2015), este processo é a redução do nitrato (NO_3^-) do solo para os gases NO , N_2O^- e N_2 e ocorre durante a respiração anaeróbia de agentes desnitrificantes. Estes agentes só utilizam o nitrato para este processo em condições redutoras ($\text{DO} < 2 \text{ mg/L}$ e $\text{Eh} < 250 \text{ mV}$) (Suhogusoff *et al.*, 2019). Segundo Suhogusoff *et al.* (2019), para o processo de desnitrificação também é essencial a presença de doadores de elétrons orgânicos (carbono orgânico) ou inorgânicos (H_2 , SO_4^{2-} , S_2^- , FeO , Fe_2^{2+}), a presença de bactérias heterotróficas ou autotróficas com capacidade metabólica, pH entre 5,5 e 8,0 e temperatura entre 25 e 35°C.

O baixo custo e baixa periculosidade dos materiais reativos e o baixo custo operacional são algumas vantagens do método da barreira reativa como remediação de nitrato em aquíferos rasos. Algumas das desvantagens relacionadas a esse método são: a perda da capacidade de redução do nitrato ao longo do tempo; perda de eficiência da barreira, ocasionada pela formação de biofilmes ou precipitação de sais; e manutenção de ambiente anóxico, sobretudo em aquíferos rasos (Varnier, 2019).

4.2 Zeólitas

4.2.1 Proveniência das amostras de basalto zeólítico e zeólita cubana

A mina Cristiane, local onde foram coletadas as amostras de basalto zeólítico para o estudo, insere-se na Bacia do Paraná, mais precisamente no Grupo Serra Geral (Rossetti *et al.*, 2017). O Grupo Serra Geral compreende basaltos toleíticos e andesitos basálticos, e, subordinadamente, riolitos e riodacitos (Milani *et al.*, 2007 e Rossetti *et al.*, 2017). Essas rochas foram formadas por intenso vulcanismo fissural que afetou as bacias cratônicas sul-americanas durante o Mesozóico (Milani *et al.*, 2007).

Em São Paulo, parte do Grupo Serra Geral se sobrepõe aos arenitos da Formação Botucatu e é sobreposto pelas rochas sedimentares dos Grupos Bauru e Caiuá (Milani *et al.*, 2007; Fernandes e Coimbra, 2000). Próximo ao contato entre o Grupo Serra Geral e a Formação Botucatu ocorrem camadas de arenito que se intercalam com os derrames basálticos (Fernandes *et al.*, 2010).

A zeólita cubana, utilizada como comparação, é um agregado zeólítico comercial formado a partir da substituição pseudomórfica de vidro vulcânico por clinoptinolita e mordenita (Orozco & Rizo, 1998).

4.2.1.1 Cristalização de Zeólitas nas Vesículas do Basalto

Weisenberger e Selbekk (2009) descrevem a presença de filossilicatos no primeiro estágio de cristalização em cavidades de basaltos na Islândia, precedendo a formação de zeólitas, de modo análogo ao observado em Araraquara. Os autores atribuem este estágio de cristalização à alteração do basalto pós-derrame, quando exposto ainda próxima à superfície. O soterramento provocado pelos derrames subsequentes leva ao aquecimento e à formação de zeólitas que preenchem as cavidades (Figura 4).

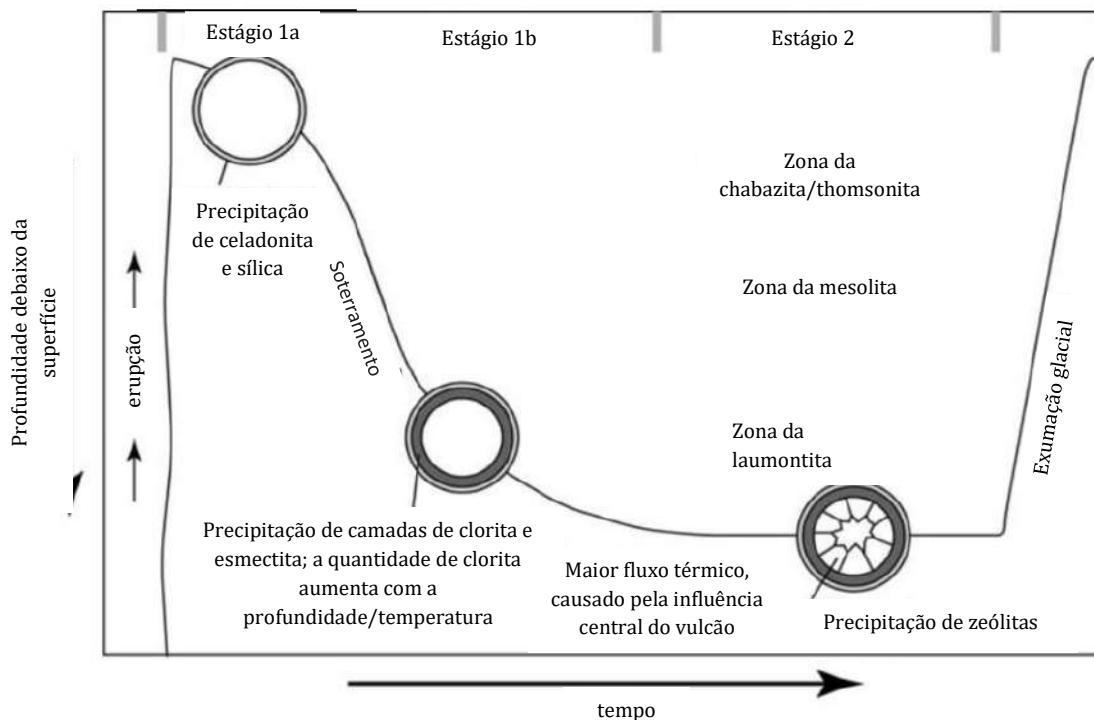


Figura 4. Sequência espacial e temporal do desenvolvimento de assembleias minerais na área de Hvalfjordur (Islândia). Segundo Weisenberger e Selbekk (2009), ocorre a precipitação de sílica e silicatos durante a cristalização do basalto pós-derrame ainda próximo à superfície; a cristalização das zeólitas só ocorre após o soterramento e consequente aumento da temperatura. Traduzido de Weisenberger & Selbekk (2009).

As amostras de zeólitas caracterizadas correspondem às mesmas descritas no trabalho de Vieira (2018), tendo sido coletadas nas vesículas e amígdalas mineralizadas de basalto, localizadas próximo ao contato dos basaltos com os arenitos da Formação Botucatu.

4.2.2 Zeólitas naturais

As zeólitas são um grupo de minerais primeiramente descritos em 1756 pelo mineralogista Freiherr Axel Frederick Cronstedt (Luz, 1995). O grupo abrange aluminossilicatos hidratados da subclasse dos tectossilicatos, cujo esqueleto é formado principalmente por tetraedros de alumina (AlO_4^{5-}) e sílica (SiO_4^{4-}), que compartilham átomos de oxigênio. Cátions relativamente grandes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e moléculas de água podem ocupar cavidades e canais estruturais das zeólitas (Wang *et al.*, 2008), que são feições típicas desse grupo de minerais.

A razão de Si/Al na estrutura cristalina é de extrema importância no balanceamento de cargas, tendo em vista que a presença de Al acarreta na deficiência de carga positiva, necessitando ser balanceada por cátions. Devido à

sua grande capacidade adsorptiva, as espécies mais ricas em alumínio são mais utilizadas na remoção de moléculas polares ou como peneiras moleculares, na indústria de refino de petróleo e gás natural (Auerbach *et al.*, 2003).

O Grupo da heulandita (código estrutural HEU) representa as zeólitas mais abundantes na natureza, sendo a clinoptinolita a variedade mais abundante no mundo (Erdem *et al.*, 2004). A clinoptinolita é definida como o mineral com a mesma tipologia de estrutura do Grupo da Heulandita (HEU) e $\text{Si}/\text{Al} > 4,0$, enquanto que a heulandita é definida como a de zeólita possuindo tipologia de estrutura distinta de heulandita (HEU) e a razão $\text{Si}/\text{Al} < 4,0$ (Armbruster, 2010). Segundo Armbruster (2010), a tipologia de estrutura de algumas heulanditas pode ser menos simétrica em comparação à clinoptinolita e sofrer um decréscimo de $\text{C}2/\text{m}$ para Cm ou $\text{C}1$ devido à troca catiônica.

Segundo Filippidis *et al.* (1996), zeólitas de baixa sílica como a natrolita mostram-se mais reativas em água destilada quando comparadas às zeólitas de alta sílica como a heulandita e clinoptinolita.

4.2.2.1. Aplicações

As zeólitas são conhecidas por sua grande superfície específica (área superficial interna somada à área superficial externa), podendo chegar a $10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Haggerty e Bowman, 1994). Segundo Bezerra *et al.* (2013), as argilas (que possuem alta superfície específica) podem atingir até $800 \text{ m}^2/\text{g}$. As maiores vantagens em relação à sua utilização são o baixo custo e sua grande disponibilidade em diversas regiões do mundo (Misaelides, 2011).

Segundo Auerbach *et al.* (2003), as zeólitas são aplicadas principalmente em três funções: (i) adsorventes, (ii) catalisadores e (iii) trocadores de íons. Outras aplicações incluem sensores, transformadores fotoquímicos orgânicos e conversores de energia solar.

- (i) *Aplicação da zeólita como adsorvente*

A aplicação como adsorvente ocorre através da remoção de íons e moléculas polares ou polarizáveis por zeólitas aluminosas. Além disso, outras aplicações são o peneiramento molecular microporoso, em que a zeólita natural separa compostos orgânicos solventes no refino do óleo na indústria do petróleo e também separa aminoácidos no tratamento do açúcar (Auerbach *et al.*, 2003).

- (ii) *Aplicação da zeólita como catalisador*

As peneiras moleculares microporosas constituídas por zeólitas possuem potencial de aplicação na área de catalisadores industriais, pois é possível ajustar suas propriedades catalíticas como seletividade e estabilidade através do controle de sua composição química (Martins, 2006). Exemplos da aplicação das zeólitas como catalisadores são nas reações inorgânicas (oxidação de H_2S , redução de NO para NH_3) e em reações orgânicas de aromatização.

- (iii) *Aplicação da zeólita como trocadora de íon*

A aplicação mais comum da zeólita sintética como trocadora de íons é na produção de detergentes (Auerbach *et al.*, 2003). São utilizadas neste caso zeólitas que possuem razão Si/Al próxima a 1, o que as torna eficientes na contenção de íons Na^+ necessários para neutralizar as unidades AlO_2^- .

A alta capacidade de troca catiônica, plasticidade, estabilidade química, resistência mecânica e condutividade térmica são características que fizeram com que zeólitas naturais e argilominerais fossem utilizados na remediação ambiental (Misaelides, 2011). Segundo Misaelides (2011), as zeólitas naturais possuem alta seletividade por íons monovalentes (especialmente Cs^+ e NH_4^+), enquanto que a seletividade por íons bivalentes (Sr^{2+} , Pb^{2+}) é menor. Zeólitas são utilizadas como trocadoras de íons na remoção de radioisótopos de Cs^+ e Sr^{2+} em efluentes radioativos e na remoção de NH_4^+ em efluentes urbanos (Auerbach *et al.*, 2003).

4.2.3 Zeólitas modificadas por surfactantes (ZMS)

Zeólitas Modificadas por Surfactantes (ZMS), também chamadas de zeólitas modificadas ou organozeólitas, possuem capacidade de selecionar cátions e ânions na água a um baixo custo, e adsorvem oxiâniões (Guan *et al.*, 2010).

Diversas pesquisas envolvendo princípios químicos de adsorção de ânions (arsenato, cromato, iodatos, nitrato, antimoniato) com zeólitas naturais e organozeólitas do tipo hexadeciltrimetilamônio ($HDTMA^+$) (Misaelides, 1998; Haggerty & Bowman, 1994; Warchał *et al.*, 2006; Wingenfelder *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2007; Wei *et al.*, 2011; Guan *et al.*, 2010; Barczyk *et al.*, 2014) demonstram que a carga superficial positiva é suficiente para retenção de ânions. Apesar de grande parte dos estudos de adsorção serem feitos com clinoptinolita, as zeólitas heulandita

e natrolita modificadas com surfactante também são capazes de adsorver ânions (arsenato, cromato) (Macedo-Miranda & Olguin, 2007; Yusof & Malek, 2009; Badalians Gholikandi *et al.*, 2010). Segundo Badalians Gholikandi *et al.* (2010), o aumento da concentração do surfactante na superfície da natrolita permitiu a maior remoção de ânion arsenato em condições de baixa acidez.

Além do HDTMA-Br, que seria utilizado no presente estudo, é comum também a utilização do HDTMA-Cl. Entretanto, a utilização do surfactante ligado ao bromo mostrou-se mais eficiente para a adsorção de contaminantes que o surfactante ligado ao cloro (Fungaro & Magdalena, 2014).

4.2.3.1 Adsorção do Surfactante na Superfície das Zeólitas

A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de características químicas e estruturais e é conhecida como Capacidade de Troca Catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g).

O processo de adsorção do surfactante ocorre a partir de tratamento químico com aminas quaternárias de cadeia alquílica longa (por exemplo HDTMA⁺, ODTMA⁺, N-cetilpiridínio), conhecidas por sua carga permanentemente positiva de nitrogênio pentavalente e alto grau de hidrofobicidade (Figura 5) (Misaelides, 2011). O HDTMA-Br é o mais utilizado devido à sua disponibilidade, baixo custo e eficiência. Essa fixação na superfície da zeólita é governada principalmente por troca catiônica e interações hidrofóbicas (adsorção física), apesar de em alguns casos ligações covalentes também serem formadas (Swalen *et al.*, 1987).

O HDTMA-Br é constituído por moléculas orgânicas que se fixam na superfície dos minerais, aumentando assim sua afinidade superficial por cargas negativas (ânions). Em esmectitas e vermiculitas, o tratamento com HDTMA-Br produz expansão da cela unitária, pela sua entrada no espaço intercamadas (Xi, 2006). Nas zeólitas, o HDTMA-Br fixa-se apenas na superfície, aumentando a afinidade por cargas negativas na superfície das partículas; devido ao seu tamanho, o HDTMA-Br não consegue penetrar nos canais e poros das zeólitas, e estas preservam a afinidade por cargas positivas em sua superfície interna (Chen *et al.*, 1992).

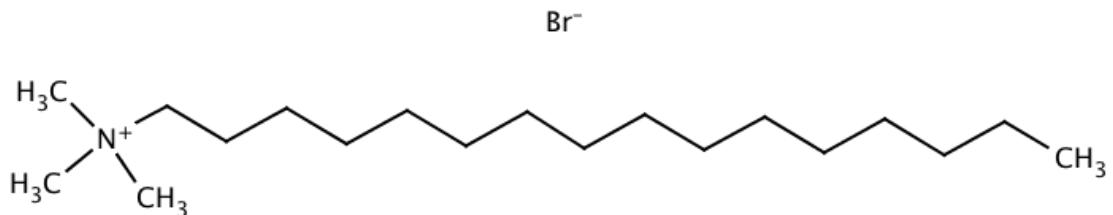


Figura 5. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br ou $C_{19}H_{42}NBr$) é um surfactante catiônico capaz de gerar troca iônica com a superfície externa de zeólitas (Haggerty, 1994), utilizado devido à sua eficiência e baixo custo.

Segundo Haggerty (1994), a concentração de surfactante utilizada no tratamento da zeólita influencia na quantidade de surfactante sorvido em sua superfície. A Concentração Micelar Crítica (CMC) é uma propriedade intrínseca do surfactante e é definida como a concentração em que se inicia o processo de formação de micelas (micelização). A micelização é a auto-organização de moléculas anfifílicas surfactantes em micelas devido à intensidade das ligações de Van der Waals, forças hidrofóbicas e interações eletrostáticas.

A adsorção do surfactante na superfície do material (Figura 6) dependerá da concentração do mesmo na solução. Segundo Guan *et al.* (2010), a CMC da adsorção de HDTMA-Br em zeólitas é de aproximadamente $0,9 \text{ mmol. L}^{-1}$ a 25°C .

Se a concentração de HDTMA (C_{HDTMA}) for menor do que de CMC, as moléculas de surfactante irão se ligar à zeólita em solução aquosa por ligações do tipo Coulomb, substituindo cátions cambiáveis como Ca^{2+} e K^+ (Guan *et al.* 2010), e formando uma monocamada ou hemi-micela (Figura 7a; Haggerty, 1994). Se a concentração de HDTMA-Br for maior que a CMC, as caudas moleculares hidrofóbicas irão se associar para formar uma dupla camada ou admicela (Figura 7b; Haggerty, 1994), devido a forças fracas de Van der Waals (Guan *et al.* 2010).

Segundo Chen *et al.* (1992), os mecanismos moleculares com que essas camadas de HDTMA-Br se formam na superfície da zeólita são de grande interesse, pois as condições da solução, a densidade de empacotamento e as cargas da camada adsorvida exercem influência na energia de adesão entre o surfactante e a superfície.

Chen *et al.* (1992) estudou o processo de adsorção de surfactantes na superfície de micas em função do tempo. Segundo o autor, os processos de adsorção do surfactante na superfície das micas variam dependendo da sua

proporção em relação à CMC, e podem ser divididos em dois estágios: um estágio inicial com adsorção de moléculas de surfactante em velocidade acelerada, seguido de um mais lento envolvendo rearranjo molecular e trocas iônicas em direção ao equilíbrio químico. Segundo Chen *et al.* (1992), a maioria dos modelos de adsorção de surfactante em superfícies de cargas opostas indicam que a densidade e a configuração das moléculas adsorventes são mais relevantes para o processo de adsorção que a carga eletrostática entre as camadas adsorvidas.

- *Formação de monocamada quando C_{HDTMA} é menor ou igual à CMC*

Segundo Chen *et al.* (1992), quando a concentração do surfactante está abaixo ou igual à CMC, a influência eletrostática desempenha um papel central na determinação do estado de equilíbrio do empacotamento das moléculas de surfactante na superfície adsorvente. Neste caso, o empacotamento molecular e as forças hidrofóbicas não são variáveis cruciais. Segundo o autor, o equilíbrio químico da adsorção, seja em monocamadas, seja em dupla camada, é atingido de forma mais rápida quando a concentração de surfactante estiver próxima à CMC.

Em surfactantes catiônicos, inicialmente o surfactante é adsorvido como dipolo na superfície de carga negativa do material. No caso do surfactante catiônico HDTM-Br, o íon Br funciona como seu contraíon, ou seja, mantém a sua neutralidade elétrica. O íon Br do surfactante e o cátion proveniente da camada superficial da zeólita fazem uma ligação iônica na camada superficial do mineral e depois se difundem através da camada hidrofóbica para a solução, deixando para trás uma ligação muito mais forte do tipo Coulomb entre a cauda do surfactante e a superfície de carga negativa do mineral adsorvente (Figura 6) (Chen *et al.*, 1992).

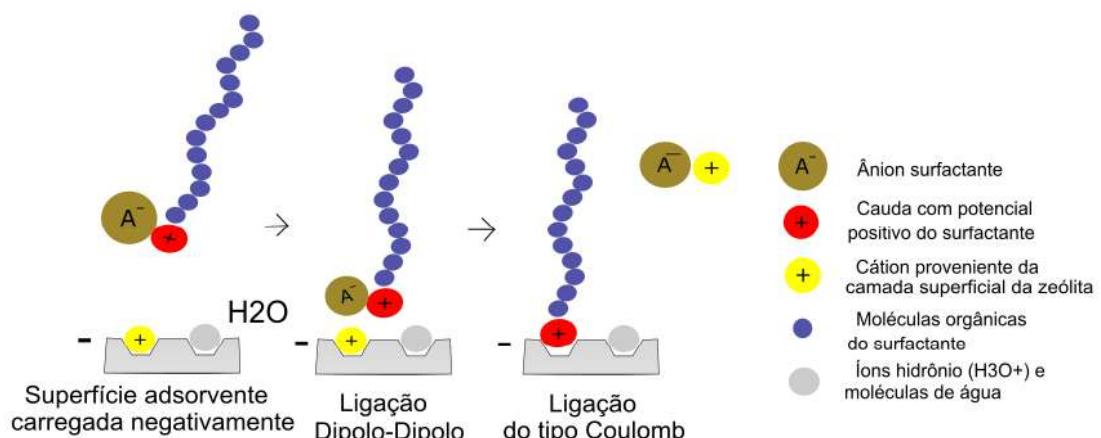


Figura 6 – Processos de adsorção de surfactantes catiônicos em superfícies carregadas negativamente em concentração abaixo da CMC. Alguns surfactantes inicialmente coadsorvem com seus contraíons via ligação dipolo-dipolo, porém o contraíon se une ao cátion da superfície adsorvente e deixa para trás uma ligação mais forte (ligação do tipo Coulomb). Adaptado de Chen *et al.* (1992) e Haggerty (1994).

- *Formação de monocamada e dupla camada quando C_{HDTMA} é maior que a CMC*

Quando a concentração do surfactante está acima da CMC, as espécies iônicas (cátions de HDTMA-Br ligados à ânions Br) tendem a se difundir e se rearranjar na região hidrofóbica superficial formada rapidamente pela fase inicial no processo adsorção (Chen *et al.*, 1992). O processo em direção ao equilíbrio químico sucede-se de forma lenta, pois moléculas de surfactantes e íons penetram a camada hidrofóbica superficial (D, que exerce repulsão sobre os mesmos), enquanto que pares de contraíons escapam da superfície (Figura 7b) (Chen *et al.*, 1992).

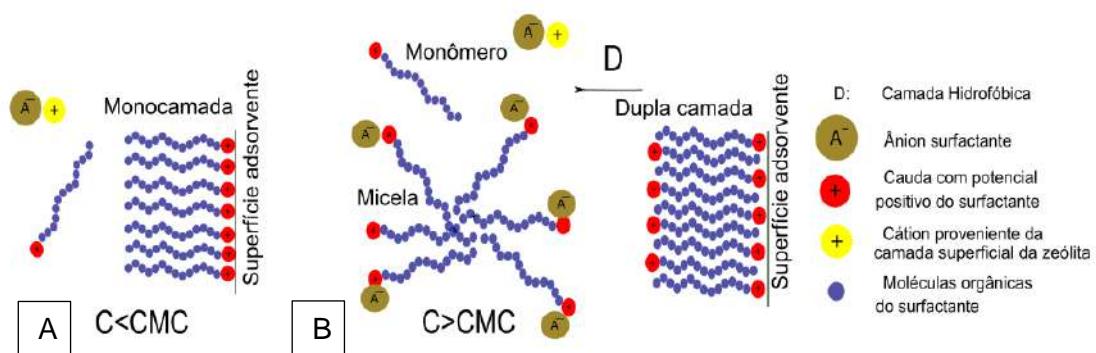


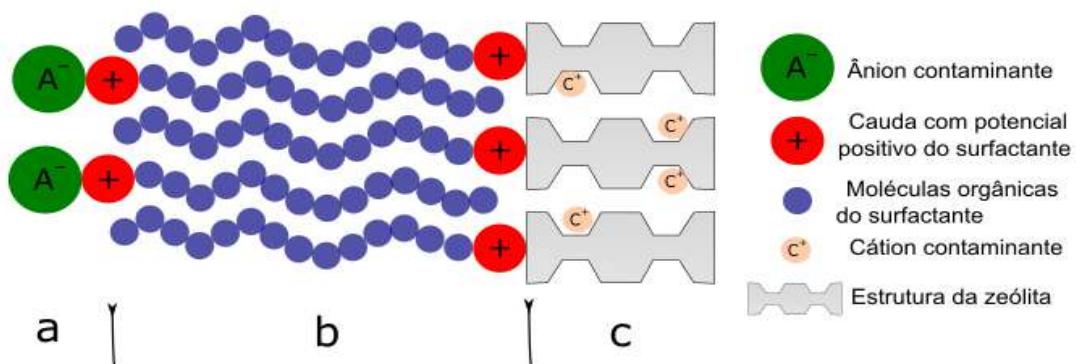
Figura 7 – Esquema de formação de monocamadas e dupla camada de surfactantes em superfície sólida dependendo da relação entre o teor de surfactante e a Concentração Micelar Crítica (CMC). Adaptado de Chen *et al.* (1992) e Haggerty (1994). Ocorre a formação de Monocamada quando $C_{HDTMA} < CMC$, enquanto que em condições $C_{HDTMA} > CMC$ é formada a dupla camada.

Segundo Stoll (2013), as soluções de HDTMA-Br são usadas em concentrações superiores que a CMC, a fim de garantir a formação de dupla camada completa, que tornará a zeólita um adsorvente versátil na remoção de ânions, cátions, e compostos orgânicos (Figura 7b).

4.2.3.2 Mecanismos de Retenção de Ânions na Superfície da Zeólita

Segundo estudos de Misaelides (2011), Fungaro e Borrely (2012), Barczyk *et al.*, (2014), a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva quando ocorre a formação da bicamada completa, um revestimento orgânico capaz de reter

os oxiânions na sua superfície externa por troca iônica (Figura 8a). Com a formação de bicamada na superfície externa da zeólita, o conteúdo de carbono orgânico total é aumentado em 5% em massa no mineral, há mudança de condições altamente hidrofílicas para organofílicas ou hidrofóbicas (Fungaro e Borrely, 2012) e a retenção de espécies orgânicas apolares torna-se possível (Misaelides, 2011) (Figura 8b). Ademais, a capacidade original de troca catiônica da ZMS ainda é parcialmente retida dentro de seus poros internos tendo em vista que o surfactante não consegue penetrá-los (Misaelides, 2011) (Figura 8c).



A sorção do ânion na região superficial da zeólita depende da concentração inicial em solução, do tipo da zeólita e da quantidade de surfactante adsorvida (Misaelides, 2011).

4.2.3.3 Adsorção de Nitrato em Zeólitas Modificadas por Surfactantes (ZMS)

Guan *et al.* (2010) obtiveram remoção de nitrato de 8 a 18 vezes maior com zeólitas naturais modificadas com o surfactante HDTMA-Br quando comparadas a espécies não modificadas.

O estudo de adsorção de NO₃ em ZMS é baseado exclusivamente em experimentos *batch-tests* (Schick *et al.*, 2010). Segundo Schick *et al.* (2010), estes experimentos visam determinar a cinética de adsorção do íon na zeólita modificada variando-se alguns parâmetros.

Wu (2013), Zhan & Zhu (2011), Guan *et al.* (2010), Schick *et al.* (2010), analisaram-se os seguintes parâmetros: concentração inicial de nitrato no soluto;

comportamento de íons competidores na mesma concentração equimolar (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-); tempo de reação entre a zeólita modificada e o soluto; temperatura e pH.

