

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**ZEÓLITA NATURAL: USOS E APLICAÇÃO
NA REMOÇÃO DE FLUORETO NA ÁGUA**

Ricardo Eidt Gonçalves de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2004/26)**

**TF
A447
REG.z**

SÃO PAULO

2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Zeólita Natural: Usos e Aplicação na Remoção de
Fluoreto na Água**

Ricardo Eidt Gonçalves de Almeida

Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Rayner Aloys Schültz-Güttler _____

Prof. Dr. Rafael Hypolito _____

Prof. Dr. Ian McReath _____

São Paulo

2004

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**ZEÓLITA NATURAL: USOS E APLICAÇÃO
NA REMOÇÃO DE FLUORETO NA ÁGUA**

Ricardo Eidt Gonçalves de Almeida



Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2004/26)**

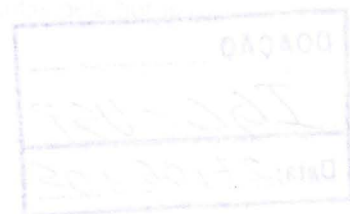
DEDALUS - Acervo - IGC



30900016370

SÃO PAULO

2004



**Dedico esta obra aos meus pais,
Ademar e Elizabeth,
meu irmão Guilherme,
aos primitivos
e ao pessoal do Covil.**

Sumário

Índice de Tabelas	3
Índice de Figuras.....	4
Índice de Fotos	5
Resumo	6
<i>Abstract</i>.....	7
1) Introdução	8
2) Aspectos gerais das zeólitas naturais.....	9
3) Objetivos.....	10
4) Justificativas	11
5) Fundamentação bibliográfica	12
6) Propriedades das zeólitas.....	13
6.1) Propriedade de troca catiônica das zeólitas naturais	13
6.2) Troca aniônica em zeólitas modificadas com surfactantes	14
7) Mineralogia das zeólitas.....	16
7.1) Classificação	16
7.2) Tipos de zeólitas	17
7.2.1) Zeólita com unidades T_5O_{10} – zeólita fibrosa	17
7.2.2) Zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pelos cantos incluindo também unidades finitas de quatro anéis compartilhadas pelas bordas e estruturas relacionadas.....	18
7.2.3) Zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pela borda	19
7.2.4) Zeólitas com seis anéis.....	19
7.2.5) Zeólitas do grupo mordenita	20
7.2.7) Zeólitas $T_{10}O_{20}$ – zeólita tabular	20
7.2.7) Ocorrências raras ou estruturas pouco definidas	21
8) Geologia das zeólitas naturais: gênese e tipos de ocorrência.....	22
8.1) Zeólitas em depósitos de lagos salinos e alcalinos	22
8.2) Zeólitas em solos e depósitos superficiais	22
8.3) Zeólitas em sedimentos de mar profundo.....	22

8.4) Zeólitas de baixa temperatura, sistemas abertos e fechados de cinzas vulcânicas (tephra).....	23
8.4.1) Alteração tephra em sistema aberto	23
8.4.2) Alteração tephra em sistema fechado.....	23
8.5) Depósito diagenético	23
8.6) Alteração hidrotermal	23
8.7) Zeólitas em fluxos de lava e ignimbrito.....	24
9) Caracterização da zeólita natural clinoptilolita.....	25
9.1) Metodologia de caracterização	25
9.2) Resultados das análises de caracterização	25
10) Aplicações e uso tecnológico das zeólitas naturais	28
10.1) Aplicação para tratamento de águas	28
10.2) Aplicação na indústria de construção	29
10.3) Aplicação na agronomia, horticultura e remediação de solo contaminado....	30
10.4) Outras aplicações	31
11) Considerações sobre o <i>Flúor</i>	32
11.1) Flúor.....	32
11.2) Concentração do flúor na água e nos alimentos	33
11.3) Benefícios e efeitos tóxicos do flúor à saúde do homem	34
11.3.1) Benefícios da água fluoretada	35
11.3.2) Toxicidade do flúor	36
12) Metas para remoção de fluoreto na água	37
13) Materiais e Métodos.....	38
14) Resultados dos testes.....	41
15) Discussão dos resultados	43
16) Considerações Finais.....	44
17) Referências bibliográficas	45
Agradecimentos	49