Outros parâmetros físico-químicos como energia livre de Gibbs, energia livre de troca e entalpia também são estudados com o intuito de obter um melhor entendimento do processo de adsorção (Zhan & Zhu, 2011). Estes parâmetros podem ser calculados por (Zhan & Zhu, 2011):

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln * K_l \text{ (Eq. I)}$$

$$\ln * K_l = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (Eq. II)}$$

Onde: ΔG° é a energia livre de Gibbs; K_l = é a constante de Langmuir (L/mol); R = é a constante do gás (8,314 J/mol*K); T é a temperatura em Kelvin; ΔH° é a variação de entalpia (kJ/mol), ΔS° é a variação de entropia (J/(mol*K)), ambas calculadas graficamente pelo intercepto da curva linear plotada de $\ln * K_l$ versus $1/T$.

Segundo Zhan & Zhu (2011), os valores negativos calculados de ΔG° (-19,6 kJ/mol, -19,9 kJ/mol e -20,0 kJ/mol para as temperaturas 288K, 298K, 308K, Eq II) indicam que a adsorção de nitrato na zeólita modificada é um processo espontâneo termodinamicamente. Ademais, o valor também negativo de ΔH° (-13,7 kJ/mol) indica que a reação de adsorção é exotérmica, e que o valor positivo de ΔS° (20,5 J/mol*K) reflete a afinidade da ZMS para com o nitrato.

Segundo Zhan & Zhu, 2011, troca aniônica e interação eletrostática são os mecanismos que mais governam a adsorção de nitrato na ZMS. A partir da variação de 0 para 0,6 mol/L de NaCl, Zhan & Zhu (2011) obtiveram uma diminuição de adsorção de nitrato em solução na ZMS de 6,56 para 0,446 mg/g, o que mostra um forte efeito da força iônica no processo.

4.2.3.4 Verificação da Retenção do Surfactante na Superfície da Zeólita

A retenção do surfactante na superfície da zeólita pode ser analisada utilizando-se termogravimetria, transformada de Fourier no infravermelho (FT-IR) e espectroscopia Raman (Guan *et al.*, 2010).

A análise termogravimétrica é um método de análise termal em que a massa de uma amostra é medida variando-se tempo e temperatura. Segundo Guan *et al.* (2010), a partir deste processo obtém-se a informação da quantidade de energia necessária para remover as moléculas de surfactante da zeólita: (i) a massa perdida abaixo de 200°C é atribuída a água adsorvida fisicamente; (ii) a massa perdida entre 200 e 300°C é atribuída a moléculas de HDTMA⁺ não adsorvidas de menor energia,

pertencentes a segunda camada ou de sites de adsorção menos estabilizados, quando a camada de surfactante cobria 50% da CTC; (iii) a massa perdida acima de 395°C ocorre em maior quantidade (o que indica uma forte ligação do surfactante com a superfície da zeólita) e pode ser interpretada como sendo da primeira camada.

A análise de espectroscopia da transformada de Fourier (FT-IR) pode ser utilizada para obter o espectro do componente orgânico na superfície da ZMS, e caracterizar se há alto ou baixo grau de interdigitamento, grau de estruturação e volume das caudas do surfactante (Guan *et al.*, 2010). A espectroscopia Raman também é utilizada para caracterizar a conformação das moléculas de surfactante na superfície da ZMS e coleta vibrações específicas correspondentes a grupos funcionais, e pode verificar se ainda há grupos adsorventes disponíveis para a adsorção de nitrato (Guan *et al.*, 2010).

4.2.3.5 Aplicações

4.2.3.5.1 Aplicação no tratamento de efluentes

Zeólitas são eficientes carreadoras de bactérias, que se adsorvem em sua superfície e aumentam a atividade de degradação do lodo nas estações de tratamento de efluentes (Princz *et al.*, 2005; Misaelides, 2011). Uma técnica para aumentar a eficiência e capacidade desse tratamento é a aplicação da zeólitas na bacia de aeração (Princz *et al.*, 2005). A adesão de bactérias na superfície das zeólitas naturais é lenta (o processo pode demorar aproximadamente uma semana), porém pode ser acelerada e ter sua eficiência aumentada se a superfície do mineral for tratada com polieletrólito ativo catiônico (Princz *et al.*, 2005).

Quando a zeólita é modificada de maneira adequada, o polieletrólito ativo catiônico fixado na superfície da zeólita oferece cargas positivas que facilitam a acumulação dos polieletrólitos produzidos pela bactéria (Princz *et al.*, 2005). Foi comprovada a sua influência em melhoria no tratamento de efluentes a partir da redução de demanda de oxigênio químico, aumento na oxidação de amônia, remoção de fosfatos e rápida decantação do lodo.

Schulze-Makuch *et al.* (2003) obtiveram uma retenção de mais de 99% de vírus e 100% de *E. coli* em um experimento de campo com zeólita modificada com HDTMA-Cl. Segundo Schulze-Makuch *et al.* (2003), as forças responsáveis pela

ligação dos patógenos incluem atração e repulsão eletrostática, forças de Van der Waals, e efeitos hidrofóbicos.

4.2.3.5.2 Aplicação em barreira permeável reativa (PRB)

Segundo USEPA (1989), a tecnologia denominada Barreira Reativa Permeável (BRP) é realizada através da colocação de meios reativos em subsuperfície para interceptar uma pluma contaminada. A PRB é um caminho de fluxo através dos meios reativos e visa transformar o(s) contaminante(s) em formas ambientalmente aceitáveis.

A BRP funciona como uma barreira para o contaminante, criada com maior permeabilidade que os materiais aquíferos circundados para tratar o fluxo de água subterrânea, sem alterar significativamente o sistema hidrogeológico (Thiruvenkatachari *et al.*, 2008).

Segundo Thiruvenkatachari *et al.* (2008), algumas das vantagens das barreiras reativas em sistemas de remediação são: a degradação ou imobilização de contaminantes *in situ* sem o manuseio do contaminante em superfície, evitando custos e outros impactos ambientais; e a independência de energia, pois o gradiente natural da água é usado para levar os contaminantes até a zona reativa.

A utilização de ZMS como sorventes em barreiras permeáveis pode oferecer vantagens em plumas de contaminantes, entre elas o retardamento da pluma de contaminação (Bowman *et al.*, 1999). As ZMS mostraram-se efetivas no tratamento de águas de campos petrolíferos por compostos orgânicos voláteis do tipo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) (Ranck *et al.*, 2005; Torabian *et al.*, 2010).

4.2.3.5.3 Desafios da utilização de ZMS como sorventes de contaminantes em recursos hídricos

Segundo Misaelides (2011), alguns desafios ainda são impostos para a utilização efetiva de ZMS em aplicações ambientais. São estes: a melhoria da estabilidade química e física a longo prazo no meio; a combinação de propriedades de sorção com a destruição de contaminantes; a consideração do tratamento, descarte ou regeneração de formas zeolíticas carregadas de contaminantes.

No caso de zeólitas saturadas em nitrato, pode ser considerada sua aplicação como nutriente em solos, caso seja lenta a liberação de nitrogênio pelas zeólitas modificadas por surfactantes. O uso de zeólitas naturais saturadas em amônia como fertilizantes já foi testado com sucesso (Wu, 2013).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os tópicos abaixo referem-se à caracterização das amostras estudadas. Foram realizadas análises de Difração de Raio-X em 4 amostras com o objetivo de verificar se o tratamento com o HDTMA-Br alteraria a estrutura mineral das zeólitas.

As amostras de basalto zeolítico foram coletadas em campo e caracterizadas em trabalhos anteriores do orientador (Vieira, 2018). Segundo Vieira (2018), foram priorizadas na coleta as amostras que possuíam maior razão zeólita/basalto.

5.1 Métodos de Caracterização da zeólita

O processo de caracterização mineralógica das amostras coletadas em campo por Vieira (2018) iniciou-se com a separação e limpeza das amostras coletadas em campo. Cada amostra foi descrita sob lupa binocular com o objetivo de identificar, através das feições externas, possíveis variedades de zeólitas. Vieira (2018) identificou as seguintes zeólitas nas amostras do basalto zeolítico de Araraquara: heulandita, gismondina, stellerita, stilbita, chabazita, natrolita, laumontita, analcima, e mesolita.

5.1.1. Preparação das amostras

O processo de caracterização das amostras iniciou-se com uma etapa de homogeneização no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do IGc-USP, e foi baseado em Sertek (2010).

Vieira (2018) executou a homogeneização das amostras através dos seguintes passos: (1) Fragmentação com marreta; (2) Fragmentação inicial com britador primário de mandíbulas de aço de manganês; (3) Fragmentação adicional com britador secundário; (4) Quarteamento e (5) Pulverização com moinhos planetários ou de bolas. Por fim, obtiveram-se amostras pulverizadas e homogeneizadas na granulação 32 mesh.

5.1.2. Caracterização mineralógica em microscópio petrográfico

Em seguida, as amostras foram fotografadas utilizando a lupa Leica (aumento máximo de 500x): Microscópio petrográfico Leica – modelo DM750P, com recursos de luz polarizada, charriot com precisão variável (ideal para contagens), luz refletida e transmitida, luz condensada e platina móvel. Software LAS – Leica

Application Suite com módulo para análise de imagens, e câmera Leica MC170HD. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Petrografia Sedimentar do IGC-USP.

5.1.3. Tratamento e análise das amostras

- *Tratamento químico das amostras com HDTMA-Br*

A metodologia experimental foi estabelecida com base em Guan *et al.* (2010), em que os autores utilizaram soluções de HDTMA-Br para modificar as zeólicas em concentrações bem maiores que 200% da CMC com o objetivo de garantir a formação de bicamada completa na superfície das amostras.

O procedimento iniciou-se com a lavagem das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana com água ultrapura (MilliQ), que foram posteriormente secas em forno a 105°C durante 24h. Em seguida as amostras de zeólicas foram pesadas em 5,0 g de zeólicas (basalto zeolítico e zeólita cubana separadamente) em balança analítica.

Foi também pesado 2,44 g do produto HDTMA-Br (Figura 9c) com o objetivo de se obter uma solução de HDTM-Br 67 mmol. L⁻¹ em 100mL de água MilliQ para ser agitada com as amostras de zeólita (Figura 10a).

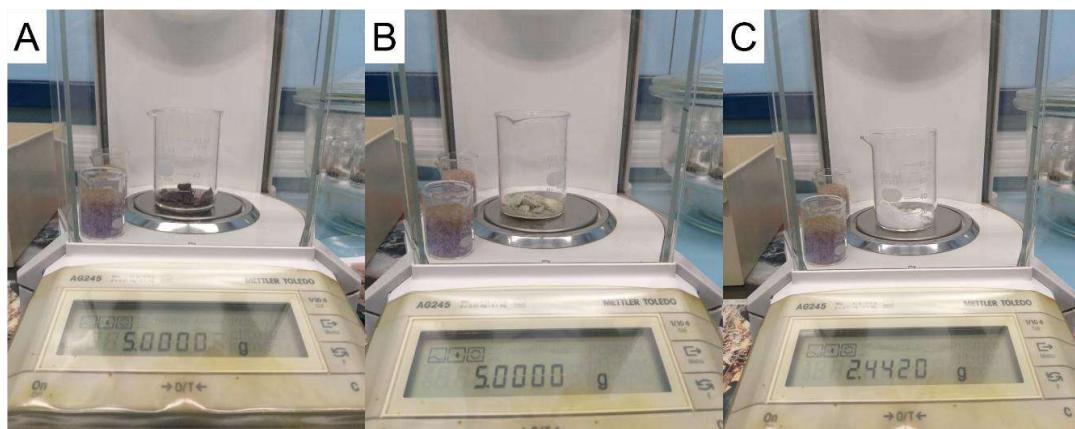


Figura 9 – (A) Pesagem de 5,0g de Basalto Amigdaloidal; (B) Pesagem de 5,0 g de Zeólita Cubana; (C) Pesagem de 2,44 g do produto HDTMA-Br.

Foram preparadas duas soluções em béquer a serem agitadas: (1) 5,0g de basalto zeolítico com 50 mL da solução com HDTMA-Br (Figura 9a); (2) 5,0 g de zeólita cubana com 50 mL da solução com HDTMA-Br (Figura 9b). As misturas foram agitadas em incubadora refrigerada com agitador magnético de aproximadamente 500 rotações por minuto durante 24 h na temperatura de 45°C (Figura 10b).

Em seguida, as soluções foram filtradas em filtro qualitativo com diâmetro de 15 cm da marca Ederol e os sólidos foram lavados três vezes com água MilliQ e colocados para secar em estufa a 105° por 24h. Após o tratamento (Figura 10c), as amostras de basalto zeolítico e de zeólita cubana foram separadas em lotes para dar sequência às análises de DRX.

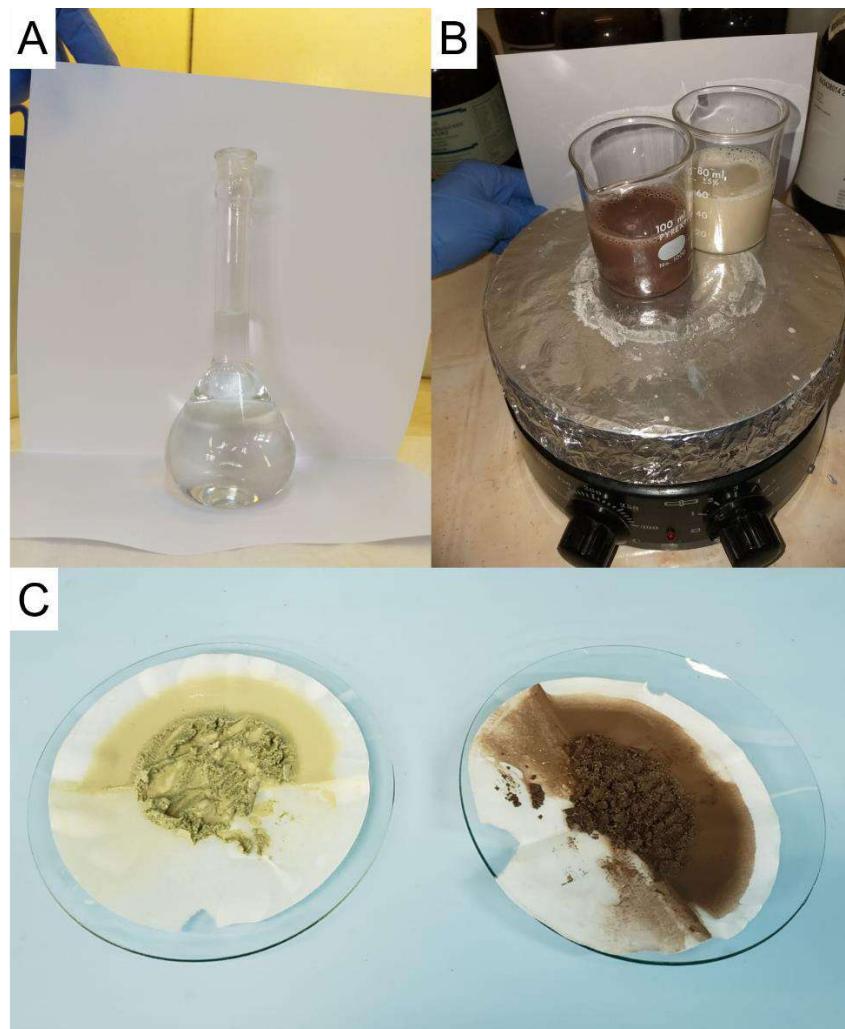


Figura 10 – Etapas da impregnação do surfactante HDTMA-Br nas amostras de basalto zeolítico (material particulado de cor marrom) e zeólita cubana (material particulado de cor bege). (A) Etapa de preparação de 100 mL de uma solução de HDTMA-Br 67 mmol. L⁻¹; (B) Etapa de agitação das amostras em agitador magnético; (C) Resultado: as amostras de zeólita cubana e basalto zeolítico após a impregnação com o produto HDTMA-Br e após as três lavagens com água MilliQ.

- *Difração de Raio-X (DRX)*

O DRX é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. No presente trabalho, foram realizadas 4 análises de DRX com o objetivo de verificar se o produto HDTMA-Br poderia alterar a estrutura cristalina da zeólita. Caso essa alteração estrutural fosse positiva, esperaria que os difratogramas das

amostras naturais fossem diferentes dos difratogramas das amostras tratadas com o HDTMA-Br.

A difratometria de Raio-X foi feita em difratômetro Bruker D8 (Central Multiusuários Geoanalítica USP), operando com radiação Cu K α , 40 kV, 40 mA, passo angular 0,02°, velocidade de varredura 153 s/passo, no intervalo de 4 A 90 ° 2q. As 4 análises foram feitas em 4 amostras distintas: Amostra 1 – Basalto zeolítico natural; Amostra 2 – Zeólita cubana natural; Amostra 3 – Basalto zeolítico tratado com HDTMA-Br; e amostra 4 – Zeólita cubana tratada com HDTMA-Br. Os dados foram tratados com o programa High Score Plus 3.0 (Panalytical), com banco de dados COD (Crystallographic Open Database, Gražulis *et al.* 2009).

Segundo Bleicher (2000), para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas quando duas ondas em fase incidem em um átomo é necessário que seja obedecida a equação de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \text{ (Eq. III)}$$

Caso a Eq. III seja satisfeita a nível atômico, ela poderá ser aplicada a nível de planos cristalinos, sendo assim possível determinar a distância interplanar de cada mineral a partir do processo físico da difração de Raio-X nestes planos. O processo de difração é elástico (não ocorre perda de energia) e mantém a mesma fase do fóton incidente após a colisão (Kahn, 2009).

O gráfico dos dados obtidos no DRX é chamado de difratograma e é plotado pela intensidade de Raios-x detectados em função do ângulo de espalhamento 2 Θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada) (Bleicher, 2000). Os diferentes planos de difração presentes nos distintos minerais são únicos entre si pois: (i) suas distâncias interplanares e (ii) densidades de átomos convergem para um plano padrão difratométrico único (equivalente a uma impressão digital). Cada elétron funciona como um centro de emissão de Raios-X. (Kahn, 2009).

• *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As análises de minerais e imagens de elétrons retro-espalhados foram feitas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Núcleo de Apoio a Pesquisa Geoanalítica (IGc-USP). A microssonda utilizada é do modelo JEOL JXA-FE-8530, com canhão eletrônico suportado por Field Emission (FE). Foram adotadas as condições analíticas de 12 KV para potencial de aceleração e 10 nA para corrente e feixe eletrônico. O diâmetro do feixe incidente variou entre 40 e 150 μm

dependendo da resistência ao feixe do mineral e do tamanho do grão. As amostras foram polidas e metalizadas com uma película de carbono de 25 nm.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite investigar a superfície de amostras sólidas por detectores de elétrons secundários, com uma resolução em geral de 2 a 5 nanômetros, porém podendo chegar a 1 nm em instrumentos de pesquisas avançadas (Dedavid *et al.*, 2007). A identificação dos elementos químicos presentes pode ser feita por elétrons retro-espalhados e espectro de energia dispersiva. Este método fornece dados a respeito da caracterização química das zeólitas e foi realizado somente nas amostras de basalto zeolítico naturais.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como resultado do presente trabalho, obtiveram-se descrições das principais zeólitas do basalto zeolítico (heulandita, natrolita e mesolita) em microscópio petrográfico, e suas estruturas cristalinas foram projetadas a partir de caracterizações mineralógicas feitas por Kenny & Ronnie (1994), Alberti (1972) e Taylor (1933) no software VESTA. Isso teve como objetivo visualizar os sítios de adsorção das zeólitas. O VESTA é um programa de visualização 3D de modelos estruturais, que projeta a estrutura cristalina do mineral a partir de inserção de fichas de informação cristalográfica (CIF, *Crystallographic Information File*) disponíveis em bases de dados como Crystallographic Open Database (COD), American Mineralogist e RRUF *sample data*.

Foram também plotados e interpretados 4 difratogramas a partir das análises em DRX das Amostras 1, 2, 3 e 4. Os resultados de MEV e química mineral representam dados inéditos do orientador e foram utilizados para compor a caracterização mineralógica das zeólitas de Araraquara. Identificaram-se por fim quatro zeólitas nas amostras estudadas: heulandita, mordenita, mesolita e natrolita.

6.1. Caracterização mineralógica das amostras coletadas

Foram identificados em microscópio petrográfico os minerais heulandita, apofilita e natrolita (Figura 11).

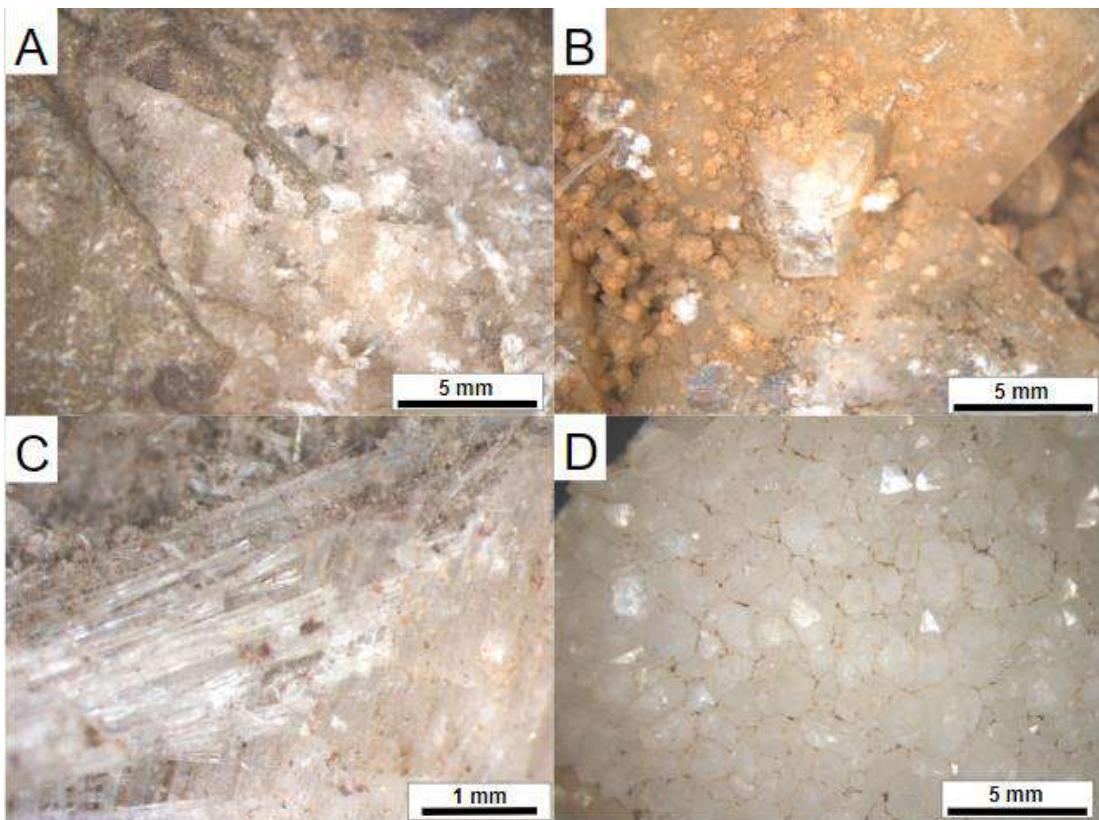


Figura 11 – Principais minerais identificados no concentrado de basalto amigdaloidal. A) amostra de heudalita. B) Amostra de apofilita. C) Amostra de natrolita. D) Amostra de heudalita.

• *Heulandita*

A heulandita é um mineral comum no grupo das zeólitas, cuja fórmula química ideal é $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e grupos espaciais Cm, C2 e C2/m (Figura 12) (Alberti, 1972). Segundo Vieira (2018), o grupo da clinoptilolita ou heulandita é o grupo de zeólitas de maior ocorrência na região de Araraquara, ocorrendo principalmente em cavidades amigdalóides e por vezes associado a cristais de calcita, laumontita e natrolita. Vieira (2018) e Wu (2013) verificaram nesse grupo o hábito placóide como principal nos minerais.

Espera-se que as caudas de HDTMA-Br tenham sido adsorvidas no lugar dos íons cálcio indicado na Figura 12.

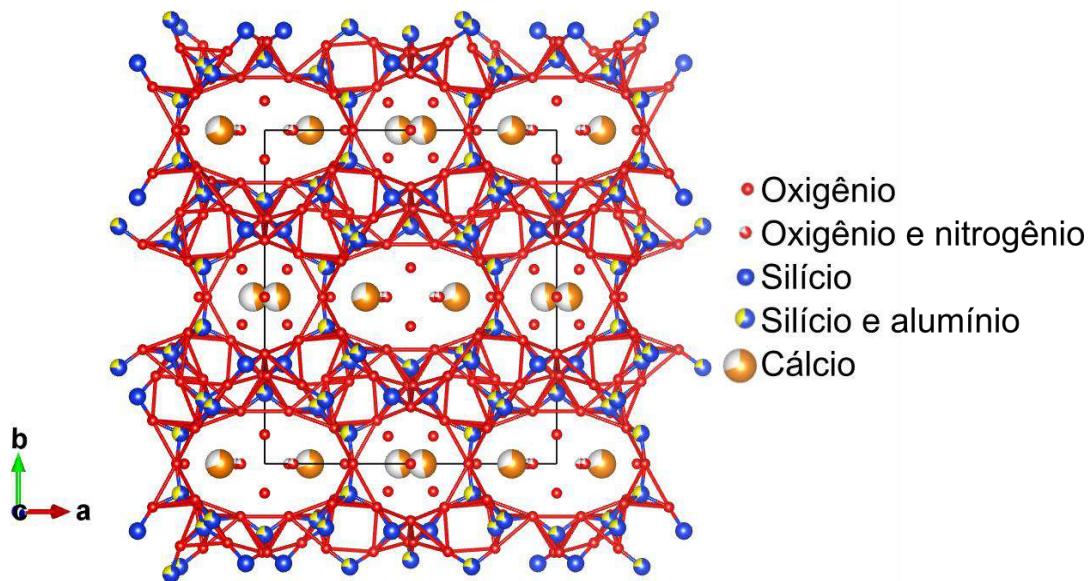


Figura 12 – Estrutura da heulandita definida por Alberti (1972) e projetada no software Vesta.

- *Natrolita e Mesolita*

A natrolita e mesolita, minerais presentes no basalto zeólítico, formam uma série mineral em que a primeira é o extremo sódico e a segunda um mineral intermediário de cálcio e sódio. A natrolita possui fórmula química $\text{Na}_2(\text{Si}_3\text{Al}_2)\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a mesolita $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_9\text{Al}_6)\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. A natrolita é incolor, transparente, com brilho vítreo e hábito acicular nas amostras estudadas, e ocorre associada à stellerita e com o grupo da heulandita (Vieira, 2018). Este grupo mineral representa as zeólitas mais abundantes em porcentagem nas amostras de basalto zeólítico. A Figura 13 representa as estruturas cristalográficas da natrolita e mesolita plotadas no programa VESTA por Taylor (1933, Figura 13a) e Kenny & Ronnie (1994), respectivamente.

Espera-se que as caudas de HDTMA-Br tenham sido adsorvidas no lugar dos íons sódio na Figura 13a e nos lugares dos íons sódio e cálcio na Figura 13b.

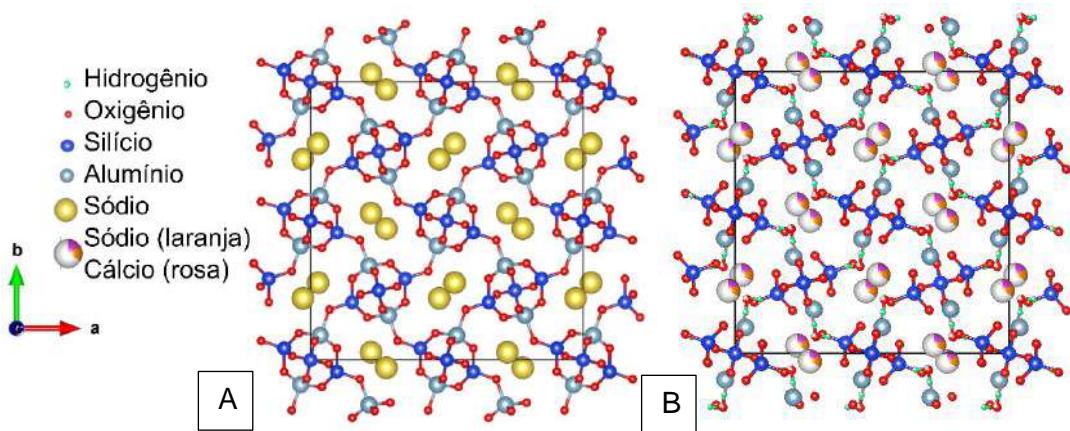


Figura 13 – A) Estrutura da natrolita definida por Taylor (1933); B) estrutura da mesolita definida por Kenny & Ronnie (1994) projetadas no software Vesta.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Química Mineral

A incorporação dos dados de química mineral e MEV no presente trabalho se justificam por complementar o estudo mineralógico das zeólitas de Araraquara. A partir do tratamento desses dados foi possível interpretar uma sequência de cristalização para os minerais posteriores à formação do basalto, além de entender como os elementos se comportaram na evolução do fluido.

6.2.1. Descrição de texturas minerais a partir das imagens MEV

A heulandita apresenta-se como cristais euédricos na maioria das fotos, com comprimento submilimétrico a milimétrico (até 1,5mm) e normalmente em contato com o basalto (Figura 14a, b).

A mordenita, quando presente, ocorre anédrica e também em contato com o basalto (Figura 14h). É possível ver uma associação da mordenita com a heudalita próximo ao contato com a rocha máfica (Figura 16b).

A mesolita ocorre com hábito acicular, com comprimento de até 1mm, e com bordas de sobrecrecimento por natrolita (Figura 14d). A natrolita por sua vez ocorre em cristais menores, de até 500 μm , também em hábito acicular e em contato com a heudalita (Figura 14b).

A calcita em geral se apresenta prismática (Figura 165), preenchendo espaços vazios dentro de agregados de heudalita (Figura 16f).

A apofilita ocorre em cristais de até 600 μm em associação com a calcedônia, em que a primeira está sempre cristalizada nas bordas (Figura 14g) ou preenchendo espaços dentro da segunda (Figura 16c).

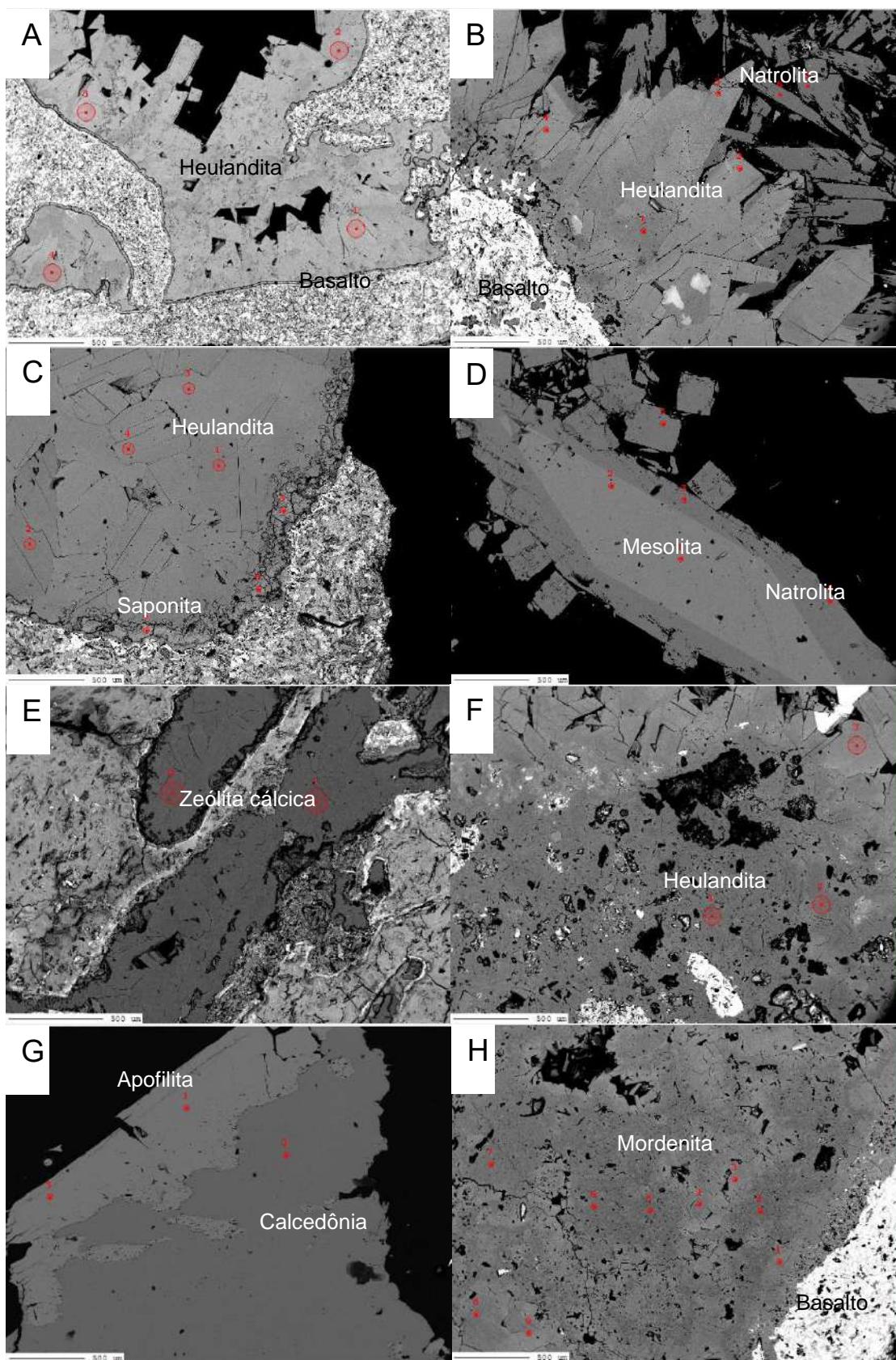


Figura 14. A. Crescimento de heulandita euédrica na borda do basalto; B. Crescimento de heulandita euédrica na borda do basalto e cristalização de Natrolita; C. Superfície de aproximadamente 100 μm de saponita entre a heulandita e o basalto; D. Sobrecrescimento 200 μm de natrolita sobre os cristais prismáticos de mesolita; E. Heulandita euédrica; F. Heulandita parcialmente corroída; G. Sobrecrescimento de apofilita na superfície da calcedônia; Cristais anédricos de mordenita.

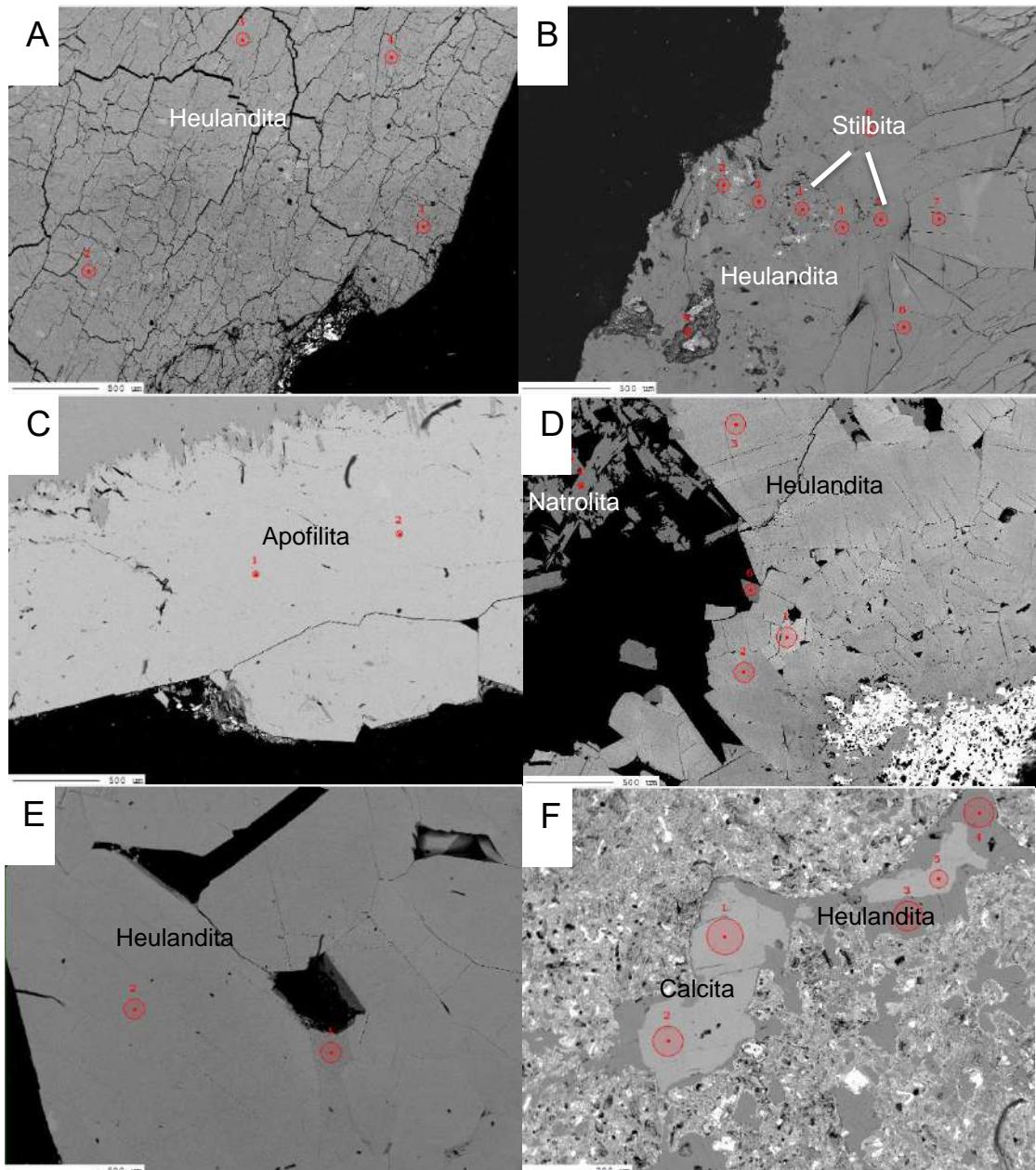


Figura 15. A. Microfraturas nos cristais de heulandita euédricos; B. Cristalização de stibinita de até 200 um em associação com a heulandita. C. Cristais de apofilita euédricos; D. Cristalização de cristais de heulandita e natrolita euédricos; E. Cristalização de heulandita euédrica; F. Sobrecrescimento de heulandita sobre minerais de calcita.

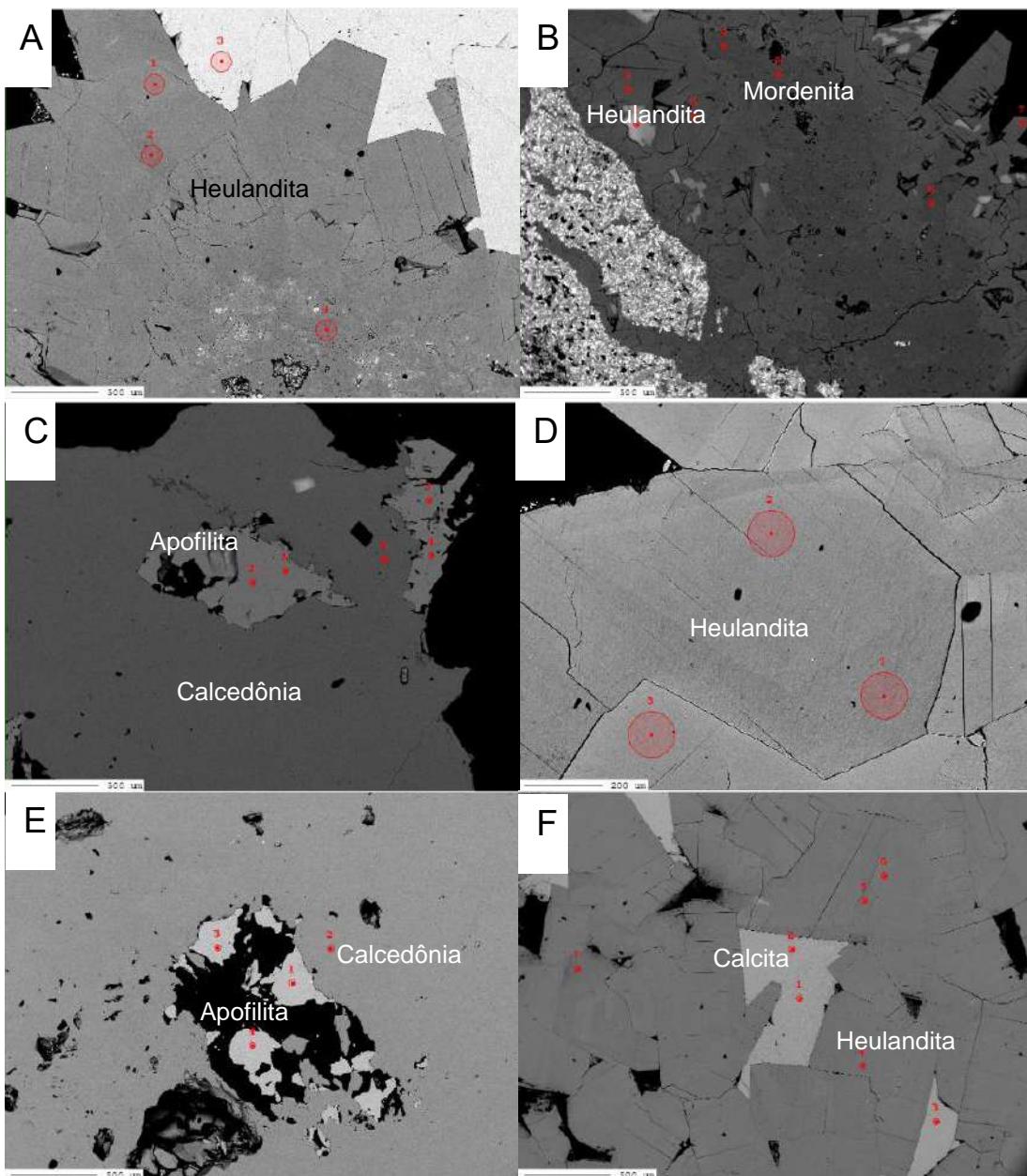


Figura 16. A. Cristais euëdricos de heudialita com até 700um de comprimento; B. Cristal de 200um de heudialita em meio a cristais de mordenita subeuëdricos a euëdricos; C. Cristalização de apofilita dentro de vesículas sub milimétricas de calcedônia; D. Cristais prismáticos de heudialital E. Cristalização de apofilita anëdrica dentro de uma cavidade milimétrica de calcedônia; F. Cristal de calcita euëdrico de 500 um em meio a cristais euëdricos de heulandita submilimétricos.

6.2.2. Tratamento e Interpretação de dados de química mineral

A heulandita Ca é a zeólita mais abundante; heulandita e mordenita contêm proporções catiônicas dominadas por Ca, com participação significativa de Na e K (Figura 17); as zeólitas tardias tendem a composições mais simples, com mesolita contendo Ca e Na, e natrolita contendo praticamente apenas Na; a simplificação composicional é observada também nos minerais tardios calcedônia (Si), calcita (Ca) e apofilita (Ca, K)

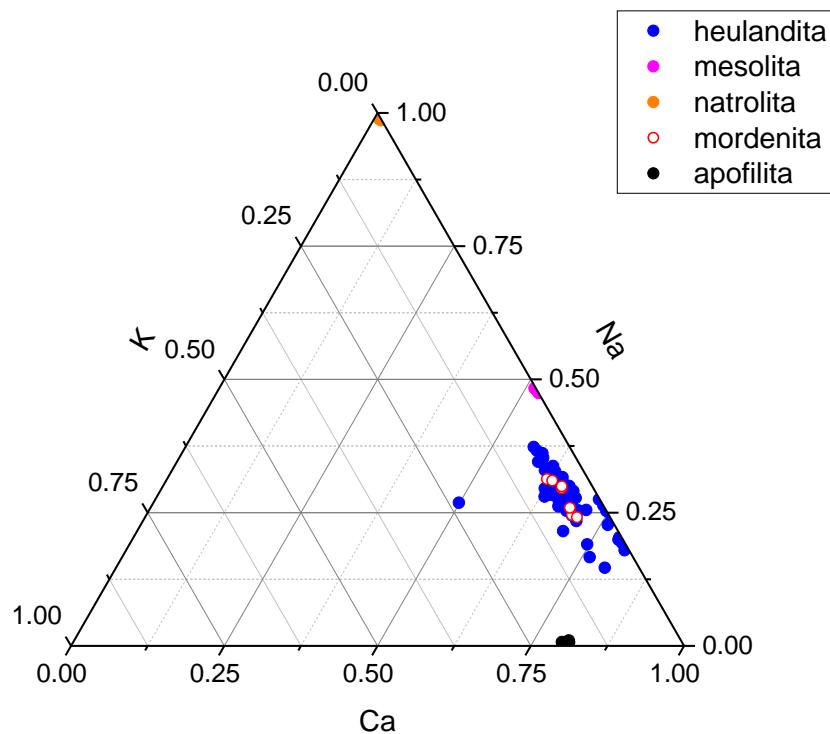


Figura 17. Proporções catiônicas de Ca, Na, K de zeólitas e apofilita das cavidades de basalto de Araraquara

A razão catiônica Si/Al varia de modo sistemático ao longo da sequência de cristalização, desde valores em torno de 4 em heulandita e mordenita, até razões em torno de 1,5 em mesolita e natrolita (Figura 18). A razão Si/Al é fator importante na capacidade de troca catiônica em zeólitas, sendo que zeólitas com baixa razão Si/Al apresentam maior CTC (Kabwadza-Corner *et al*, 2014), favorecendo, portanto, sua aplicação como adsorventes iônicos. Além disso, a razão Si/Al afeta as propriedades de superfície (Wang *et al.*, 2019), onde razões altas favorecem comportamento hidrofóbico e vice-versa. Os intervalos observados nas zeólitas de Araraquara são baixos a moderados, indicando comportamento hidrofílico.

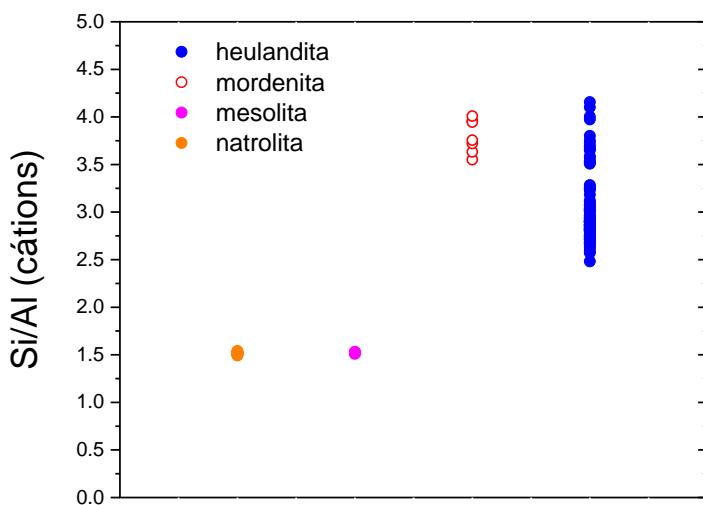


Figura 18. Relação Si/Al nas zeólitas identificadas

Os teores de elementos menores, quando plotados em gráficos de porcentagem de FeO, SrO e BaO em peso em função do teor de sílica em peso, formam grupos bem definidos para os minerais estudados. A mordenita é o mineral que apresentou maior quantidade dos elementos menores, seguida pela heulandita, apofilita, natrolita e Mesolita (Figura 19).

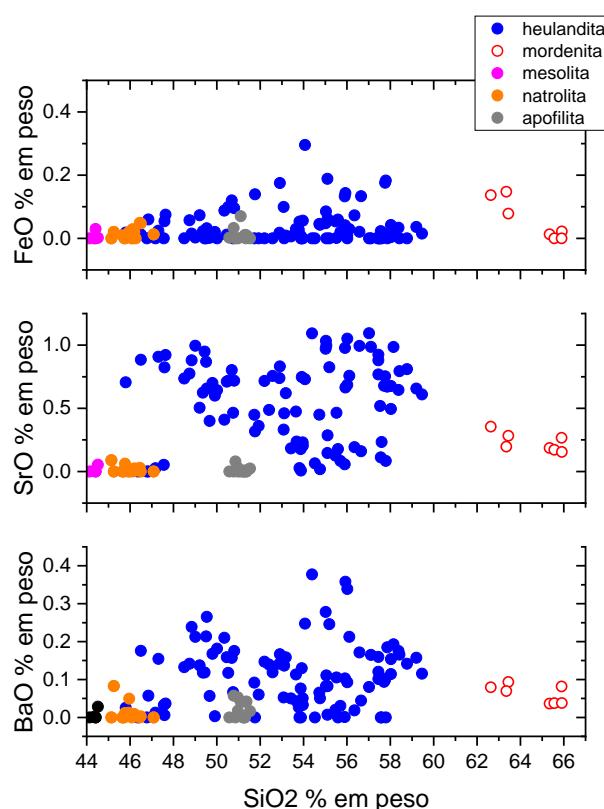


Figura 19. Porcentagem de FeO, SrO e BaO em peso nas amostras estudadas em relação ao teor de SiO₂.

6.2.3. Sequência de cristalização

As zeólitas representam a maior variedade mineralógica no local e ocupam estágios intermediários entre os filossilicatos iniciais (saponita) e os minerais finais (calcedônia, calcita, apofilita).

A saponita é presente localmente e em contato com o basalto, o que indica que foi o primeiro mineral secundário a se cristalizar (Figura 14c). Estudos sobre sequências de cristalização de zeólitas (Weisenberger e Selbekk, 2009; Spürgin *et al.*, 2019) indicam a cristalização de heulandita em temperatura abaixo de 200°C, o que pode ser um valor aproximado da temperatura máxima de cristalização de zeólitas na região de estudo.

A mordenita também está em contato com o basalto, o que indica que foi um dos primeiros minerais a se cristalizar em regiões térmicas próximas a heulandita (Figura 14h, 15b).

Devido ao sobrecrecimento de natrolita em cristais de mesolita, interpreta-se que a primeira se cristalizou posteriormente à segunda (Figura 14d).

A calcita encontra-se preenchendo vesículas de cristais de heudalita, e foi interpretada como um dos últimos minerais a se cristalizar (Figura 15f, 16f).

A apofilita ocorre preenchendo cavidades e bordas nos agregados de calcedônia (Figura 14g, 16c e 16e), o que indica que foi cristalizada posteriormente, sendo também um dos últimos minerais a serem cristalizados.

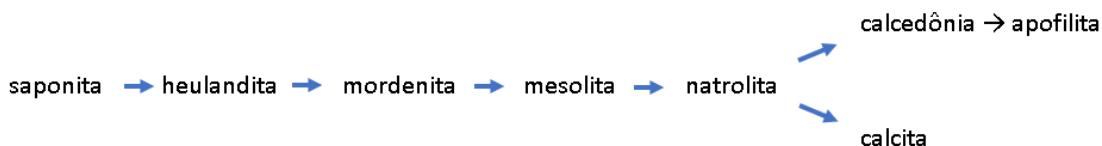


Figura 20: Esquema da sequência interpretada de cristalização de minerais secundários no basalto vesicular de Araraquara.

Os teores de elementos menores (Fe, Sr, Ba) em zeólitas diminuem ao longo da sequência de cristalização (Figura 19), sugerindo que os fluidos hidrotermais fiquem mais simples quimicamente com a diminuição de temperatura, dada a precipitação progressiva controlada pela solubilidade dos cátions em solução. Entretanto, os teores de elementos menores também variam em parte devido a estrutura do mineral. A sequência de cristalização foi interpretada levando em consideração a química mineral e a petrografia das imagens MEV (Figura 20).

6.3 Difração de Raio-X (DRX)

A composição mineralógica quantitativa da Amostra 1 (Basalto amigdaloidal natural) foi calculada com dados de DRX pelo método de Rietveld, resultando em composição com 30% de minerais primários do basalto (labradorita 8,7%, augita 21,3%) e 70% de zeólicas (heulandita-Ca 23,8%, natrolita 13,3%, stellerita 3,5%, mesolita 24,5%, stilbita-Na 4,8%) (Figura 21). O modelamento foi feito a partir de refinamento de parâmetros de cela, de orientação preferencial, do deslocamento da amostra e de fatores de escala.

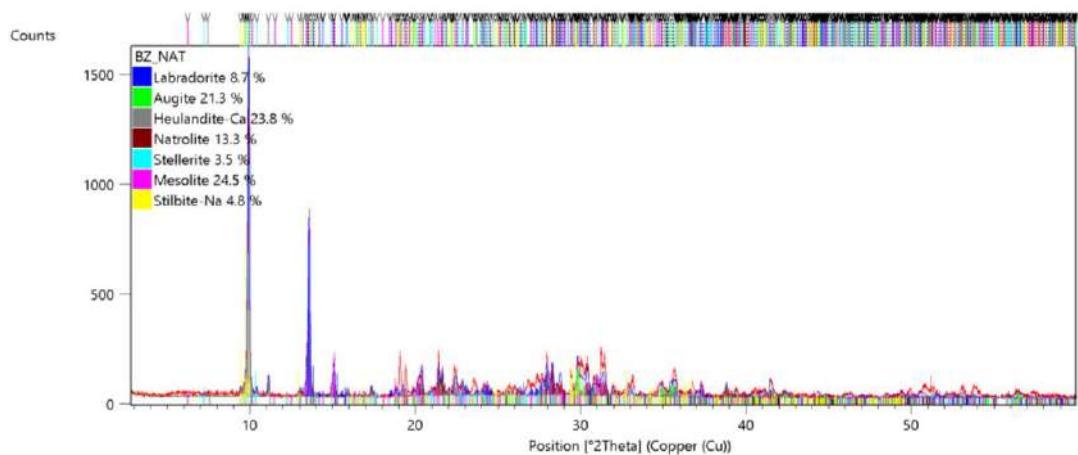


Figura 21. Análise mineralógica quantitativa da Amostra 1 realizada com dados de DRX pelo método de Rietveld.

A amostra 2 (Zeólita cubana natural) foi analisada para comparação, e é composta por clinoptilolita (79%) e mordenita (21%), conforme análise semi-quantitativa de dados difratométricos (RIR, *reference intensity ratio*) (Figura 22).

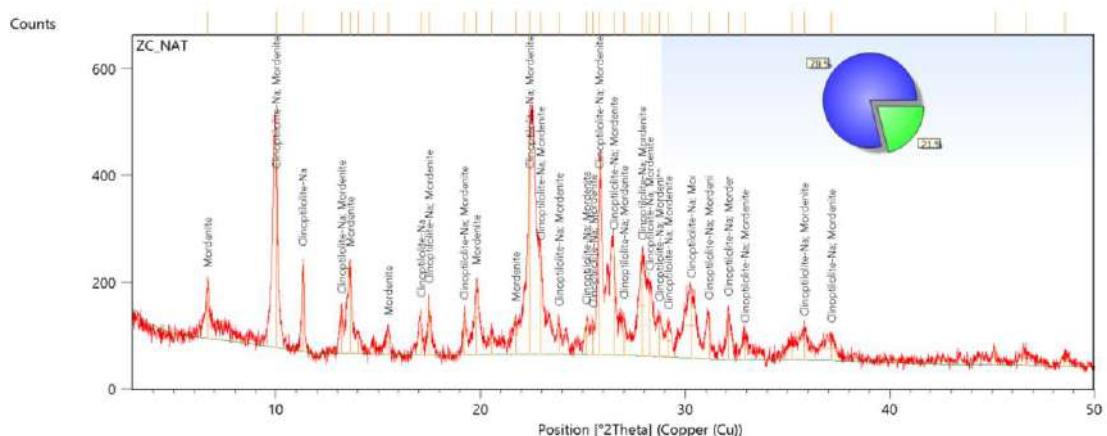


Figura 22. Análise mineralógica semi-quantitativa da Amostra 2 realizada a partir de dados difratométricos (RIR, *reference intensity ratio*).

Os dados de DRX da Amostra 3 (Basalto amigdaloidal tratado com HDTMA-Br) não implicaram em alteração da composição mineralógica original (Figura 23). A amostra 4 (Zeólita cubana tratada com HDTMA-Br), seguindo os mesmos procedimentos usados para a Amostra 3, também não apresentou mudanças em sua composição mineralógica (Figura 24).

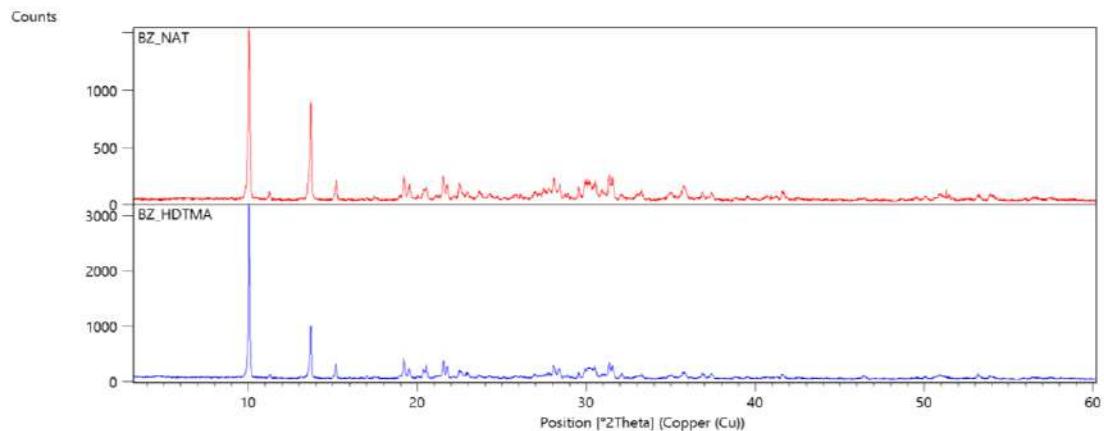


Figura 23. Análises DRX da Amostra 1 (vermelho) e da amostra 3 (azul). Não foi verificado nenhuma alteração estrutural na amostra basalto zeolítico devido ao tratamento com HDTMA-Br.

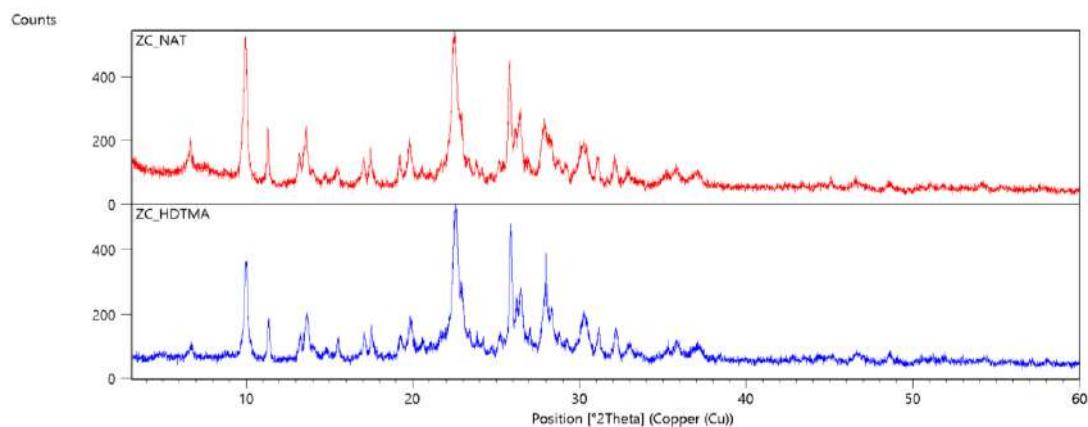


Figura 24. Análises DRX da Amostra 2 (vermelho) e da Amostra 4 (azul). Não foi verificado nenhuma alteração estrutural na amostra de zeólita cubana devido ao tratamento com HDTMA-Br.

7. CONCLUSÕES

Apesar de não terem sido realizados os ensaios de adsorção previstos no projeto original, em função da pandemia de COVID-19, é possível avaliar de modo qualitativo a capacidade do basalto zeolítico considerando as proporções das zeólitas presentes no concentrado e conhecendo-se o desempenho destas espécies de zeólitas na adsorção de nitratos, quando modificadas por HDTMA-Br.

A amostra de basalto zeolítico é composta por 30% de minerais primários do basalto (labradorita 8,7%, augita 21,3%) e 70% de zeólitas (heulandita-Ca 23,8%, natrolita 13,3%, stellerite 3,5%, mesolita 24,5%, stilbita-Na 4,8%), enquanto que a

zeólita cubana é composta por 100% de zeólitas (clinoptilolita 79% e mordenita 21%). Dessa forma, espera-se que a amostra do basalto zeolítico fosse capaz de adsorver no mínimo cerca de 30% íons nitrato em comparação à zeólita cubana. Deve-se ressaltar que a vantagem do basalto zeolítico é que ele representa um rejeito na mineração de basaltos para agregados, e, portanto, poderia ser reaproveitado.

O basalto zeolítico de Araraquara é composto principalmente pelas zeólitas heudialita e natrolita, e representa um material potencial para adsorção de nitrato em áreas contaminadas. A heudialita é do mesmo grupo estrutural que a clinoptinolita, zeólita mais abundante nas amostras de zeólita cubana. A natrolita é um mineral reativo que apesar de não ter estudos específicos sobre a adsorção de íons em sua estrutura se apresenta como um mineral em potencial para mitigação de contaminações ambientais. Os intervalos de razão Si/Al observados nas zeólitas de Araraquara são baixos a moderados, indicando comportamento hidrofílico, o que favorece a sua capacidade adsorptiva.

O conjunto de dados de DRX e microssonda eletrônica tratados nesta monografia não refletem a diversidade mineralógica anteriormente descrita nos basaltos vesiculares de Araquara (Vieira, 2018). Os minerais gismondina, chabazita, laumontita e analcima antes caracterizados nas amostras de basalto zeolítico não foram identificados nas amostras analisadas no presente trabalho.

O tratamento das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana com o surfactante HDTMA-Br não gerou alterações significativas na estrutura química desses minerais. A identificação inequívoca de zeólitas por DRX não é trivial, dada a similaridade estrutural entre as espécies minerais.

A sequência de cristalização indicada (Figura 20) não está presente em todas as cavidades, indicando que não houve percolação homogênea de fluidos pela rocha vulcânica em todas as etapas de cristalização de minerais secundários. A temperatura máxima de cristalização das zeólitas pode ser interpretado em 200°C (Weisenberger e Selbakk, 2009; Spürgin *et al.*, 2019).

Os estudos experimentais futuros de aplicação do basalto zeolítico no tratamento de águas contaminadas deverão considerar a mobilização de cátions trocáveis contidos nos minerais do basalto zeolítico, especialmente em relação aos cátions mais solúveis: Na (natrolita, mesolita, stilbita), Ca (heulandita, stellerita, mesolita, calcita) e K (apofilita). Além disso, deverá ser considerada nas etapas

futuras de análise mineralógica a possibilidade de se utilizar padrão interno para o ajuste preciso da posição dos picos de difração, pois pequenos deslocamentos de picos causados por variações na altura da amostra em relação ao círculo focal do difratômetro são suficientes para tornar ambígua a interpretação dos difratogramas, por exemplo na distinção entre heulandita e stellerita.

8 REFERÊNCIAS

- Alberti, A. (1972). On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 18(2), 129-146.
- Armbruster, T. (2001). Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 135, pp. 13-27). Elsevier.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*: CRC press.
- Badalians Gholikandi, G., Baneshi, M. M., Dehghanifard, E., Salehi, S., & Yari, A. R. (2010). Natural zeolites application as sustainable adsorbent for heavy metals removal from drinking water. *Iranian Journal of toxicology*, 3(3), 302-310.
- Barczyk, K., Mozgawa, W., & Król, M. (2014). Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 876-882.
- Bezerra, A. D. A., da Rocha, J. C., Nogueira, E. R., Araújo, F. G. D. M., Farias, M. K., Brandão, M. G. A., & Pantoja, L. D. M. (2017). Teor de nitrato em águas subterrâneas da região metropolitana de Fortaleza, Ceará: um Alerta. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde*, 38(2), 129-136.
- Bezerra, F. D. O., Nunes, R. C., Gomes, A. S., Oliveira, M. G., & Ito, E. N. (2013). Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. *Polímeros*, 23(2), 223-228.
- Bleicher, L., & Sasaki, J. M. (2000). INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X em CRISTAIS. Universidade Federal do Ceará, 1-20.
- Bowman, R. S., Li, Z., Roy, S. J., Burt, T., Johnson, T. L., & Johnson, R. L. (1999). Surface-altered zeolites as permeable barriers for in situ treatment of contaminated groundwater (No. DE-AR21-95MC32108-02). Federal Energy Technology Center, Morgantown, WV (US); Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, PA (US).
- BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017. Diário Oficial da União: Ministério da Saúde, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, Seção 1, Suplemento, n. 190, ANEXO 7 DO ANEXO XX e p. 360, 2017.
- Biguelini, C. P., & Gumi, M. P. (2012). Saúde ambiental: índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. *Revista faz ciência*, 14(20), 153.
- Brookins, D.G. (1998) EH - pH diagrams for geochemistry. Berlin, Springer. 176.
- CETESB (2016). Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem, Apêndice E, 30-33.
- Cesarino, A. (2002). Seleção de materiais para remediação de aquíferos contaminados por nitrato através de barreiras reativas (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

- Chen, Y. L., Chen, S., Frank, C., & Israelachvili, J. (1992). Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 153(1), 244-265.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. (2007). Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdiPUCRS.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.
- Fernandes, L. A., & Coimbra, A. M. (2017). Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista brasileira de Geociências*, 30(4), 717-728.
- Fernandes, A. J., Maldaner, C. H., Sobrinho, J. M. A., Pressinotti, M. M. N., & Wahnfried, I. (2010). Estratigrafia dos derrames de basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto-SP) baseada na geologia física, petrografia e geoquímica. *Geologia USP. Série Científica*, 10(2), 73-99.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P., & Kassoli-Fournarakis, A. (1996). The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 11(2-4), 199-209.
- Fungaro, D. A., & Borrely, S. I. (2012). Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, 58(345), 77-83.
- Fungaro, D. A., & Magdalena, C. P. (2014). Counterion effects on the adsorption of acid orange 8 from aqueous solution onto HDTMA-modified nanozeolite from fly ash. *Environment and Ecology Research*.
- Galaviz-Villa, I., Landeros-Sánchez, C., del Refugio Castañeda-Chávez, M., Martínez-Dávila, J. P., Pérez-Vázquez, A., Nikolskii-Gavrilov, I., & Lango-Reynoso, F. (2010). Agricultural contamination of subterranean water with nitrates and nitrites: an environmental and public health problem. *Journal of Agricultural Science*, 2(2), 17.
- Garcia, G., Cardoso, A. A., & Santos, O. A. M. D. (2013). Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. *Química Nova*, 36(9), 1468-1476.
- Gražulis S, Chateigner D, Downs RT, Yokochi AFT, Quirós M, Lutterotti L, Manakova E, Butkus J, Moeck P, Le Bail A (2009) Crystallography
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., ... & Ellis, A. V. (2010). Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 616-621.
- Haggerty, G. M., & Bowman, R. S. (1994). Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology*, 28(3), 452-458.
- K. Momma & F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- Kahn, H. (2009). Técnicas de Caracterização de Materiais. São Paulo: Escola PolitécnicaUSP. Acesso em 01 de abril de 2020, <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>.
- Kabwadza-Corner, P., Munthali, M. W., Johan, E., & Matsue, N. (2014). Comparative study of copper adsorptivity and selectivity toward zeolites. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5(07), 395.

- Li, Z., Beachner, R., McManama, Z., & Hanlie, H. (2007). Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 291-297.
- Luz, A. B. D., 1994, Zeólitas: propriedades e usos industriais. Centro de Tecnologia Mineral: Série Tecnológica Mineral
- Macedo-Miranda, M. G., & Olguin, M. T. (2007). Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 59(1-2), 131-142.
- Martins, L., & Cardoso, D. (2006). Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, 29(2), 358-364.
- Milani, E. J. (2007). The Paraná Basin: a multi-cycle sedimentary and magmatic intracratonic province of W Gondwana. In *Problems in Western Gondwana Geology, I workshop*, Gramado, Brazil, extended abstracts (Vol. 1, pp. 99-107).
- USGS (2010). Mineral Commodities Summary 2010. Reston, VA.
- Misaelides, P., Nikashina, V. A., Godelitsas, A., Gembitskii, P. A., & Kats, E. M. (1998). Sorption of As (V)-anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 227(1-2), 183-186.
- Misaelides, P. "Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review." *Microporous and Mesoporous Materials* 144.1-3 (2011): 15-18.
- Nitrato nas águas subterrâneas: Desafios frente ao panorama atual (2019 Open Database – an open-access collection of crystal structures. *J Appl Crystallogr* 42:726-729
- Orozco, G., & Rizo, R. (1998). Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta geológica hispánica*, 33(1), 335-339.
- Pastén-Zapata, E., Ledesma-Ruiz, R., Harter, T., Ramírez, A. I., & Mahlknecht, J. (2014). Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. *Science of the Total Environment*, 470, 855-864.
- Paul, E. (Ed.). (2014). *Soil microbiology, ecology and biochemistry*. Academic press.
- Princz, P., Olah, J., Smith, S. E., Hatfield, K., & Litrico, M. E. (2005). Wastewater treatment using modified natural zeolites. In *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice* (pp. 267-282). Springer, Dordrecht.
- Ranck, J. Michael, et al. "BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite." *Journal of Environmental Engineering* 131.3 (2005): 434-442.
- Rossetti, L., Lima, E. F., Waichel, B. L., Hole, M. J., Simões, M. S., & Scherer, C. M. (2018). Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355, 98-114.
- Santos, R. C. (2018). Avaliação da potabilidade das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru provenientes de poços de soluções alternativas coletivas do município de Tupã-SP (Master's thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná).
- Schipper, L. A., & Vojvodić-Vuković, M. (2001). Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. *Water research*, 35(14), 3473-3477.
- Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., & Mangold-Callarec, C. (2010). Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3), 395-400.

- Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., & Mangold-Callarec, C. (2011). Nitrate sorption from water on a Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed column experiments. *Microporous and mesoporous materials*, 142(2-3), 549-556.
- Schulze-Makuch, D., Bowman, R. S., Pillai, S. D., & Guan, H. (2003). Field Evaluation of the Effectiveness of Surfactant Modified Zeolite and Iron-Oxide-Coated Sand for Removing Viruses and Bacteria from Ground Water. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 23(4), 68-74.
- Shrimali, M., & Singh, K. P. (2001). New methods of nitrate removal from water. *Environmental pollution*, 112(3), 351-359.
- Shin, W. J., Ryu, J. S., Lee, K. S., & Park, Y. (2015). Identification of anthropogenic contaminant sources in urbanized streams using multiple isotopes. *Environmental earth sciences*, 73(12), 8311-8324.
- Stahl, Kenny; Thomasson, Ronnie. The dehydration and rehydration processes in the natural zeolite mesolite studied by conventional and synchrotron X-ray powder diffraction Zeolites, 1994, 14, 12-17.
- Stoll, G. C. (2013). Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água.
- Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. 2001. Utilização de modelos físico químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24 (3): 324-330.
- Suhogusoff, A. V., Hirata, R., Aravena, R., Robertson, W. D., Ferrari, L. C. K., Stimson, J., & Blowes, D. W. (2019). Dynamics of nitrate degradation along an alternative latrine improved by a sawdust permeable reactive barrier (PRB) installed in an irregular settlement in the municipality of São Paulo (Brazil). *Ecological Engineering*, 138, 310-322.
- Sullivan, E. J., Hunter, D. B., & Bowman, R. S. (1998). Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite. *Environmental science & technology*, 32(13), 1948-1955.
- Swalen, J. D., Allara, D. L., Andrade, J. D., Chandross, E. A., Garoff, S., Israelachvili, J., ... & Pease, R. (1987). Molecular monolayers and films. A panel report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy. *Langmuir*, 3(6), 932-950.
- Taylor, W. H., Meek, C. A., & Jackson, W. W. (1933). The structures of the fibrous zeolites. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 84(1-6), 373-398.
- Thiruvenkatachari, R., Vigneswaran, S., & Naidu, R. (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 14(2), 145-156.
- Torabian, Ali, et al. "Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant-modified natural zeolite: the effect of surfactant." *CLEAN—Soil, Air, Water* 38.1 (2010): 77-83.
- USEPA, Evaluation of Groundwater Extraction Remedies, vols. 1 and 2, EPA Office of Emergency and Remedial Responses, Washington, DC, 1989.
- V. Badillo-Almaraz, P. Trocellier and I. Davila-Rangel Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 210 (2003), p. 424
- Varnier, C. (2019). Nitrato nas águas subterrâneas: Desafios frente ao panorama atual. Conselho Estadual de Recursos Hídricos Câmara Técnica de Águas Subterrâneas.

- Varnier, C., & Hirata, R. (2000). Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do Tietê-São Paulo, Brasil. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 1-4.
- Vieira, I. S. (2018). Estudo comparativo da adsorção de Pb por concentrados de zeólitas e por basaltos zeolíticos. Monografia. São Paulo: Instituto de Geociências (USP).
- Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature*, 453(7192), 207-211.
- Warchał, J., Misaelides, P., Petrus, R., & Zamboulis, D. (2006). Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1410-1416.
- Wei, Y. X., Ye, Z. F., Wang, Y. L., Ma, M. G., & Li, Y. F. (2011). Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent ammonium exchange of modified zeolite and biological regeneration in a sequencing batch reactor process. *Environmental technology*, 32(12), 1337-1343.
- Edition, F. (2011). Guidelines for drinking-water quality. WHO chronicle, 38(4), 104-8.
- Weisenberger, T., & Selbekk, R. S. (2009). Multi-stage zeolite facies mineralization in the Hvalfjörður area, Iceland. *International Journal of Earth Sciences*, 98(5), 985-999.
- Wingenfelder, U., Furrer, G., & Schulin, R. (2006). Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 95(1-3), 265-271.
- World Health Organization. (2015). Progress on sanitation and drinking water—2015 update and MDG assessment.
- Wu, L. F. (2013). Uso de zeólitas na remoção de amônio de efluentes da indústria de reciclagem de alumínio [Dissertação de Mestrado]: Diadema, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo.
- Xi, Y. (2006). Synthesis, characterisation and application of organoclays (Doctoral dissertation, Queensland University of Technology).
- Yusof, A. M., & Malek, N. A. N. N. (2009). Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 1019-1024.
- Zhan, Y., Lin, J., & Zhu, Z. (2011). Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1972-1978.

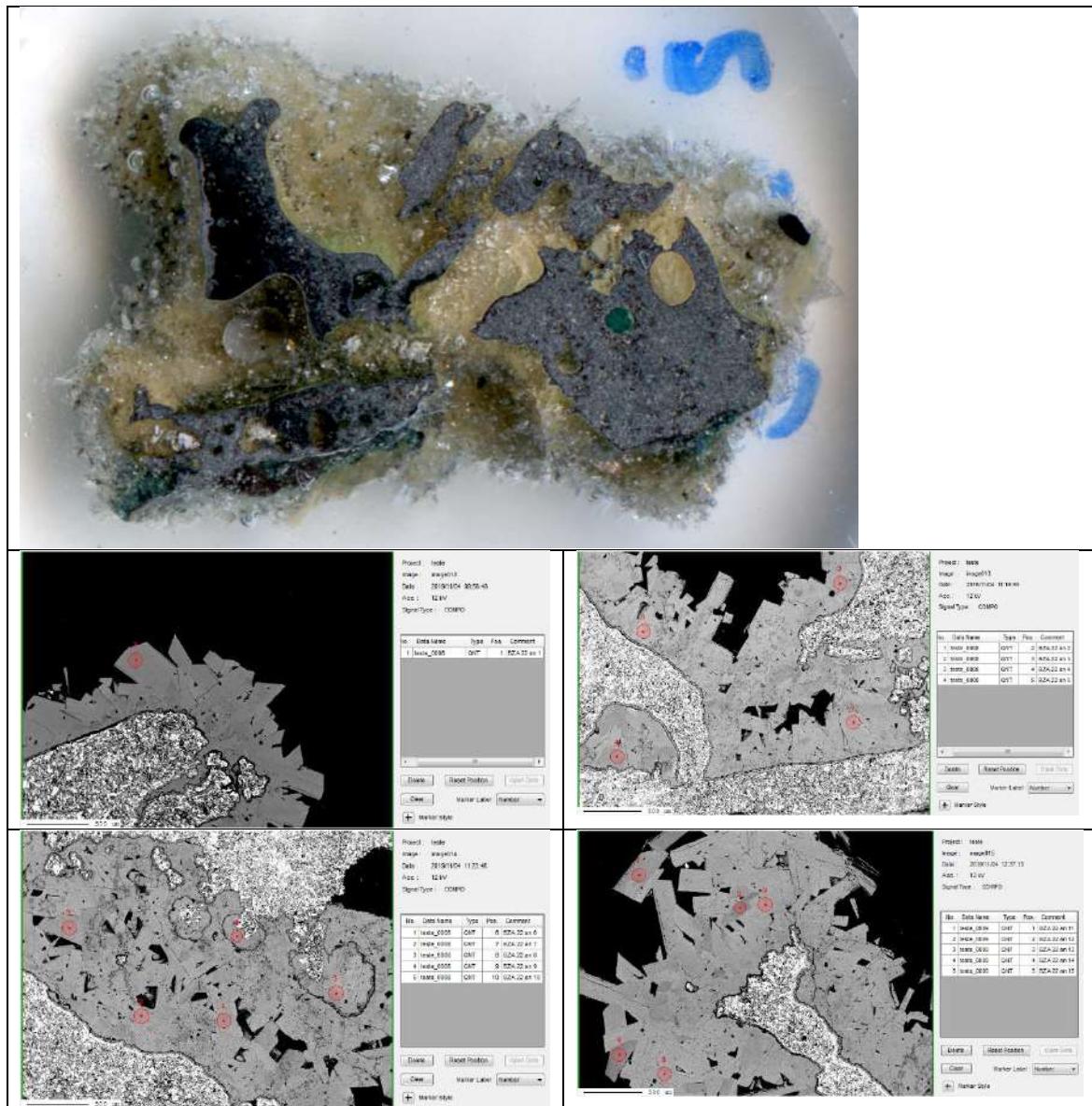
Anexo I

Dados de microssonda eletrônica:

- Proporção catiônica calculada para 36 átomos de oxigênio
- Proporção de água fixa em 12 moléculas por fórmula unitária

BZA22

Cavidade monominerálica preenchida por heulandita Ca; as variações tons de cinza na imagem de BSE resultam de variações compostionais



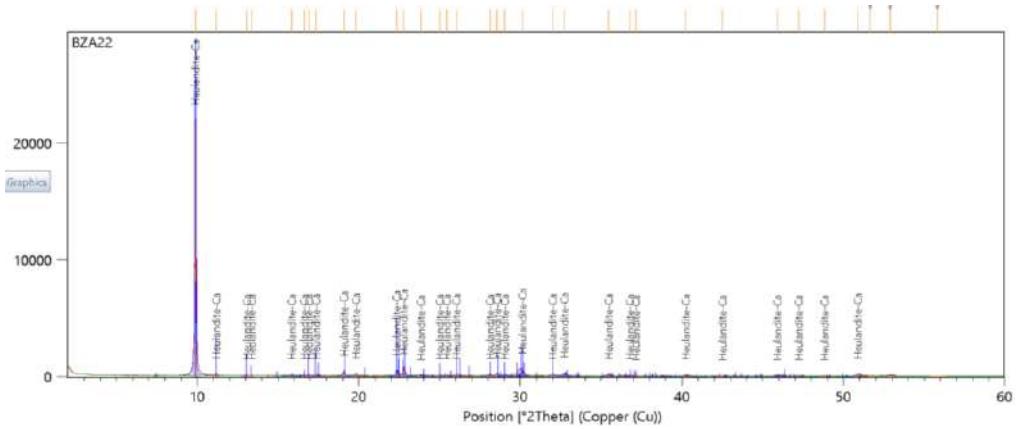
	BZA22an1	BZA22an2	BZA22an3	BZA22an4	BZA22an5	BZA22an6	BZA22an7
SiO ₂	50.75	51.73	53.68	56.35	55.1	53.96	53.97
Al ₂ O ₃	13.32	13.53	12.7	12.58	11.25	13.05	13.02
FeO	0	0	0.0274	0.0726	0.1885	0	0.0557
MnO	0.0022	0.0183	0.0011	0.0346	0.016	0.0622	0.0293
MgO	0.0182	0.0251	0.0279	0.0347	0.0578	0.0145	0.0298
CaO	6.12	6.22	5.51	5.43	4.64	5.79	5.5
SrO	0.4649	0.4484	0.2364	0.1918	0.1457	0.2296	0.2029
Na ₂ O	1.37	1.2463	1.35	1.57	1.63	1.45	1.66
K ₂ O	0.2851	0.334	0.3419	0.3393	0.3861	0.2946	0.3349
BaO	0.0667	0.0918	0.0423	0.0184	0.0072	0.0505	0.0327
F	0	0	0	0.0242	0.0471	0	0
Cl	0	0.0149	0	0.02	0	0.0299	0
Total:	72.39	73.67	73.92	76.67	73.47	74.93	74.83
H ₂ O							
calc	13.34	13.57	13.74	14.26	13.71	13.89	13.88
Total	85.73	87.24	87.66	90.93	87.18	88.82	88.71

Cátions							
Si	13.692	13.714	14.059	14.216	14.463	13.977	13.986
Al	4.235	4.227	3.920	3.740	3.480	3.984	3.976
Fe	0.000	0.000	0.006	0.015	0.041	0.000	0.012
Mn	0.001	0.004	0.000	0.007	0.004	0.014	0.006
Mg	0.007	0.010	0.011	0.013	0.023	0.006	0.012
Ca	1.769	1.767	1.546	1.468	1.305	1.607	1.527
Sr	0.073	0.069	0.036	0.028	0.022	0.034	0.030
Na	0.717	0.641	0.685	0.768	0.829	0.728	0.834
K	0.098	0.113	0.114	0.109	0.129	0.097	0.111
Ba	0.007	0.010	0.004	0.002	0.001	0.005	0.003
F	0.000	0.000	0.000	0.019	0.039	0.000	0.000
Cl	0.000	0.007	0.000	0.009	0.000	0.013	0.000
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
O	36	36	36	36	36	36	36
Si+Al	17.927	17.941	17.979	17.956	17.943	17.961	17.962
outros	2.599	2.614	2.402	2.41	2.354	2.536	2.535
	heul Ca						

	BZA22an8	BZA22an9	BZA22an10	BZA22an11	BZA22an12	BZA22an13	BZA22an14	BZA22an15
SiO ₂	51.93	56.65	55.47	49.21	53.78	53.42	49.67	53.87
Al ₂ O ₃	13.42	13.05	12.54	13.77	12.93	12.38	13.24	12.79
FeO	0	0.1335	0.0535	0.0729	0.0269	0.0057	0.0014	0.0079
MnO	0.0778	0	0	0	0	0.0207	0	0.0309
MgO	0.0447	0.0249	0.0208	0.0399	0.0422	0.0007	0.0354	0.0118
CaO	5.72	5.63	5.18	5.78	5.25	5.51	5.45	5.67
SrO	0.3604	0.1604	0.1255	0.5044	0.2064	0.1825	0.3996	0.1773
Na ₂ O	1.43	1.49	1.76	1.53	1.43	1.43	1.39	1.54
K ₂ O	0.2698	0.4015	0.371	0.395	0.2875	0.3114	0.3838	0.2955
BaO	0.0602	0.0444	0.0201	0.1372	0.0268	0.05	0.0564	0.0762
F	0	0	0	0.0166	0.0672	0.0012	0	0.0058
Cl	0	0.0449	0	0	0	0.0199	0	0
Total:	73.32	77.63	75.54	71.46	74.05	73.35	70.63	74.48

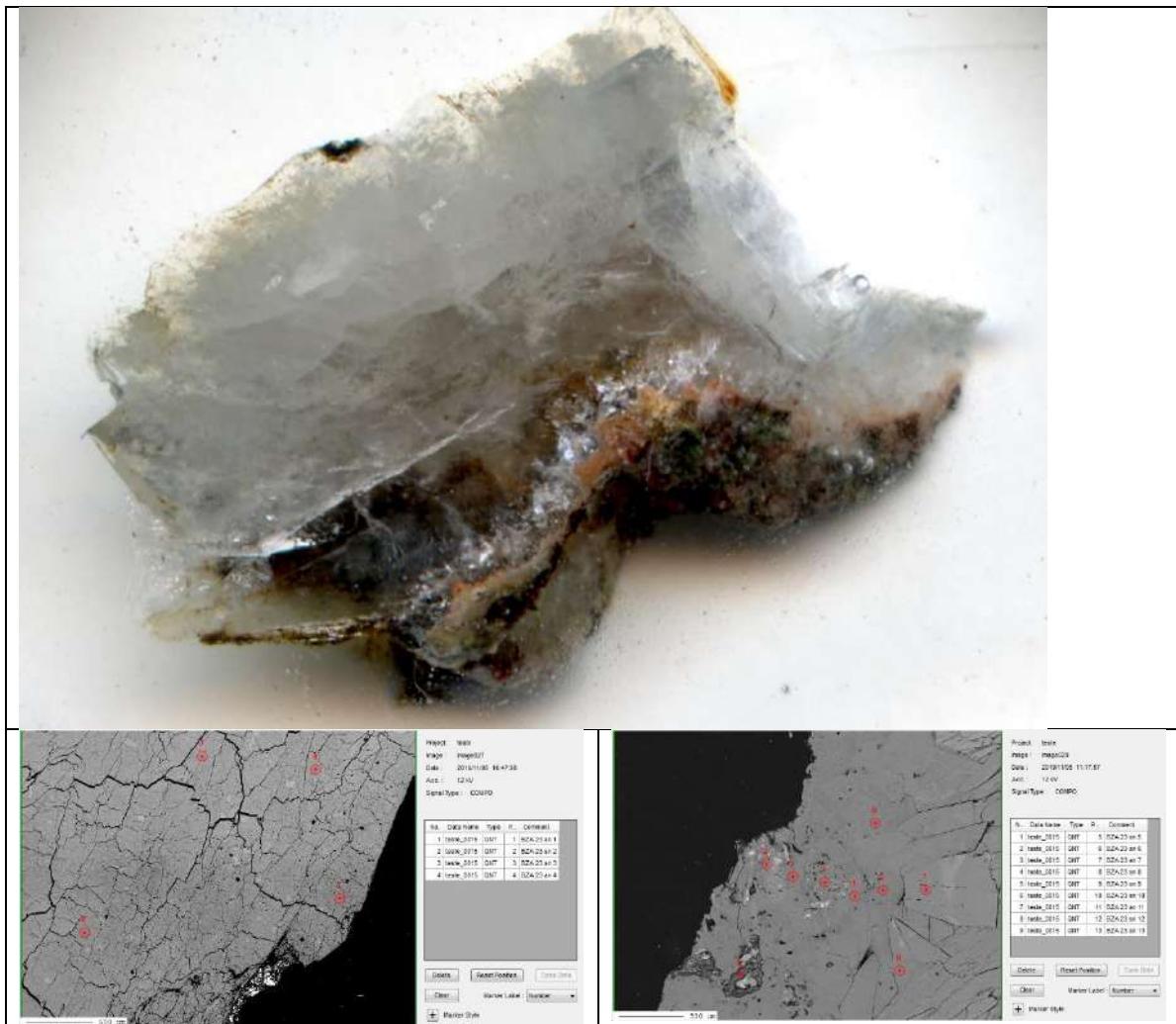
H ₂ O								
calc	13.56	14.43	14.07	13.11	13.77	13.63	13.04	13.82
Total	86.88	92.06	89.61	84.57	87.82	86.98	83.67	88.30

Cátions								
Si	13.783	14.131	14.187	13.510	14.058	14.105	13.704	14.025
Al	4.198	3.836	3.780	4.455	3.983	3.852	4.305	3.924
Fe	0.000	0.028	0.011	0.017	0.006	0.001	0.000	0.002
Mn	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.007
Mg	0.018	0.009	0.008	0.016	0.016	0.000	0.015	0.005
Ca	1.626	1.505	1.419	1.700	1.470	1.559	1.611	1.581
Sr	0.055	0.023	0.019	0.080	0.031	0.028	0.064	0.027
Na	0.736	0.721	0.873	0.814	0.725	0.732	0.743	0.777
K	0.091	0.128	0.121	0.138	0.096	0.105	0.135	0.098
Ba	0.006	0.004	0.002	0.015	0.003	0.005	0.006	0.008
F	0.000	0.000	0.000	0.014	0.056	0.001	0.000	0.005
Cl	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
O	36	36	36	36	36	36	36	36
Si+Al	17.981	17.967	17.967	17.965	18.041	17.957	18.009	17.949
outros	2.549	2.418	2.453	2.794	2.347	2.435	2.574	2.505
heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca



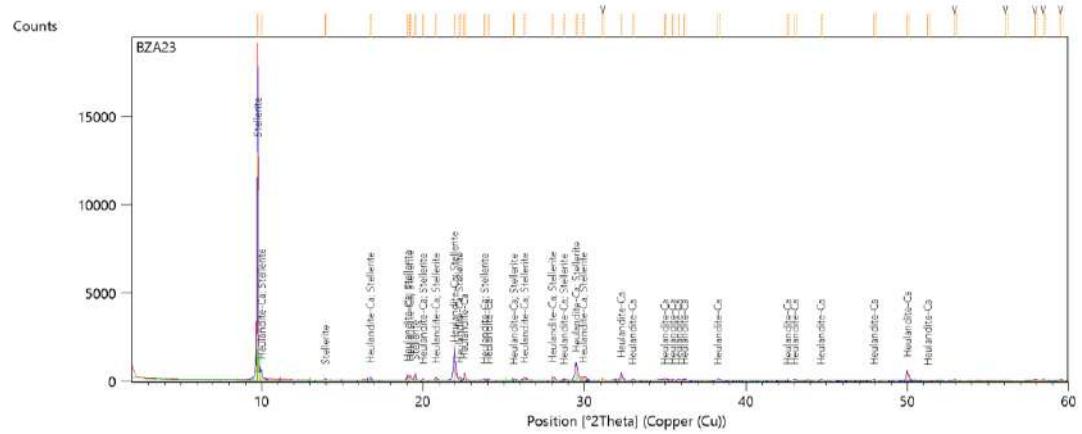
BZA23

Heulandita Ca em associação com stilbita.



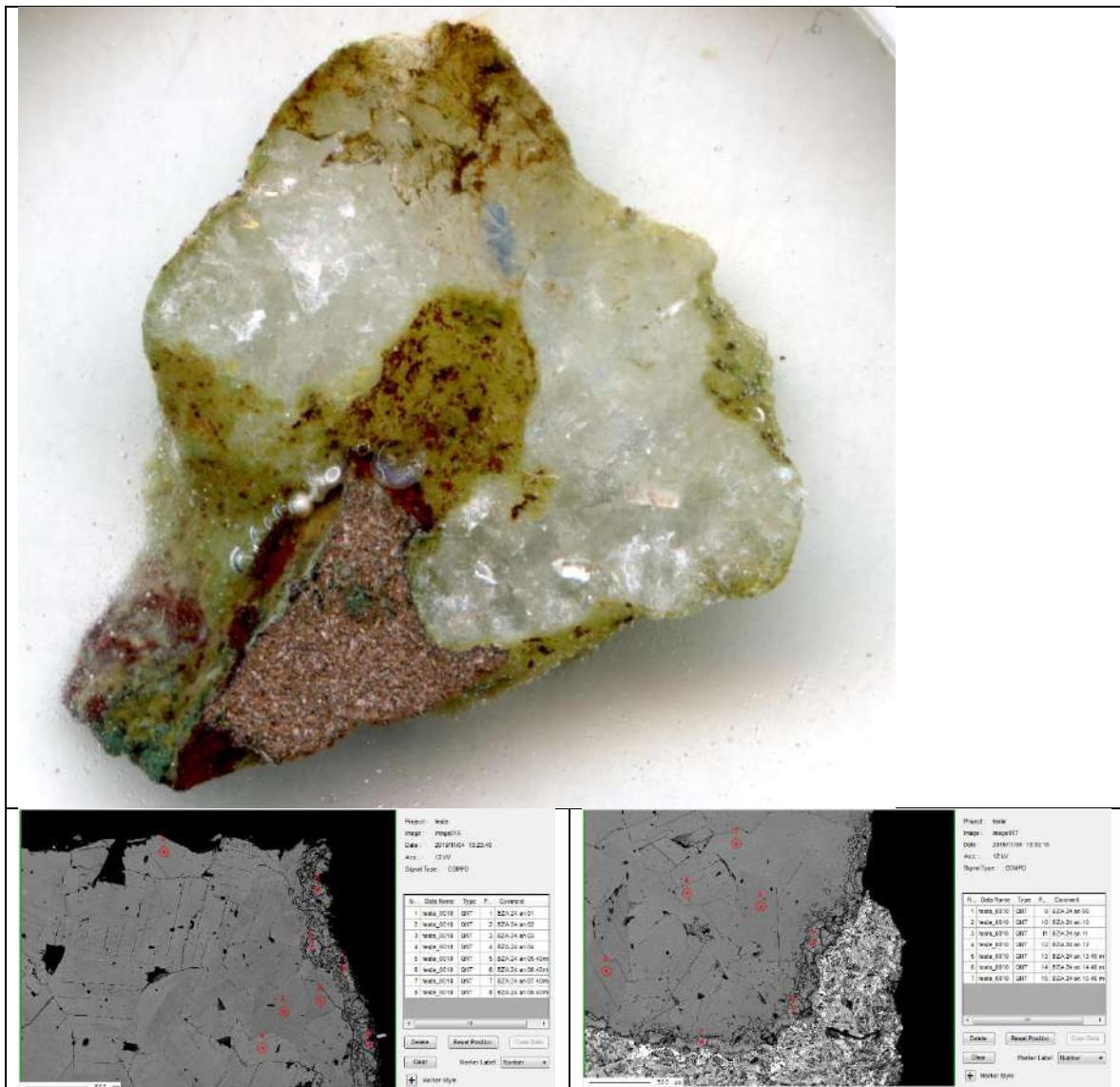
	BZA 23 an 1	BZA 23 an 2	BZA 23 an 3	BZA 23 an 4	BZA 23 an 5	BZA 23 an 6	BZA 23 an 7
SiO ₂	53.81	54.76	54.52	53.88	54.07	52.91	55.02
Al ₂ O ₃	16.83	16.64	16.97	16.83	15.86	16.03	15.75
FeO	0.0526	0.0427	0	0	0.2957	0.1751	0.0477
MnO	0	0	0	0	0.03	0.0366	0
MgO	0	0	0	0	0.079	0.1053	0.0072
CaO	7.95	7.74	7.7	7.58	5.97	6.25	6.28
SrO	0.0265	0.0181	0.0641	0.007	0.7306	0.831	0.9718
Na ₂ O	1.3094	1.45	1.52	1.59	1.46	1.48	1.53
K ₂ O	0.0944	0	0	0.0112	0.6931	0.4464	0.4863
BaO	0	0.0506	0	0	0.2475	0.1668	0.2782
F	0.0214	0	0	0	0	0	0.0219
Cl							
Total:	80.09	80.69	80.77	79.9	79.44	78.44	80.4
H ₂ O calc	14.72	14.86	14.87	14.71	14.53	14.34	14.70
Total	94.81	95.55	95.64	94.61	93.97	92.78	95.10
Cátions							
Si	13.156	13.257	13.190	13.179	13.393	13.278	13.466
Al	4.849	4.748	4.839	4.851	4.630	4.741	4.543
Fe	0.011	0.009	0.000	0.000	0.061	0.037	0.010
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.008	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.039	0.003
Ca	2.082	2.008	1.996	1.986	1.584	1.680	1.647
Sr	0.004	0.003	0.009	0.001	0.105	0.121	0.138
Na	0.621	0.681	0.713	0.754	0.701	0.720	0.726
K	0.029	0.000	0.000	0.003	0.219	0.143	0.152
Ba	0.000	0.005	0.000	0.000	0.024	0.016	0.027
F	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
átomos O	36	36	36	36	36	36	36
soma Si Al	18.006	18.005	18.029	18.030	18.022	18.019	18.009
outros cat.	2.747						
	heul Ca						

	BZA 23 an 8	BZA 23 an 9	BZA 23 an 10	BZA 23 an 11	BZA 23 an 12	BZA 23 an 13
SiO ₂	55.93	56.02	54.39	55.19	56.11	30.74
Al ₂ O ₃	15.42	15.63	16.1	16.17	16.41	10.78
FeO	0.143	0	0	0	0.0292	6.13
MnO	0	0.0099	0	0	0	0.0015
MgO	0.027	0.0121	0.0062	0	0	0.8673
CaO	6.17	6.29	6.41	6.52	6.53	2.53
SrO	0.665	0.6849	1.0928	0.8251	0.7575	0.1629
Na ₂ O	1.62	1.67	1.57	1.58	1.77	0.2524
K ₂ O	0.5334	0.4624	0.6396	0.5553	0.5147	1.0248
BaO	0.3579	0.3389	0.3771	0.2459	0.2126	0.0554
F	0.0608	0.0109	0.0339	0.0478	0.0311	0
Cl						
Total:	80.93	81.13	80.62	81.13	82.37	52.53
H ₂ O calc	14.82	14.88	14.67	14.83	15.07	14.83
Total	95.75	96.01	95.29	95.96	97.44	67.36
Cátions						
Si	13.584	13.548	13.340	13.394	13.398	7.458
Al	4.414	4.455	4.654	4.625	4.618	3.082
Fe	0.029	0.000	0.000	0.000	0.006	1.244
Mn	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.010	0.004	0.002	0.000	0.000	0.314
Ca	1.605	1.630	1.684	1.695	1.670	0.658
Sr	0.094	0.096	0.155	0.116	0.105	0.023
Na	0.763	0.783	0.747	0.743	0.819	0.119
K	0.165	0.143	0.200	0.172	0.157	0.317
Ba	0.034	0.032	0.036	0.023	0.020	0.005
F	0.047	0.008	0.026	0.037	0.023	0.000
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
soma cations	20.697	20.692	20.819	20.769	20.793	13.219
soma Si Al	17.997	18.002	17.994	18.019	18.016	10.540
	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	heul Ca	



BZA24

Camada inicial de filossilicato 14Å recoberta por heulandita-Ca

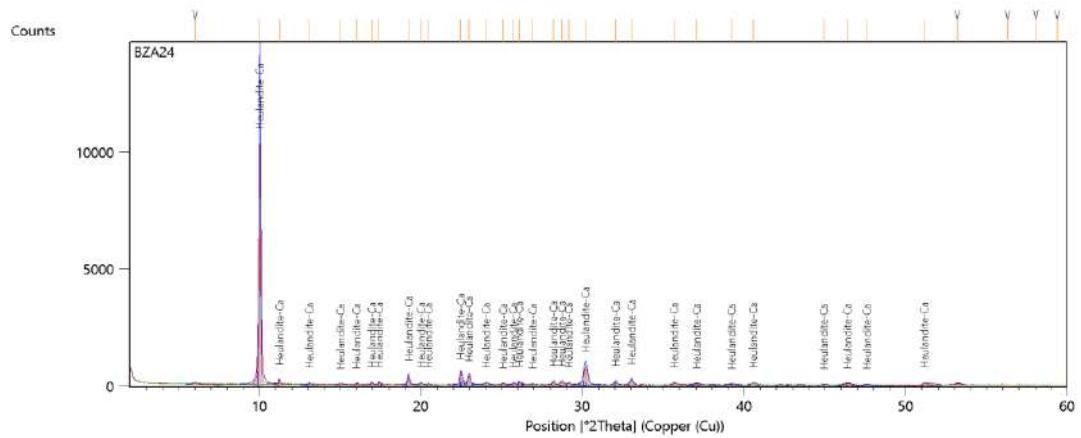


Element	BZA 24 an 01	BZA 24 an 02	BZA 24 an 03	BZA 24 an 04	BZA 24 an 09	BZA 24 an 10	BZA 24 an 11	BZA 24 an 12
SiO ₂	53.650	54.730	52.570	53.180	53.110	55.520	52.890	52.200
Al ₂ O ₃	15.090	15.350	15.830	16.660	15.240	15.350	16.810	16.660
FeO	0.030	0.046	0.000	0.009	0.000	0.001	0.018	0.000
MnO	0.000	0.012	0.010	0.001	0.000	0.013	0.000	0.000
MgO	0.027	0.025	0.008	0.000	0.000	0.040	0.000	0.000
CaO	6.370	6.430	6.670	6.910	6.560	6.430	6.890	6.990
SrO	0.474	0.449	0.756	0.620	0.460	0.464	0.739	0.716
Na ₂ O	1.580	1.530	1.590	1.590	1.550	1.440	1.580	1.500
K ₂ O	0.481	0.478	0.595	0.525	0.498	0.546	0.516	0.428
BaO	0.113	0.065	0.119	0.158	0.136	0.105	0.141	0.147
F	0.000	0.000	0.059	0.067	0.005	0.000	0.032	0.000
Cl	0.030	0.025	0.000	0.005	0.045	0.000	0.000	0.045
Total:	77.840	79.140	78.220	79.720	77.600	79.910	79.610	78.690
H ₂ O calc	14.293	14.555	14.253	14.534	14.221	14.712	14.511	14.343
Total	92.133	93.695	92.473	94.254	91.821	94.622	94.121	93.033
Cátions								
Si	13.507	13.530	13.271	13.166	13.438	13.579	13.114	13.095
Al	4.477	4.472	4.710	4.861	4.544	4.425	4.912	4.926
Fe	0.006	0.009	0.000	0.002	0.000	0.000	0.004	0.000
Mn	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Mg	0.010	0.009	0.003	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000
Ca	1.718	1.703	1.804	1.833	1.778	1.685	1.830	1.879
Sr	0.069	0.064	0.111	0.089	0.067	0.066	0.106	0.104
Na	0.771	0.733	0.778	0.763	0.760	0.683	0.760	0.730
K	0.154	0.151	0.192	0.166	0.161	0.170	0.163	0.137
Ba	0.011	0.006	0.012	0.015	0.014	0.010	0.014	0.014
F	0.000	0.000	0.047	0.053	0.004	0.000	0.025	0.000
Cl	0.013	0.010	0.000	0.002	0.019	0.000	0.000	0.019
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000
soma cations	20.724	20.681	20.882	20.895	20.762	20.635	20.903	20.885
soma Si								
Al	17.984	18.002	17.981	18.027	17.982	18.004	18.027	18.021
soma Ca								
Na K	2.734	2.667	2.899	2.866	2.780	2.628	2.873	2.864

Element	BZA 24 an 05 40micras	BZA 24 an 06 40micras	BZA 24 an 07 40micras	BZA 24 an 08 40micras	BZA 24 an 13 40 micras	BZA 24 an 14 40 micras	BZA 24 an 15 40 micras
SiO ₂	38.85	37.72	34.01	34.78	38.13	37.16	39.78
Al ₂ O ₃	9.83	9.12	8.28	9.02	9.48	10.15	9.49
FeO	13.24	12.12	10.92	11.15	12.07	11.65	13.29
MnO	0	0.008	0	0	0.0353	0.0141	0.0074
MgO	13.46	12.56	12.55	12.21	14.77	12.33	10.81
CaO	3.21	3.89	5.02	5.36	3.97	2.87	3.06
SrO	0	0	0.0344	0	0	0.0133	0.0688
Na ₂ O	0.4582	0.2748	0.5364	0.6983	0.1026	0.0262	0.1467
K ₂ O	0.2985	0.3596	0.3449	0.0679	0.0733	0.1954	1.1919
BaO	0	0.0042	0	0	0	0	0.0307
F	0	0.0827	0.0535	0.016	0	0	0.087
Cl	0.0587	0.044	0.0878	0	0.0391	0.0881	0.0731
Total:	79.4	76.19	71.84	73.3	78.68	74.49	78.03
H ₂ O calc	21.30	20.43	19.05	19.54	21.18	20.21	20.87
Total	100.70	96.62	90.89	92.84	99.86	94.70	98.90

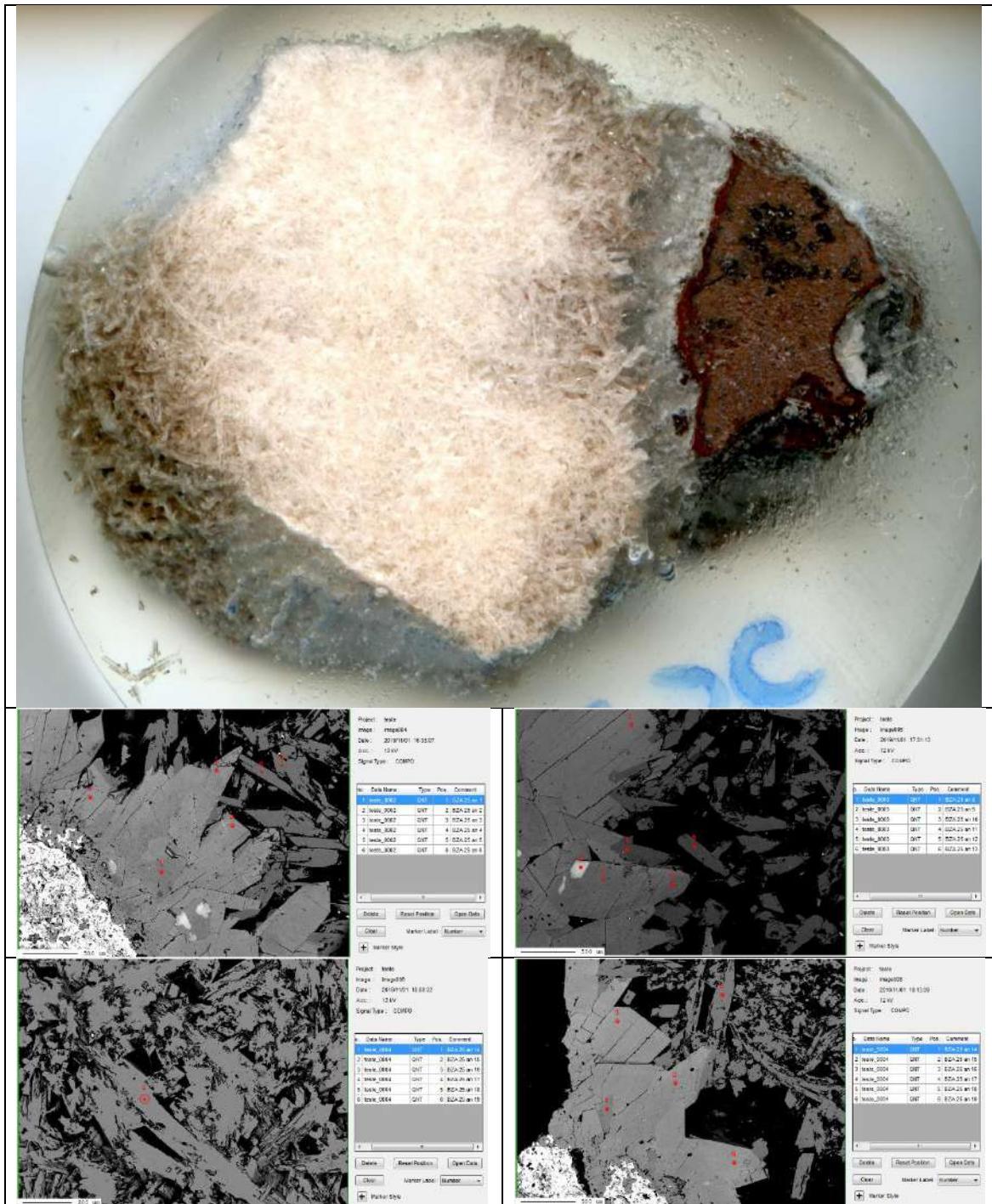
Cátions	oxigênio =		22	H ₂ O=			
Si	6.563	6.643	6.424	6.405	6.476	6.617	6.858
Al	1.957	1.893	1.843	1.958	1.898	2.130	1.928
Fe	1.870	1.785	1.725	1.717	1.714	1.735	1.916
Mn	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005	0.002	0.001
Mg	3.390	3.298	3.534	3.352	3.740	3.273	2.778
Ca	0.581	0.734	1.016	1.057	0.722	0.547	0.565
Sr	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.001	0.007
Na	0.150	0.094	0.196	0.249	0.034	0.009	0.049
K	0.064	0.081	0.083	0.016	0.016	0.044	0.262
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
F	0.000	0.046	0.032	0.009	0.000	0.000	0.047
Cl	0.017	0.013	0.028	0.000	0.011	0.027	0.021
H ₂ O	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000

soma cations	14.575	14.528	14.824	14.754	14.605	14.358	14.367
soma Si Al	8.519	8.535	8.267	8.362	8.374	8.746	8.787
soma Si Al Fe Mg	13.779	13.619	13.525	13.431	13.833	13.756	13.482



BZA25

Cristalização de natrolita sobre a heulandita



	BZA 25 an 1	BZA 25 an 2	BZA 25 an 3	BZA 25 an 4	BZA 25 an 8	BZA 25 an 10	BZA 25 an 13	BZA 25 an 15
SiO ₂	58.03	53.92	56.02	57.71	57.02	55.05	57.45	55.03
Al ₂ O ₃	15.78	17.68	16.61	16.5	17.22	17.4	16.8	17.42
FeO	0.0038	0	0.0119	0.0147	0	0	0.0031	0.085
MnO	0	0.0029	0	0.0174	0.0269	0.0188	0.0015	0.038
MgO	0.0361	0	0	0	0	0.0025	0.0064	0
CaO	6.45	7.69	6.65	6.53	6.57	6.98	6.52	6.98
SrO	0.495	0.7476	1.0504	0.6789	1.0945	0.9963	0.9238	1.0342
Na ₂ O	0.9092	1.52	1.137	0.6633	1.35	1.46	1.2689	1.52
K ₂ O	0.4556	0.2883	0.7191	0.3838	0.5262	0.5404	0.4759	0.6529
BaO	0.1143	0.1296	0.0928	0.0938	0.0801	0.1106	0.1205	0.0822
F	0	0	0	0	0.0627	0.0121	0.0294	0
Cl	0	0.0199	0.0199	0	0	0	0	0
Total:	82.27	82	82.31	82.59	83.96	82.58	83.59	82.84
H ₂ O calc	15.23498	14.93848	15.06507	15.28525	15.36764	15.06429	15.35898	15.08816
Total	97.50498	96.93848	97.37507	97.87525	99.32764	97.64429	98.94898	97.92816

Cátions

Si	13.70555	12.9876	13.38005	13.58514	13.35075	13.14904	13.45901	13.12347
Al	4.392188	5.018702	4.675351	4.577487	4.75162	4.897971	4.638339	4.895842
Fe	0.00075	0	0.002377	0.002894	0	0	0.000607	0.01695
Mn	0	0.000592	0	0.003469	0.005334	0.003803	0.000298	0.007675
Mg	0.012711	0	0	0	0	0.00089	0.002235	0
Ca	1.63202	1.984391	1.701602	1.646828	1.648032	1.786135	1.636412	1.783309
Sr	0.067785	0.104408	0.145464	0.092663	0.148587	0.137979	0.125484	0.143001
Na	0.416305	0.709792	0.526482	0.302713	0.612803	0.67608	0.576314	0.70275
K	0.137258	0.088579	0.219085	0.115246	0.157159	0.16465	0.142216	0.198612
Ba	0.010578	0.012232	0.008685	0.008652	0.007349	0.010351	0.011061	0.007681
F	0	0	0	0	0.046422	0.009139	0.021779	0
Cl	0	0.008124	0.008055	0	0	0	0	0
H ₂ O	12	12	12	12	12	12	12	12

soma cations	20.37514	20.9063	20.65909	20.33509	20.68163	20.8269	20.59198	20.87929
soma Si								
Al	18.09773	18.0063	18.0554	18.16263	18.10237	18.04702	18.09735	18.01931
soma Ca								
Na K	2.276656	2.899402	2.601318	2.166102	2.573929	2.776085	2.493722	2.835353

	BZA 25 an 16	BZA 25 an 17	BZA 25 an 19
SiO ₂	55.91	57.76	57.45
Al ₂ O ₃	17.25	16.78	17.25
FeO	0.0413	0.1759	0
MnO	0	0.0058	0.0082
MgO	0	0.0033	0
CaO	6.91	6.41	6.95
SrO	0.9773	0.7531	0.7681
Na ₂ O	1.45	1.3128	1.59
K ₂ O	0.5135	0.464	0.4751
BaO	0.1029	0.099	0.1012
F	0.029	0.0087	0
Cl	0	0	0
Total:	83.19	83.77	84.59

H ₂ O			
calc	15.19694	15.41602	15.50982
Total	98.38694	99.18602	100.0998

Cátions

Si	13.2379	13.48157	13.32812
Al	4.813364	4.615678	4.716264
Fe	0.008177	0.034331	0
Mn	0	0.001147	0.001611
Mg	0	0.001148	0
Ca	1.752788	1.602852	1.727371
Sr	0.134166	0.101918	0.10332
Na	0.665589	0.594046	0.715129
K	0.155088	0.138147	0.140596
Ba	0.009547	0.009054	0.009199
F	0.021712	0.006421	0
Cl	0	0	0
H ₂ O	12	12	12

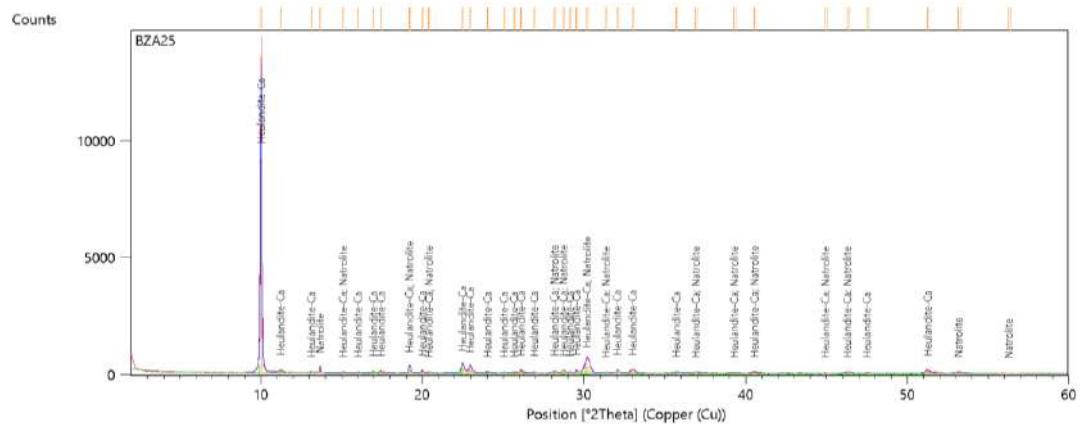
soma			
cations	20.77662	20.57989	20.74161
soma Si			
Al	18.05126	18.09725	18.04438

soma			
Ca Na K	2.717178	2.447166	2.695615

Element	BZA 25 an 5	BZA 25 an 6	BZA 25 an 11	BZA 25 an 12	BZA 25 an 14	BZA 25 an 18
SiO ₂	46.45	46.5	45.93	46.2	46.08	46.11
Al ₂ O ₃	26.02	26.03	25.62	25.72	25.86	25.74
FeO	0.0488	0.0471	0.0183	0.0199	0	0.0286
MnO	0	0.0117	0.0138	0.0191	0.0158	0
MgO	0	0.0019	0	0.014	0	0.0239
CaO	0.1995	0.0142	0.1993	0.0258	0.2131	0.2164
SrO	0.0282	0	0	0.0245	0.0048	0
Na ₂ O	15	15.37	14.81	14.79	14.88	15.15
K ₂ O	0.0164	0.0467	0.0173	0.0141	0.0579	0.0277
BaO	0	0.0027	0.0124	0.0088	0	0.0072
F	0	0	0	0	0.0414	0.0166
Cl	0.02	0.055	0.0799	0.035	0	0
Total:	87.78	88.09	86.7	86.87	87.15	87.32
H ₂ O calc	13.82623	13.84993	13.64569	13.69849	13.71939	13.73552
Total	101.6062	101.9399	100.3457	100.5685	100.8694	101.0555

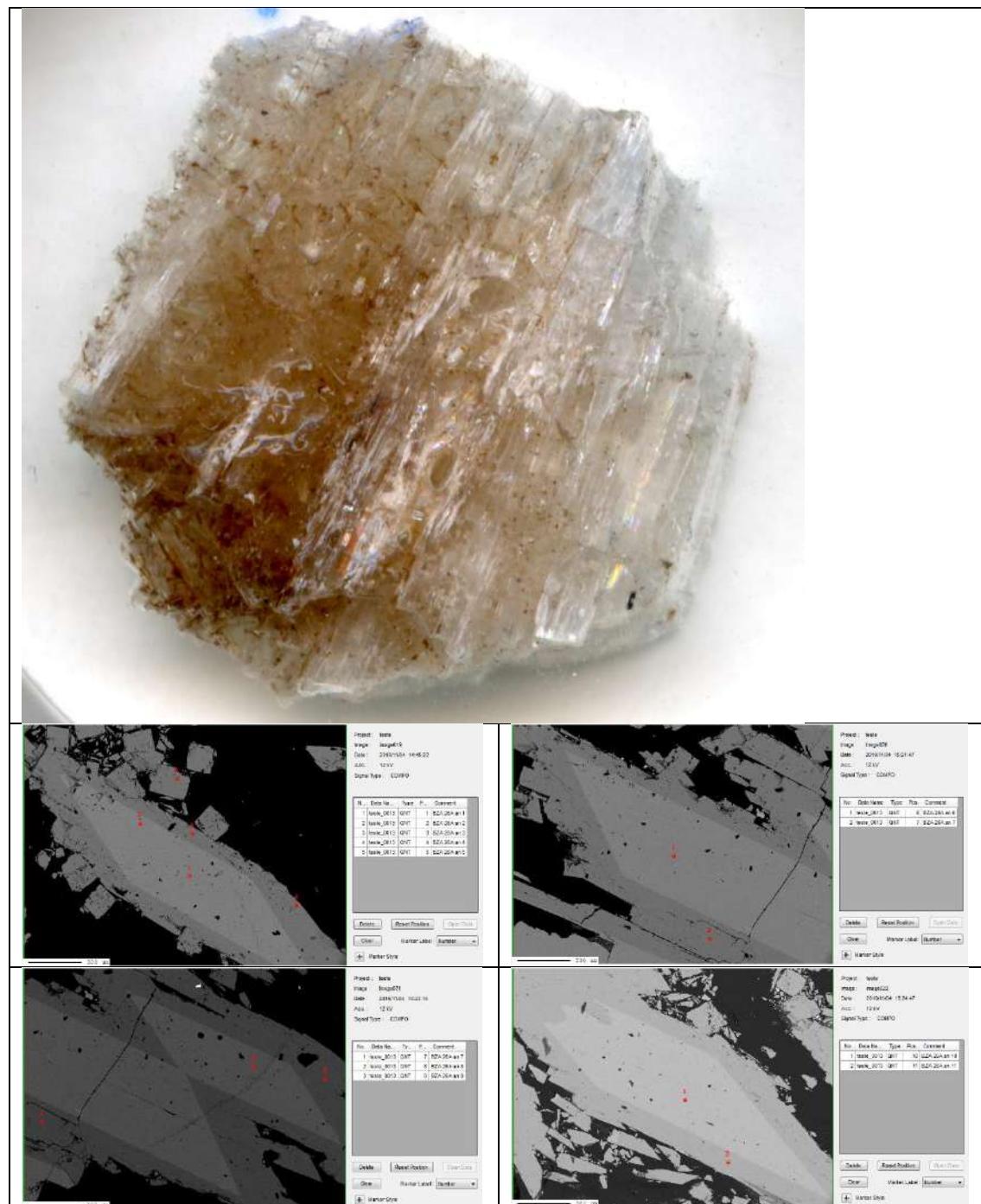
Cátions	H ₂ O=	9				
Si	9.066276	9.060501	9.083388	9.101565	9.064094	9.059346
Al	5.985226	5.977279	5.971187	5.971386	5.994743	5.959919
Fe	0.007965	0.007674	0.003026	0.003278	0	0.004699
Mn	0	0.001931	0.002311	0.003187	0.002632	0
Mg	0	0.000552	0	0.004112	0	0.007
Ca	0.041717	0.002964	0.042226	0.005445	0.044907	0.045549
Sr	0.003191	0	0	0.002799	0.000547	0
Na	5.676006	5.80606	5.678254	5.648727	5.674443	5.770623
K	0.004083	0.011607	0.004364	0.003543	0.014528	0.006942
Ba	0	0.000206	0.000961	0.000679	0	0.000554
F	0	0	0	0	0.025751	0.010313
Cl	0.006616	0.018163	0.02678	0.011686	0	0
H ₂ O	9	9	9	9	9	9

soma cations	20.78446	20.86877	20.78572	20.74472	20.79589	20.85463
soma Si Al	15.0515	15.03778	15.05457	15.07295	15.05884	15.01927



BZA 26A

Cristais de mesolita sobrecrescidos por natrolita

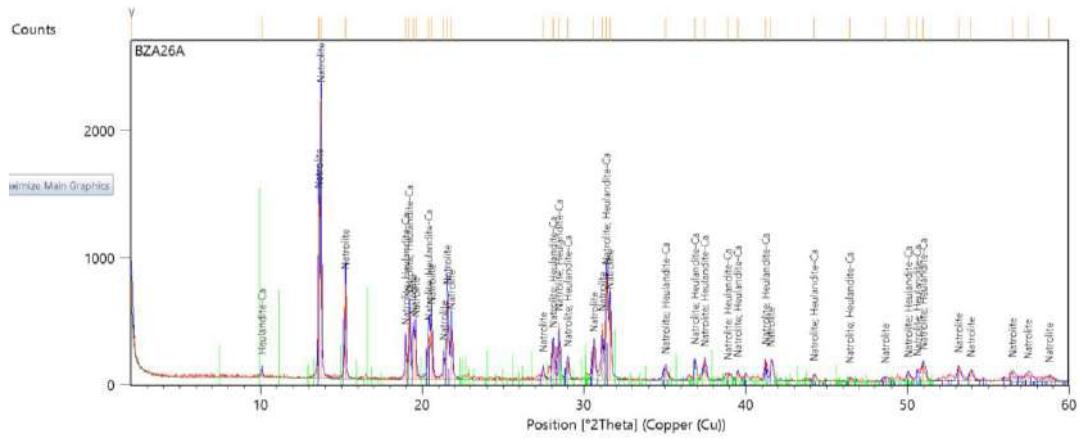


Element	BZA 26A an 3	BZA 26A an 4	BZA 26A an 5	BZA 26A an 7	BZA 26A an 9	BZA 26A an 11
SiO ₂	45.74	45.96	45.77	46.13	45.73	46.26
Al ₂ O ₃	25.64	25.33	25.42	25.91	25.65	25.77
FeO	0	0.0028	0	0	0.007	0
MnO	0.0489	0.0417	0	0	0.0239	0.0161
MgO	0.0191	0.0184	0	0	0.0027	0
CaO	0.1929	0.1641	0.1667	0.2252	0.2297	0.1038
SrO	0.0142	0	0.0621	0.0135	0	0.007
Na ₂ O	13.9	13.9	13.72	13.7	13.53	14.04
K ₂ O	0.0531	0.0259	0.0554	0.0531	0.037	0.0124
BaO	0.0033	0.0492	0.0118	0.0042	0	0.003
F	0	0.0223	0	0	0	0
Cl	0	0.01	0	0.005	0.015	0
Total:	85.61	85.52	85.21	86.04	85.22	86.21
H ₂ O calc	13.54714	13.5296	13.49598	13.63924	13.51171	13.65721
Total	99.15714	99.0496	98.70598	99.67924	98.73171	99.86721

Cátions	oxigênio					
	=	30				
Si	9.111614	9.167309	9.152156	9.127252	9.133507	9.140934
Al	6.019318	5.954251	5.990294	6.04163	6.037454	6.001081
Fe	0	0.000467	0	0	0.001169	0
Mn	0.00825	0.007044	0	0	0.004043	0.002694
Mg	0.005672	0.005471	0	0	0.000804	0
Ca	0.041167	0.035066	0.035711	0.047736	0.04915	0.021974
Sr	0.00164	0	0.0072	0.001549	0	0.000802
Na	5.368121	5.375081	5.318693	5.255155	5.238929	5.378491
K	0.013493	0.00659	0.014131	0.013402	0.009426	0.003125
Ba	0.000258	0.003845	0.000925	0.000326	0	0.000232
F	0	0.014065	0	0	0	0
Cl	0	0.00338	0	0.001677	0.005077	0
H ₂ O	9	9	9	9	9	9

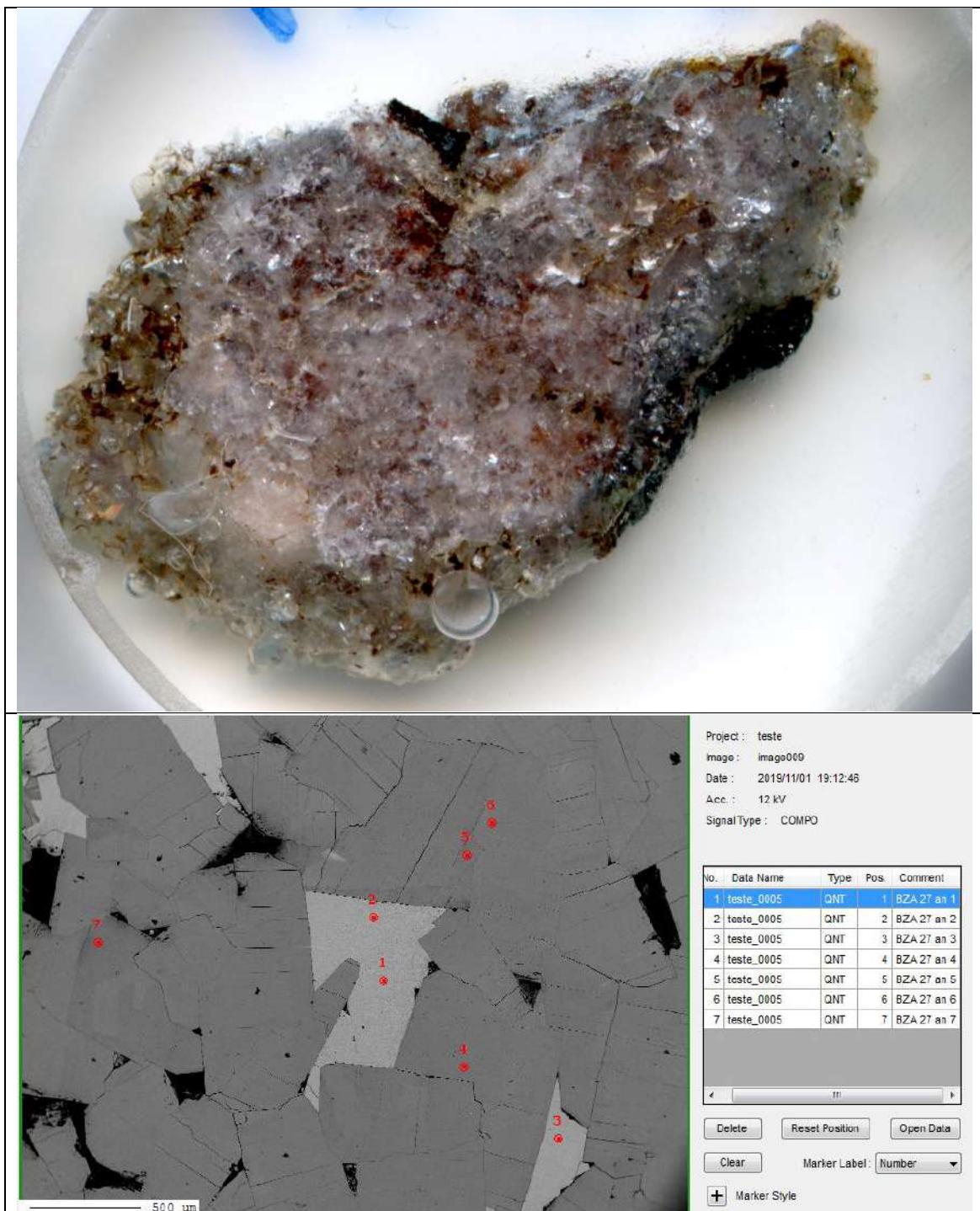
soma cations	20.56953	20.55512	20.51911	20.48705	20.47448	20.54933
soma Si Al	15.13093	15.12156	15.14245	15.16888	15.17096	15.14201

Element	mesolitas				
	BZA 26A an 1	BZA 26A an 2	BZA 26A an 6	BZA 26A an 8	BZA 26A an 10
SiO ₂	44.13	44.41	44.52	44.34	44.42
Al ₂ O ₃	24.78	24.91	24.66	24.79	24.68
FeO	0	0.0295	0.0017	0	0
MnO	0	0	0.0537	0	0
MgO	0	0	0	0	0
CaO	8.94	8.63	8.95	9.07	8.94
SrO	0	0	0.0531	0.0065	0
Na ₂ O	4.59	4.48	4.57	4.53	4.6
K ₂ O	0.0155	0.0327	0.0037	0.0037	0.0092
BaO	0	0	0.0281	0.0017	0
F	0.0255	0	0	0.0239	0
Cl	0	0.0148	0.0643	0.0099	0.0149
Total:	82.48	82.5	82.91	82.78	82.66
H ₂ O calc	13.13896	13.17625	13.19529	13.18483	13.17824
Total	95.61896	95.67625	96.10529	95.96483	95.83824
Cátions					
Si	9.063995	9.095694	9.105063	9.075449	9.096369
Al	5.998147	6.012553	5.943619	5.979695	5.956138
Fe	0	0.005052	0.000291	0	0
Mn	0	0	0.009301	0	0
Mg	0	0	0	0	0
Ca	1.967185	1.893598	1.960978	1.988848	1.961322
Sr	0	0	0.006297	0.000771	0
Na	1.827708	1.778859	1.811976	1.797542	1.826231
K	0.004061	0.008543	0.000965	0.000966	0.002403
Ba	0	0	0.002252	0.000136	0
F	0.016562	0	0	0.015468	0
Cl	0	0.005137	0.022287	0.003434	0.005171
H ₂ O	9	9	9	9	9
soma cations					
soma Si Al	18.8611	18.7943	18.84074	18.84341	18.84246
	15.06214	15.10825	15.04868	15.05514	15.05251



BZA 27

Heulandita em associação com calcita

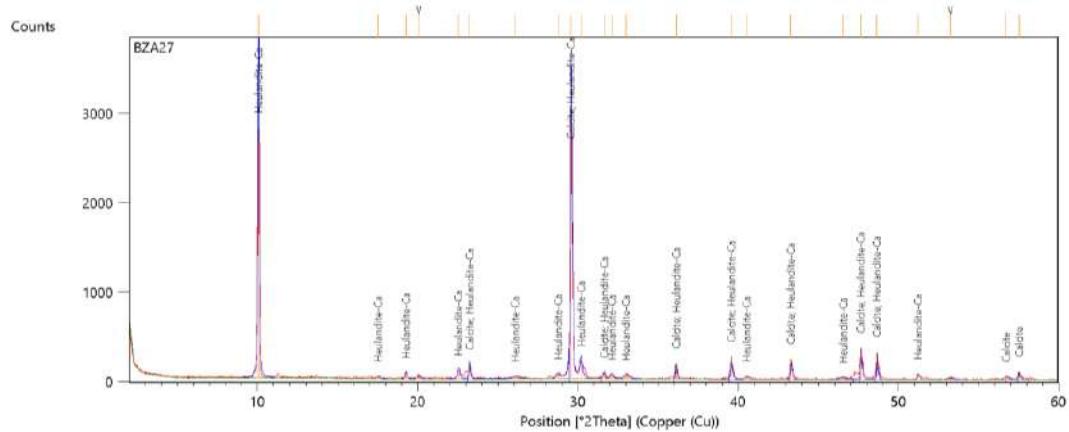


Element	BZA 27 an 4	BZA 27 an 5	BZA 27 an 6	BZA 27 an 7
SiO ₂	57.11	59.46	57.45	57.53
Al ₂ O ₃	16.75	16.23	17.04	16.16
FeO	0	0.0149	0	0
MnO	0	0	0	0
MgO	0.0141	0.0133	0	0.0044
CaO	6.3	6.14	6.44	6.18
SrO	0.9864	0.6096	0.8796	0.5182
Na ₂ O	1.45	1.71	1.59	1.85
K ₂ O	0.5265	0.4551	0.6399	0.5293
BaO	0.1647	0.1152	0.1594	0.1067
F	0	0	0.0385	0
Cl	0	0.0399	0	0.0199
Total:	83.31	84.79	84.23	82.9
H ₂ O calc	15.29016	15.64553	15.43057	15.26343
Total	98.60016	100.4355	99.66057	98.16343

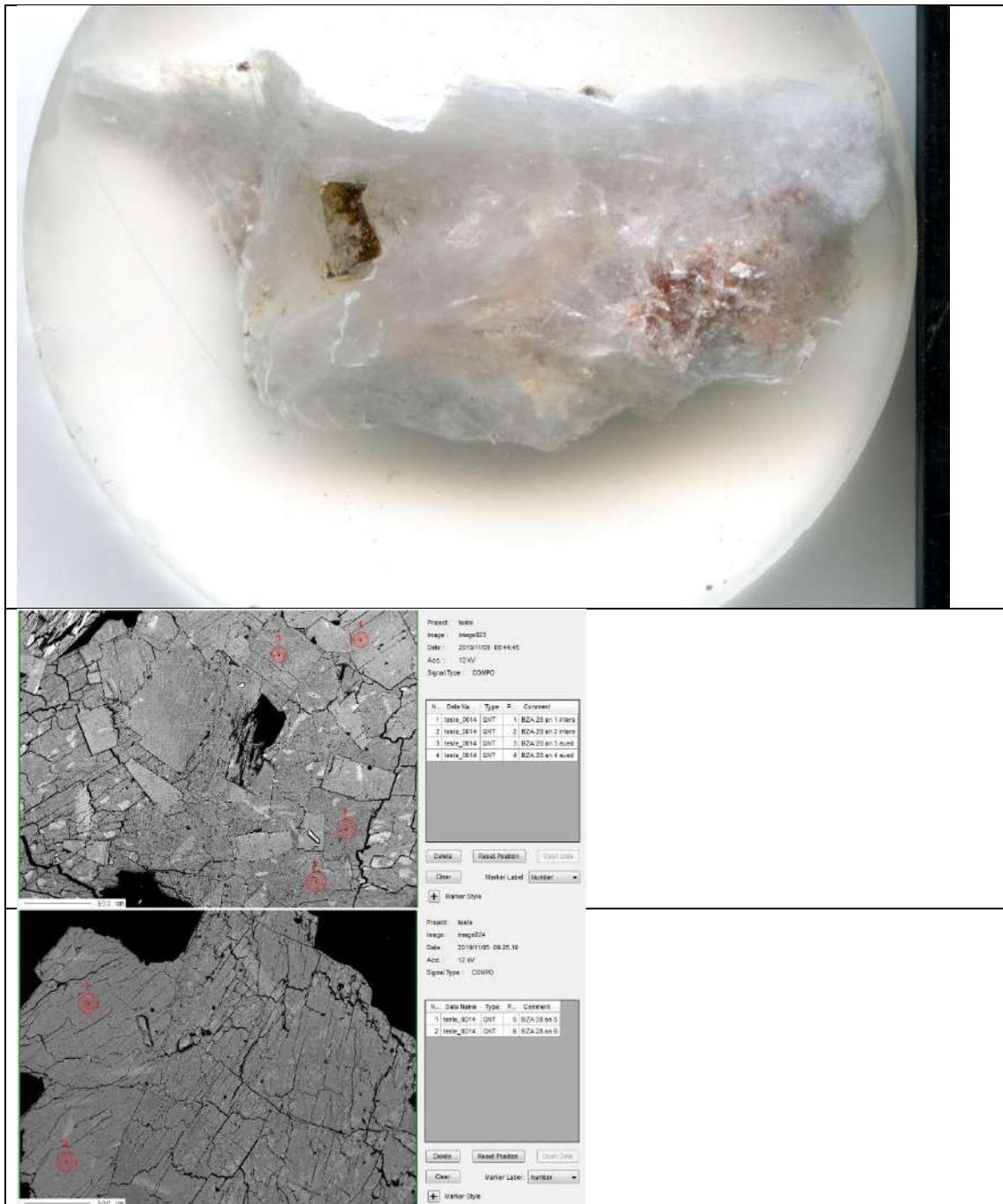
Cátions

Si	13.43958	13.67478	13.39657	13.56213
Al	4.645349	4.398898	4.682774	4.489573
Fe	0	0.002865	0	0
Mn	0	0	0	0
Mg	0.004947	0.00456	0	0.001546
Ca	1.588312	1.512814	1.608834	1.560788
Sr	0.13459	0.081288	0.118926	0.07083
Na	0.66153	0.76243	0.718802	0.8455
K	0.158045	0.133509	0.190338	0.159164
Ba	0.015187	0.010381	0.014564	0.009856
F	0	0	0.028388	0
Cl	0	0.015552	0	0.007951
H ₂ O	12	12	12	12

soma cations	20.64754	20.58152	20.73081	20.69939
soma Si Al	18.08493	18.07367	18.07934	18.0517
soma Ca Na K	2.562611	2.504982	2.651464	2.647685



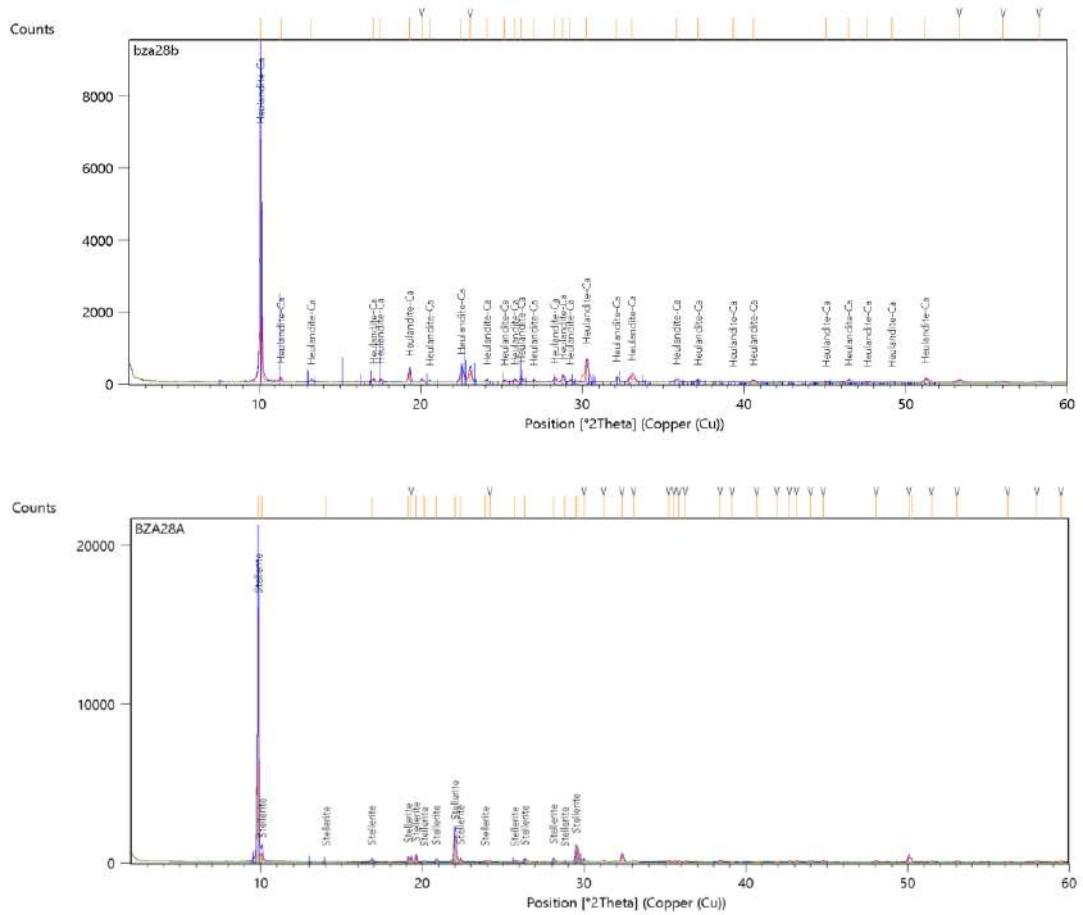
BZA28



Element	BZA 28 an 1 inters	BZA 28 an 2 inters	BZA 28 an 3 eued	BZA 28 an 4 eued	BZA 28 an 5	BZA 28 an 6	BZA 28 an 7
SiO ₂	46.37	46.78	48.84	49.51	47.56	47.17	46.85
Al ₂ O ₃	13.86	14.08	15.09	14.68	14.23	13.98	14.63
FeO	0.0111	0	0.0149	0	0	0	0.0596
MnO	0.0063	0	0	0.0278	0	0.0118	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0
CaO	7.36	7.65	6.44	6.41	7.72	7.54	7.6
SrO	0	0	0.8797	0.8677	0.0526	0.0256	0
Na ₂ O	1.0442	1.0619	1.68	1.52	0.9409	1.0023	1.3058
K ₂ O	0.0276	0.0579	0.688	0.5101	0.0584	0.0347	0
BaO	0	0	0.2389	0.2136	0.0326	0.0123	0.0574
F	0	0	0	0	0.0503	0.0094	0.1102
Cl							
Total:	68.68	69.64	73.87	73.74	70.65	69.79	70.61
H ₂ O calc	12.61074	12.76481	13.38713	13.41799	12.93942	12.80755	12.88038
Total	81.29074	82.40481	87.25713	87.15799	83.58942	82.59755	83.49038

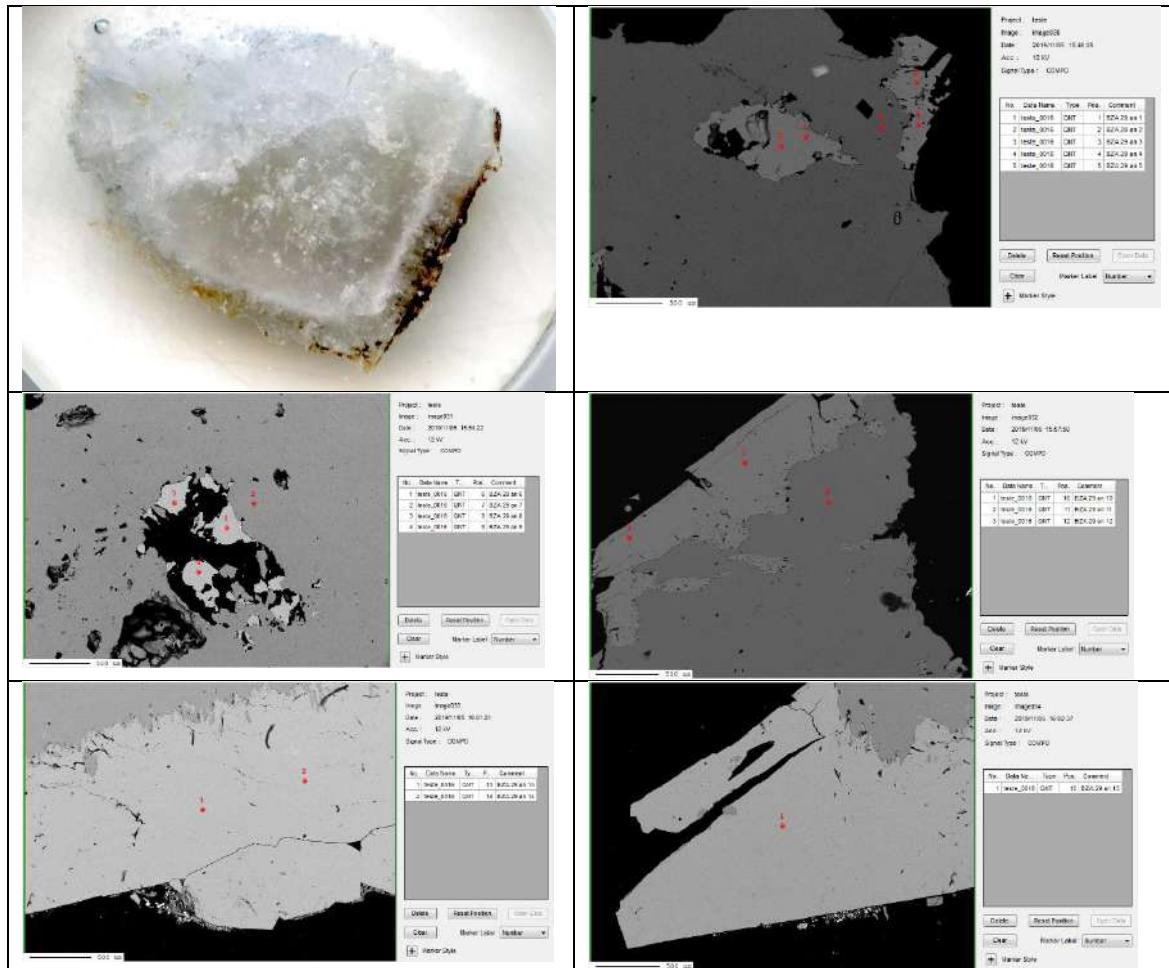
Cátions	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Sr	Na	K	Ba	F	Cl	H ₂ O
	13.23068	13.18656	13.12725	13.27673	13.22552	13.25212	13.08779						
	4.660562	4.677394	4.779886	4.639321	4.663435	4.628676	4.816497						
	0.002648	0	0.003349	0	0	0	0	0.013922					
	0.001522	0	0	0.006314	0	0.002808	0						
	0	0	0	0	0	0	0						
	2.249804	2.310227	1.854411	1.841528	2.299906	2.269409	2.274534						
	0	0	0.137094	0.134913	0.008481	0.00417	0						
	0.577613	0.580314	0.875419	0.790224	0.507251	0.545916	0.707199						
	0.010045	0.020819	0.235882	0.174487	0.020715	0.012435	0						
	0	0	0.02516	0.022444	0.003552	0.001354	0.006283						
	0	0	0	0	0.04423	0.008351	0.097345						
	0	0	0	0	0	0	0						
	12	12	12	12	12	12	12						

soma cations	20.73287	20.77531	21.03845	20.88596	20.72886	20.71689	20.90623
soma Si Al	17.89124	17.86395	17.90714	17.91605	17.88895	17.8808	17.90429
soma Ca Na K	2.837462	2.91136	3.127967	2.963596	2.839905	2.833284	2.988016



BZA 29

Cristais de apofilita inclusos em cavidades de calcedônia



Element	BZA 29 an 1	BZA 29 an 2	BZA 29 an 3	BZA 29 an 4	BZA 29 an 6	BZA 29 an 8
SiO ₂	51.53	51.34	50.97	50.97	50.58	51.1
Al ₂ O ₃	0.0438	0.0458	0.0516	0.0684	0.0858	0.2115
FeO	0	0	0	0	0.0021	0.0701
MnO	0.014	0.0082	0	0	0.0077	0.0342
MgO	0	0	0	0	0	0
CaO	23.66	23.88	23.63	23.62	24.02	23.92
SrO	0.0235	0	0.0287	0	0	0
Na ₂ O	0.0377	0.0628	0.006	0.0387	0.0364	0.1081
K ₂ O	4.83	4.89	4.68	4.58	4.68	4.57
BaO	0.0163	0.0407	0.0529	0.0173	0	0.0407
F	1.47	1.69	1.38	1.73	1.55	1.37
Cl						
Total:	81.63	81.95	80.8	81.03	80.95	81.43
H ₂ O calc	16.05	15.79	15.99	15.58	15.75	16.13
Total	97.68	97.74	96.79	96.61	96.70	97.56

Cátions			oxigênio			
			=		20	
Si	7.970	7.967	7.952	7.989	7.926	7.913
Al	0.008	0.008	0.009	0.013	0.016	0.039
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009
Mn	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.004
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	3.920	3.970	3.950	3.966	4.033	3.968
Sr	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Na	0.011	0.019	0.002	0.012	0.011	0.032
K	0.953	0.968	0.931	0.916	0.936	0.903
Ba	0.001	0.002	0.003	0.001	0.000	0.002
F	0.719	0.829	0.681	0.857	0.768	0.671
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	8.281	8.171	8.319	8.143	8.232	8.329

soma cations	12.868	12.937	12.850	12.897	12.923	12.871
soma Si Al	7.978	7.976	7.962	8.002	7.942	7.951

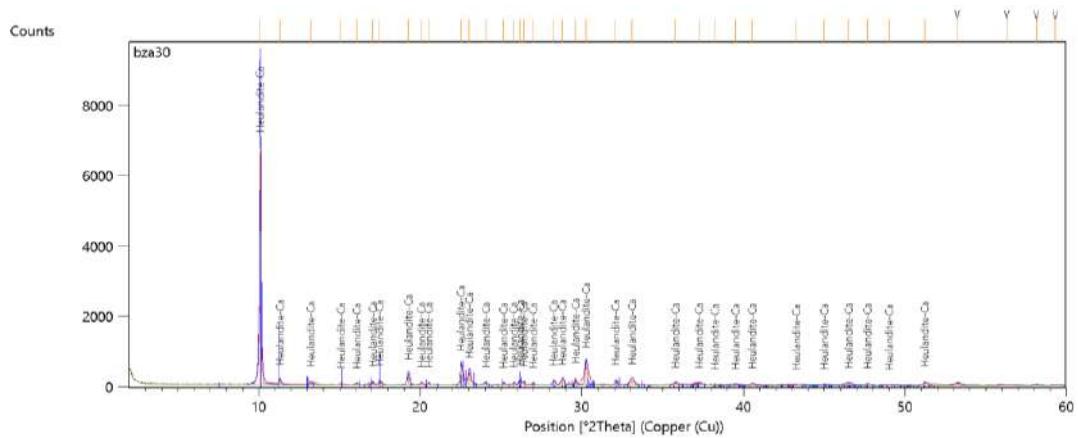
Element	BZA 29 an 9	BZA 29 an 10	BZA 29 an 12	BZA 29 an 13	BZA 29 an 14	BZA 29 an 15
SiO ₂	50.78	51.3	51.22	51.37	50.86	51.24
Al ₂ O ₃	0.2599	0.0477	0.0147	0.0514	0.0437	0.1611
FeO	0.0327	0.0108	0.004	0.0093	0	0.0055
MnO	0	0.034	0	0.024	0	0.0368
MgO	0	0	0	0	0	0
CaO	24.03	23.57	23.67	23.66	23.38	23.9
SrO	0	0.0086	0	0	0.0795	0
Na ₂ O	0.167	0.073	0.0323	0.0541	0.115	0.1236
K ₂ O	4.57	4.61	4.78	4.6	4.82	4.68
BaO	0.0571	0	0	0.0418	0	0
F	1.31	1.46	1.56	1.57	1.49	1.52
Cl						
Total:	81.2	81.11	81.29	81.38	80.79	81.67
H ₂ O calc	16.14	15.98	15.85	15.88	15.82	15.98
Total	97.34	97.09	97.14	97.26	96.61	97.65

Cátions	H ₂ O=	8				
Si	7.884	7.973	7.976	7.981	7.964	7.938
Al	0.048	0.009	0.003	0.009	0.008	0.029
Fe	0.004	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
Mn	0.000	0.004	0.000	0.003	0.000	0.005
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	3.997	3.925	3.949	3.938	3.922	3.966
Sr	0.000	0.001	0.000	0.000	0.007	0.000
Na	0.050	0.022	0.010	0.016	0.035	0.037
K	0.905	0.914	0.949	0.912	0.963	0.925
Ba	0.003	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
F	0.643	0.718	0.768	0.771	0.738	0.745
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	8.357	8.282	8.232	8.229	8.262	8.255

soma cations	12.891	12.849	12.887	12.864	12.899	12.901
Al	7.932	7.982	7.978	7.991	7.972	7.967

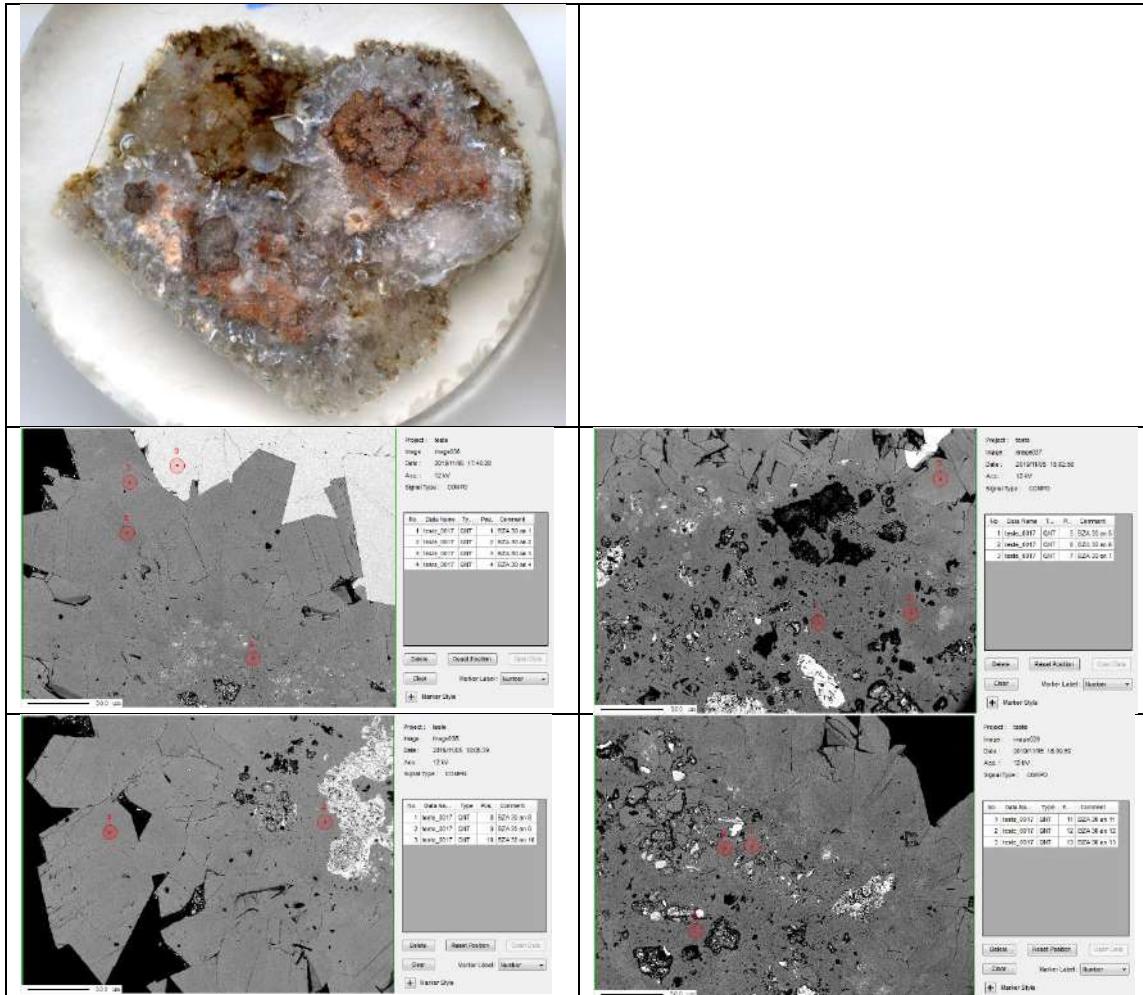
Element	BZA 29 an 5	BZA 29 an 7	BZA 29 an 11
SiO ₂	99.6	100.6	99.78
Al ₂ O ₃	0.0846	0.0582	0.0261
FeO	0.0292	0.0116	0.036
MnO	0	0.02	0
MgO	0.0189	0.0072	0
CaO	0.0115	0.0572	0
SrO	0	0.0168	0
Na ₂ O	0.0211	0	0.0275
K ₂ O	0.0164	0.0112	0
BaO	0.0886	0.0073	0.0215
F	0.037	0.0145	0
Cl			
Total:	99.91	100.8	99.89

soma			
cations	1.002	1.001	1.001
soma Si Al	1.000	1.000	1.000



BZA 30

Cristais de heudalita



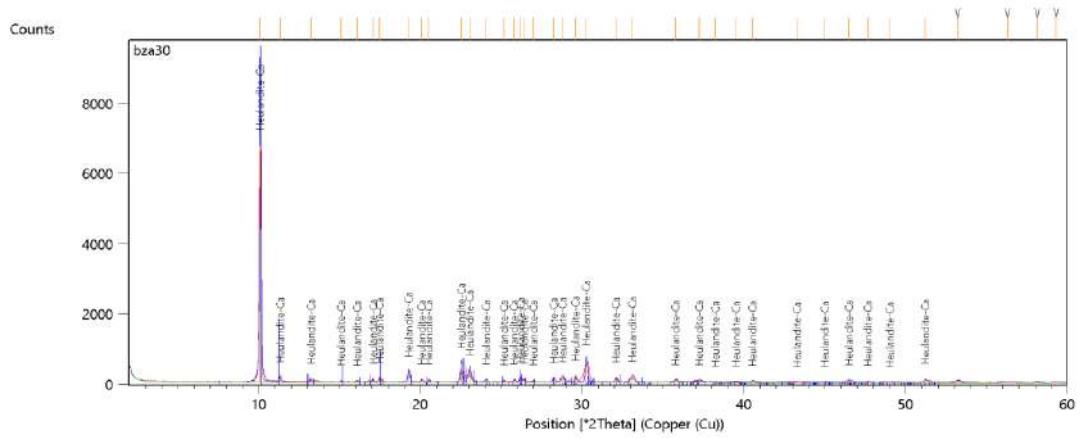
Element	BZA 30 an 1	BZA 30 an 2	BZA 30 an 4	BZA 30 an 5	BZA 30 an 6	BZA 30 an 7	BZA 30 an 8
SiO ₂	49.8	50.01	55.9	55.7	55.11	50.46	49.01
Al ₂ O ₃	15.41	14.55	12.84	12.95	13.22	14.93	14.8
FeO	0.0167	0	0.1328	0.0201	0.0617	0.0113	0.0024
MnO	0	0	0	0	0	0	0.0095
MgO	0	0	0.0842	0.0444	0.0135	0.0136	0.0175
CaO	6.73	6.3	5.5	5.52	6.02	6.56	6.29
SrO	0.7004	0.6426	0.0567	0.0837	0.286	0.7104	0.9953
Na ₂ O	1.66	1.57	1.52	1.59	1.55	1.57	1.59
K ₂ O	0.4081	0.4989	0.426	0.3848	0.3467	0.566	0.4942
BaO	0.1677	0.1813	0.0011	0.0303	0.0823	0.1589	0.2126
F	0	0	0.0635	0.0399	0	0	0
Cl							
Total:	74.89	73.74	76.53	76.36	76.69	74.98	73.42

H ₂ O calc	13.63381	13.47065	14.22338	14.20022	14.19615	13.66589	13.34077
Total	88.52381	87.21065	90.75338	90.56022	90.88615	88.64589	86.76077
Cátions							
Si	13.14309	13.35838	14.14147	14.11386	13.96836	13.28602	13.21872
Al	4.792928	4.580258	3.828054	3.867145	3.948903	4.632736	4.704316
Fe	0.003685	0	0.028092	0.004259	0.013077	0.002488	0.000541
Mn	0	0	0	0	0	0	0.00217
Mg	0	0	0.031756	0.016773	0.005101	0.005338	0.007037
Ca	1.902853	1.802849	1.490622	1.498482	1.634682	1.850433	1.817512
Sr	0.107177	0.099523	0.008317	0.012297	0.042031	0.108452	0.155649
Na	0.849346	0.813027	0.745478	0.781081	0.761649	0.801412	0.8314
K	0.137386	0.169988	0.137468	0.124375	0.112093	0.190096	0.170026
Ba	0.017342	0.018976	0.000109	0.003008	0.008174	0.016394	0.022468
F	0	0	0.050796	0.03197	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	12	12	12	12	12	12	12

soma cations	20.95381	20.843	20.41137	20.42128	20.49406	20.89337	20.92984
soma Si Al	17.93602	17.93864	17.96953	17.98101	17.91726	17.91875	17.92303

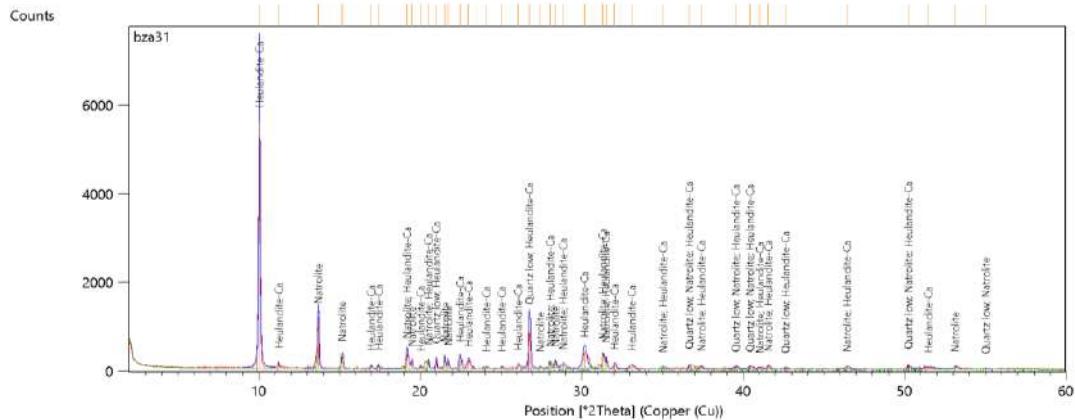
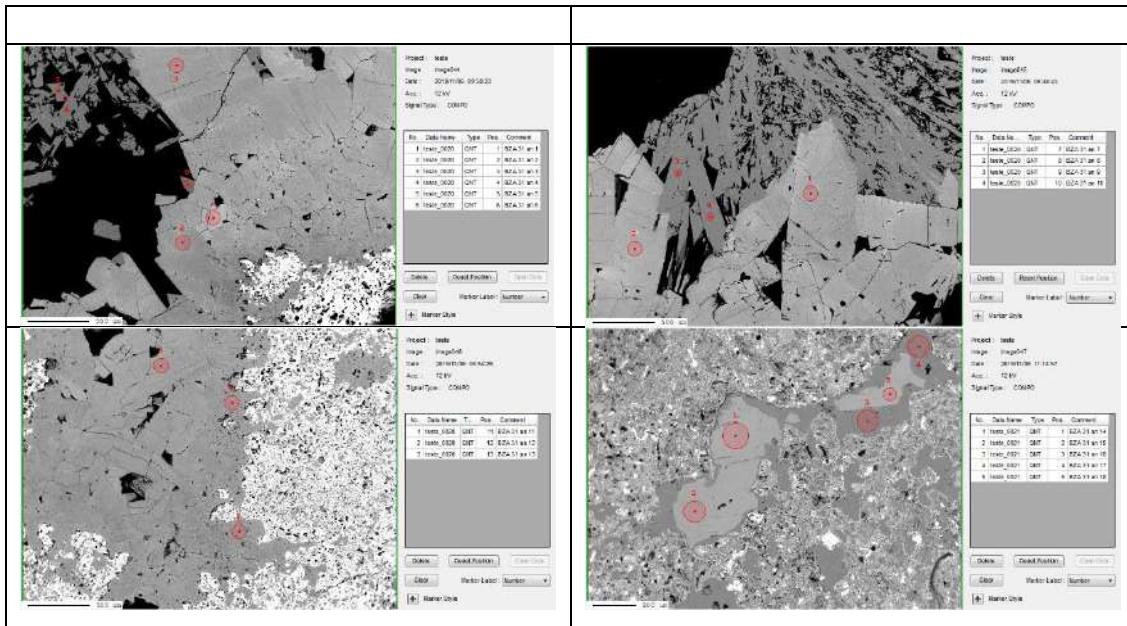
soma Ca Na K	3.014104	2.904363	2.413749	2.436017	2.563729	2.972125	3.004092
--------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Element	BZA 30 an 9	BZA 30 an 10	BZA 30 an 11	BZA 30 an 12	BZA 30 an 13
SiO ₂	55.59	49.44	50.69	50.8	57.6
Al ₂ O ₃	12.66	14.91	15.26	14.8	12.21
FeO	0.0591	0	0.12	0.0956	0
MnO	0.0305	0	0.0053	0.0063	0.0011
MgO	0.0351	0.0132	0.0021	0.0379	0.046
CaO	5.3	6.49	6.73	6.59	5.28
SrO	0.1772	0.9486	0.8029	0.7181	0.2328
Na ₂ O	1.74	0.7819	1.52	1.46	1.71
K ₂ O	0.399	0.5041	0.4978	0.5179	0.4912
BaO	0	0.1186	0.157	0.1752	0
F	0.0219	0	0.0935	0.0081	0.0081
Cl					
Total:	76.01	73.21	75.88	75.21	77.59
H ₂ O calc	14.1304	13.38188	13.77752	13.71138	14.45312
Total	90.1404	86.59188	89.65752	88.92138	92.04312
Cátions					
Si	14.15558	13.29373	13.23844	13.33116	14.33991
Al	3.799224	4.72472	4.69677	4.577161	3.582364
Fe	0.012584	0	0.026206	0.020978	0
Mn	0.006578	0	0.001172	0.0014	0.000232
Mg	0.013325	0.005291	0.000818	0.014828	0.017073
Ca	1.445869	1.869541	1.883006	1.852728	1.40825
Sr	0.026163	0.14789	0.12158	0.109264	0.033604
Na	0.858991	0.407594	0.769603	0.742789	0.825332
K	0.129602	0.1729	0.165836	0.173364	0.155988
Ba	0	0.012496	0.016066	0.018015	0
F	0.017634	0	0.077215	0.006721	0.006377
Cl	0	0	0	0	0
H ₂ O	12	12	12	12	12
soma cations					
soma Si	20.44792	20.63416	20.9195	20.84169	20.36275
Al	17.95481	18.01845	17.93521	17.90833	17.92228
soma Ca					
Na K	2.47395	2.615711	2.956908	2.910988	2.440247



BZA 31

Heudalita em associação com calcita



Element	BZA 31 an 1	BZA 31 an 2	BZA 31 an 3	BZA 31 an 7	BZA 31 an 8	BZA 31 an 11	BZA 31 an 12
SiO ₂	47.64	47.59	46.5	45.8	47.31	51.76	53.08
Al ₂ O ₃	15.14	15.43	15.35	15.66	15.23	13.43	13.86
FeO	0.0747	0.054	0.0122	0.0178	0.0241	0.1392	0.0994
MnO	0.007	0	0	0.0062	0.042	0	0.0303
MgO	0.0044	0	0	0	0.0065	0.1262	0.0661
CaO	6.41	6.4	6.68	6.85	6.51	5.49	5.61
SrO	0.9217	0.8234	0.8838	0.7057	0.9074	0.3174	0.3313
Na ₂ O	1.63	1.68	1.73	1.63	1.68	1.54	1.7
K ₂ O	0.4954	0.5411	0.4676	0.3019	0.5671	0.4304	0.4532
BaO	0.0363	0.0061	0.1756	0.0252	0.1545	0	0.0527
F	0	0	0.0023	0.0242	0	0.0777	0.0443
Cl							
Total:	72.37	72.52	71.8	71.02	72.43	73.31	75.32
H ₂ O calc	13.13649	13.17457	12.97896	12.87308	13.1094	13.5208	13.88888
Total	85.50649	85.69457	84.77896	83.89308	85.5394	86.8308	89.20888

Cátions

Si	13.04902	12.99765	12.89136	12.80173	12.98541	13.77456	13.75148
Al	4.887223	4.966441	5.015152	5.158519	4.926436	4.21201	4.23167
Fe	0.017109	0.012332	0.002828	0.00416	0.005531	0.030976	0.021533
Mn	0.001624	0	0	0.001468	0.009763	0	0.006648
Mg	0.001797	0	0	0	0.00266	0.050069	0.02553
Ca	1.880988	1.872627	1.984011	2.051236	1.914281	1.565228	1.557053
Sr	0.14638	0.130391	0.142065	0.114369	0.144407	0.048975	0.049765
Na	0.86557	0.889543	0.929823	0.883282	0.893965	0.794534	0.853839
K	0.17309	0.188511	0.165359	0.10764	0.198551	0.146105	0.149767
Ba	0.003896	0.000653	0.019075	0.00276	0.016616	0	0.00535
F	0	0	0.002016	0.021389	0	0.065385	0.036291
Cl	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	12	12	12	12	12	12	12

soma cations	21.0267	21.05815	21.14967	21.12517	21.09763	20.62245	20.65263
soma Si							
Al	17.93624	17.9641	17.90651	17.96025	17.91185	17.98657	17.98315
soma Ca							
Na K	3.071721	3.081724	3.240333	3.159288	3.17048	2.604911	2.641303

Element	BZA 31 an 13	BZA 31 an 16	BZA 31 an 17
SiO ₂	48.74	52.41	50.53
Al ₂ O ₃	14.58	14.48	15.01
FeO	0.057	1.52	0.0994
MnO	0.0181	0.0178	0.0343
MgO	0	0.3952	0.0294
CaO	6.06	5.68	7.87
SrO	0.7741	0.4874	0.717
Na ₂ O	1.7	1.69	1.44
K ₂ O	0.4293	2.23	0.5485
BaO	0.1414	0.1395	0.1176
F	0.0483	0	0
Cl			
Total:	72.54	79.05	76.41

H₂O calc 13.20926 14.17044 13.83197
 Total 85.74926 93.22044 90.24197

Cátions

Si	13.27677	13.30811	13.14471
Al	4.680526	4.333123	4.601637
Fe	0.012983	0.322737	0.021622
Mn	0.004176	0.003828	0.007557
Mg	0	0.149604	0.011402
Ca	1.768486	1.545157	2.193301
Sr	0.122262	0.071759	0.108145
Na	0.897768	0.83195	0.726227
K	0.149168	0.722298	0.182007
Ba	0.015092	0.01388	0.011987
F	0.041604	0	0
Cl	0	0	0
H ₂ O	12	12	12

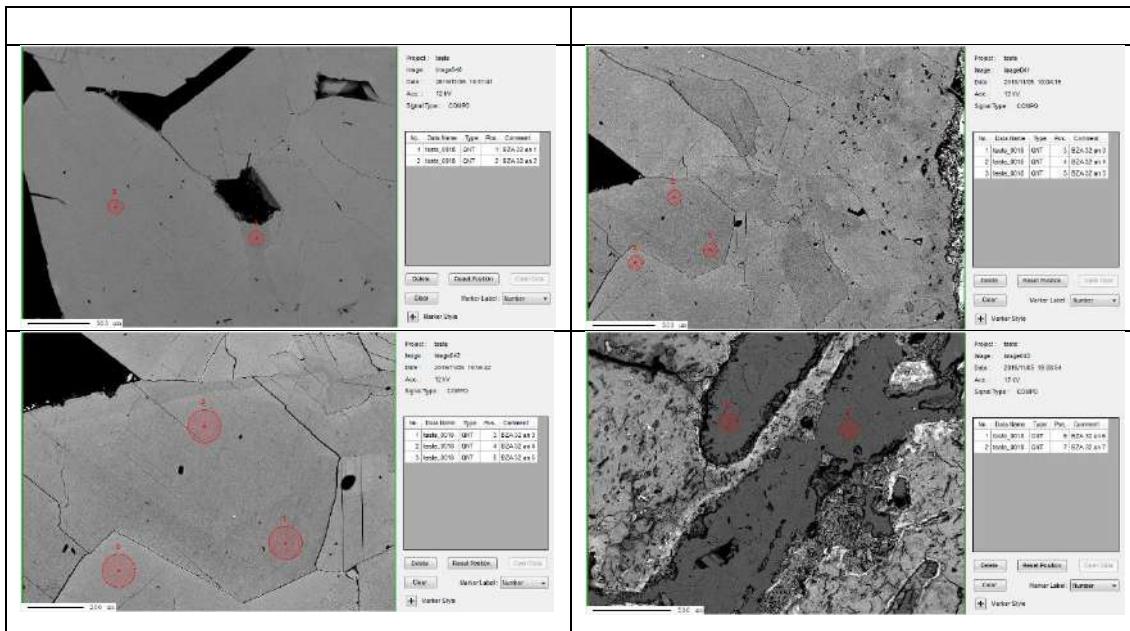
soma
 cations 20.92723 21.30245 21.00859
 soma Si
 Al 17.9573 17.64124 17.74634

soma Ca
 Na K 2.952777 3.334648 3.233069

Element	BZA 31 an 4	BZA 31 an 5	BZA 31 an 9	BZA 31 an 10	BZA 31 an 4	BZA 31 an 5	BZA 31 an 9	BZA 31 an 10
SiO ₂	47.09	45.65	45.14	45.25	47.09	45.65	45.14	45.25
Al ₂ O ₃	26.37	25.69	25.63	25.34	26.37	25.69	25.63	25.34
FeO	0.0122	0.0086	0	0.0199	0.0122	0.0086	0	0.0199
MnO	0	0.02	0.0291	0	0	0.02	0.0291	0
MgO	0	0	0.0074	0	0	0	0.0074	0
CaO	0.2696	0.3348	0.2199	0.1671	0.2696	0.3348	0.2199	0.1671
SrO	0	0	0.0889	0	0	0	0.0889	0
Na ₂ O	15.57	14.79	15.36	14.9	15.57	14.79	15.36	14.9
K ₂ O	0.0403	0.0253	0.0057	0.0301	0.0403	0.0253	0.0057	0.0301
BaO	0	0	0	0.0826	0	0	0	0.0826
F	0	0	0.0531	0.0124	0	0	0.0531	0.0124
Cl								
Total:	89.35	86.51	86.53	85.8	89.35	86.51	86.53	85.8
H ₂ O calc	14.05215	13.62361	13.55795	13.49017	14.05215	13.62361	13.55795	13.49017
Total	103.4022	100.1336	100.0879	99.29017	103.4022	100.1336	100.0879	99.29017
Cátions								
Si	9.043418	9.042642	8.984926	9.05207	9.043418	9.042642	8.984926	9.05207
Al	5.968211	5.997203	6.012175	5.974011	5.968211	5.997203	6.012175	5.974011
Fe	0.001959	0.001424	0	0.003329	0.001959	0.001424	0	0.003329
Mn	0	0.003355	0.004906	0	0	0.003355	0.004906	0
Mg	0	0	0.002196	0	0	0	0.002196	0
Ca	0.055468	0.07105	0.046892	0.035812	0.055468	0.07105	0.046892	0.035812
Sr	0	0	0.01026	0	0	0	0.01026	0
Na	5.796968	5.679774	5.92724	5.778618	5.796968	5.679774	5.92724	5.778618
K	0.009872	0.006393	0.001447	0.007681	0.009872	0.006393	0.001447	0.007681
Ba	0	0	0	0.006475	0	0	0	0.006475
F	0	0	0.033421	0.007844	0	0	0.033421	0.007844
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	9	9	9	9	9	9	9	9
soma cations	20.8759	20.80184	20.99004	20.858	20.8759	20.80184	20.99004	20.858
soma Si	15.01163	15.03984	14.9971	15.02608	15.01163	15.03984	14.9971	15.02608
Al								

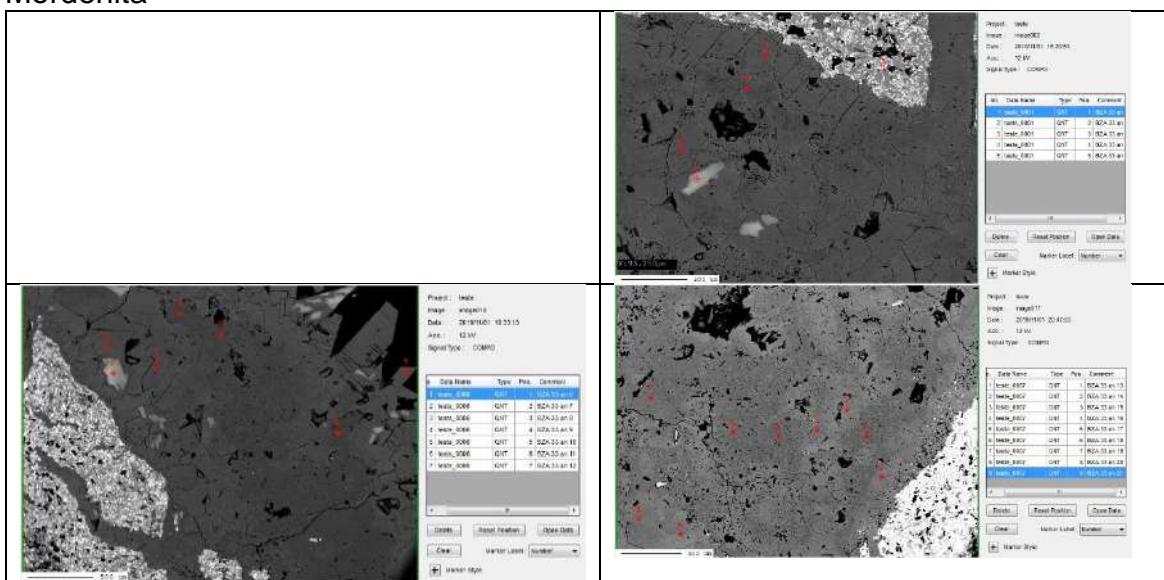
BZA 32

Cristais de heulandita



Element	BZA 32 an 1	BZA 32 an 2	BZA 32 an 3	BZA 32 an 4	BZA 32 an 5	BZA 32 an 6	BZA 32 an 7
SiO ₂	49.36	48.5	49.91	49.54	50.35	57.56	57.79
Al ₂ O ₃	14.91	14.91	14.45	14.89	14.75	11.91	12.34
FeO	0.0224	0	0.0201	0.0315	0.0875	0.0227	0.1828
MnO	0.02	0	0.0288	0	0	0	0
MgO	0.0261	0	0.0414	0.0043	0	0.0668	0.0913
CaO	6.33	6.82	6.34	6.6	6.57	4.8	5.04
SrO	0.6233	0.7354	0.6006	0.6563	0.4097	0.1118	0.0839
Na ₂ O	1.5	1.57	1.59	1.65	1.62	1.74	1.64
K ₂ O	0.5411	0.5697	0.5222	0.4914	0.4732	0.4157	0.4008
BaO	0.1184	0.1325	0.003	0.2654	0.2101	0	0
F	0	0.0468	0.0098	0	0	0.0179	0
Cl							
Total:	73.44	73.28	73.52	74.13	74.46	76.63	77.57
H ₂ O calc	13.40732	13.28868	13.44002	13.48353	13.60102	14.33516	14.49041
Total	86.84732	86.56868	86.96002	87.61353	88.06102	90.96516	92.06041
Cátions							
Si	13.24704	13.13244	13.36205	13.2202	13.32029	14.44787	14.35019
Al	4.715756	4.757859	4.559146	4.682812	4.598712	3.5231	3.611188
Fe	0.005027	0	0.0045	0.007029	0.019356	0.004764	0.037956
Mn	0.004546	0	0.00653	0	0	0	0
Mg	0.010443	0	0.016524	0.001711	0	0.024997	0.033799
Ca	1.819991	1.978382	1.818431	1.886895	1.862093	1.290762	1.340779
Sr	0.09699	0.115455	0.09323	0.101548	0.062844	0.016271	0.01208
Na	0.780447	0.824161	0.82526	0.853639	0.830878	0.846722	0.789509
K	0.185238	0.19677	0.178333	0.167273	0.159686	0.133098	0.126953
Ba	0.012451	0.014058	0.000315	0.027751	0.021779	0	0
F	0	0.040071	0.008296	0	0	0.014207	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	12	12	12	12	12	12	12
soma cations	20.87793	21.01913	20.86432	20.94885	20.87564	20.28759	20.30245
soma Si Al	17.96279	17.8903	17.9212	17.90301	17.919	17.97097	17.96137
soma Ca Na K	2.905559	3.128826	2.932093	3.038817	2.937282	2.31185	2.303119

BZA 33
Mordenita



Element	BZA 33 an 7	BZA 33 an 8	BZA 33 an 12	BZA 33 an 13	BZA 33 an 15	BZA 33 an 16	BZA 33 an 20	BZA 33 an 21
SiO ₂	57.86	58.03	56.58	58.42	58.77	59.2	58.38	58.15
Al ₂ O ₃	17.21	16.77	17.39	16.88	17.19	16.72	16.44	17.04
FeO	0	0.042	0.0207	0	0	0.0362	0.0336	0.011
MnO	0.001	0	0.0272	0.0183	0	0	0.0078	0.0022
MgO	0	0	0	0	0	0.0153	0.0395	0.0162
CaO	6.71	6.74	6.89	6.81	6.76	6.48	6.46	6.92
SrO	0.6716	0.6767	0.9941	0.7934	0.8104	0.6563	0.6456	0.9854
Na ₂ O	1.5	1.44	1.56	1.41	1.65	1.63	1.58	1.71
K ₂ O	0.5962	0.5284	0.5796	0.4864	0.5909	0.5298	0.5017	0.608
BaO	0.185	0.1539	0.1713	0.1657	0.1417	0.1573	0.1751	0.193
F	0.0253	0	0	0.0415	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0.015	0	0
Total:	84.77	84.38	84.22	85.03	85.92	85.44	84.26	85.65
H ₂ O calc	15.55109	15.50691	15.37715	15.60493	15.75928	15.72209	15.50532	15.64854
Total	100.3211	99.88691	99.59715	100.6349	101.6793	101.1621	99.76532	101.2985
Cátions								
Si	13.38761	13.4652	13.23953	13.47055	13.41853	13.54868	13.5478	13.37092
Al	4.692839	4.585888	4.79556	4.586975	4.625463	4.509637	4.496108	4.617547
Fe	0	0.008149	0.00405	0	0	0.006928	0.00652	0.002115
Mn	0.000196	0	0.00539	0.003574	0	0	0.001533	0.000428
Mg	0	0	0	0	0	0.00522	0.013666	0.005553
Ca	1.663294	1.675491	1.727233	1.682259	1.653552	1.588811	1.606051	1.704667
Sr	0.090099	0.091042	0.134873	0.106072	0.107284	0.087089	0.086867	0.131374
Na	0.672859	0.647785	0.707689	0.630306	0.730368	0.723221	0.710837	0.762283
K	0.175965	0.156398	0.173	0.143063	0.172097	0.154666	0.148511	0.17833
Ba	0.016773	0.013993	0.015706	0.014971	0.012677	0.014106	0.015922	0.017389
F	0.018511	0	0	0.030259	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0.005818	0	0
H ₂ O	12	12	12	12	12	12	12	12
soma cations								
soma Si	20.69964	20.64395	20.80303	20.63777	20.71997	20.63836	20.63382	20.79061
Al	18.08045	18.05109	18.03509	18.05753	18.04399	18.05831	18.04391	17.98847
soma Ca								
Na K	2.61899	2.584709	2.758502	2.576671	2.675977	2.573114	2.581853	2.799597

Element	BZA 33 an 9	BZA 33 an 10	BZA 33 an 11	BZA 33 an 14	BZA 33 an 17	BZA 33 an 18	BZA 33 an 19
SiO ₂	62.63	63.44	63.35	65.34	65.56	65.91	65.9
Al ₂ O ₃	14.97	14.82	14.45	14.01	14.1	13.95	14.89
FeO	0.1368	0.0782	0.1474	0.0129	0	0.0218	0
MnO	0	0.028	0.0392	0.0065	0.0026	0.0153	0
MgO	0.1941	0.2161	0.2296	0.2591	0.2263	0.2103	0.2405
CaO	5.72	5.75	5.8	5.19	5.18	5.16	5.48
SrO	0.3543	0.2828	0.1961	0.1858	0.1718	0.1548	0.266
Na ₂ O	1.1168	1.2031	1.0967	1.2998	1.3168	1.44	1.49
K ₂ O	0.4159	0.4003	0.3726	0.3436	0.3327	0.4682	0.4371
BaO	0.0796	0.0934	0.0693	0.0365	0.0375	0.0377	0.0818
F	0.0754	0.0069	0.0242	0.0092	0	0	0
Cl	0	0.02	0.01	0.0751	0.005	0.05	0.0204
Total:	85.69	86.34	85.79	86.77	86.93	87.41	88.8
H ₂ O calc	13.96854	14.10178	14.02373	14.24942	14.302	14.35241	14.53903
Total	99.65854	100.4418	99.81373	101.0194	101.232	101.7624	103.339

Cátions	oxigênio						
	=	24	H ₂ O=				
Si	9.410956	9.4426	9.481682	9.624635	9.621542	9.638929	9.513765
Al	2.65096	2.599601	2.548806	2.432055	2.438681	2.404262	2.53333
Fe	0.017189	0.009733	0.018448	0.001589	0	0.002666	0
Mn	0	0.00353	0.004969	0.000811	0.000323	0.001895	0
Mg	0.043481	0.047952	0.051231	0.056898	0.049513	0.04585	0.051762
Ca	0.920808	0.916892	0.930012	0.81902	0.814437	0.808442	0.847558
Sr	0.030868	0.024406	0.017018	0.015869	0.014619	0.013126	0.022266
Na	0.325338	0.347167	0.318225	0.371185	0.374657	0.408271	0.417025
K	0.079717	0.076002	0.071136	0.064561	0.062283	0.087341	0.080493
Ba	0.004687	0.005447	0.004064	0.002107	0.002156	0.00216	0.004627
F	0.035826	0.003248	0.011453	0.004285	0	0	0
Cl	0	0.005045	0.002537	0.018748	0.001244	0.012393	0.004991
H ₂ O	7	7	7	7	7	7	7

soma cations	13.484	13.47333	13.44559	13.38873	13.37821	13.41294	13.47082
soma Si							
Al	12.06192	12.0422	12.03049	12.05669	12.06022	12.04319	12.04709

Ca N2 K2	1.158891	1.158329	1.145775	1.054868	1.049682	1.071535	1.12321
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	---------