Índice de Tabelas

Tabela 1: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com unidades T_5O_{10} – Zeólita Fibrosa.....	18
Tabela 2: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pelos cantos incluindo também unidades finitas de quatro anéis compartilhadas pelas bordas e estruturas relacionadas.....	18
Tabela 3: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pela borda.....	19
Tabela 4: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com seis anéis.....	19-20
Tabela 5: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas do Grupo Mordenita.....	20
Tabela 6: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas $T_{10}O_{20}$ – zeólita tabular.....	20-21
Tabela 7: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com ocorrências raras ou com estruturas pouco definidas.....	21
Tabela 8: Composição química da zeólita natural.....	25
Tabela 9: Relação entre o silício e o alumínio na zeólita natural.....	26
Tabela 10: Quantificação das fases presentes obtidas pelo método de Rietveld....	27
Tabela 11: Resultados dos ensaios de meio denso para caracterização da zeólita natural.....	28
Tabela 12: Propriedades físicas e químicas do flúor.....	33
Tabela 13: Tabela com faixas ideais para teores de flúor na água em função das temperaturas anuais.....	34
Tabela 14: Tabela de resultados da análise de ânions para solução fluoretada 12,5 ppm de concentração.....	41
Tabela 15: Tabela de resultados da análise de ânions para solução fluoretada 25 ppm de concentração.....	41

Índice de Figuras

Figura 1: Características de algumas cavidades encontradas nas zeólitas naturais: (a) cavidade da cancrinita, (b) cavidade da gmelinita, (c) cavidade da chabazita, (d) cavidade da levina, (e) cavidade da erionita.....	17
Figura 2: Difrátograma de Raios-X obtido para a caracterização de composição mineral.....	26
Figura 3: Difrátograma de Raios-X obtidos para caracterização da zeólita natural calculado pelo método de Rietveld.....	27
Figura 4: Gráfico construído a partir dos resultados da análise de ânions para os testes de reação da zeólita natural modificada na remoção de fluoreto em solução com 25 ppm de concentração.....	42
Figura 5: Gráfico construído a partir dos resultados da análise de ânions para os testes de reação da zeólita natural modificada na remoção de fluoreto em solução com 12,5 ppm de concentração.....	42

Índice de Fotos

Foto 1: Foto microscópica de cristais de clinoptilolita natural.....**21**

Foto 2: Esquema da coluna de reação contendo o material zeolítico modificado.....**39**

Foto 3: Esquema das quatro colunas de reação contendo o material zeolítico modificado. Em cada coluna a zeólita reagiu estaticamente com as soluções fluoretadas – 12,5 e 25 ppm de concentração – durante quatro períodos de tempos diferentes: 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 4 horas.....**40**

Resumo

Este trabalho descreve as características mineralógicas e estruturais das zeólitas naturais. Também são listados tipos de ocorrências, formação, usos e aplicações tecnológicas.

A ênfase principal está direcionada no uso de zeólitas naturais como alternativa para remoção do ânion fluoreto na água mineral e contaminada. Além da água industrial, muitas fontes apresentam altas concentrações de fluoreto, inviabilizando seu uso para água potável.

Uma nota na literatura serviu de ponto de partida para este projeto.

Pelo fato do trabalho original, com toda parte experimental descrita detalhadamente, não pudera ser obtido, o objetivo deste trabalho é repetir estes experimentos e testar a habilidade da zeólita modificada de reduzir a quantidade de fluoreto na água.

Após caracterização química e mineralógica da zeólita natural de Cuba, comercialmente disponível, sua capacidade de retenção foi testada.

O material foi tratado com solução diluída de sulfato de alumínio, e posteriormente lavado para remoção do excesso. Depois, soluções contendo fluoreto, com concentrações iniciais de 12,5 e 25 ppm, reagiram por intervalos de tempos diferentes (meia hora, 1 hora, 2 horas e 4 horas). As soluções resultantes foram analisadas por método padrão de cromatografia no laboratório do CEPAS.

Nota-se que 50-75% do fluoreto é removido durante meia hora de reação. Após 1 hora de reação, observa-se uma redução na capacidade de remoção, provavelmente por saturação.

Este resultado comprova a capacidade da zeólita modificada para remoção do ânion flúor na água. Os mecanismos de retenção não puderam ser detalhados devido ao limite de tempo. Um projeto mais aprofundado esta sendo preparado.

Abstract

This work describes the mineralogical and structural characteristics of zeolites.

Beside this, their geological occurrence, formation and use in technical applications and processes are briefly listed.

The main emphasis, however, is given to the use of natural zeolites as a means to clean drinking water and to reduce the concentration of the anion fluorine in mineral or contaminated waters. Not only industrial but also some natural spring water show high fluorine concentrations, and these waters are not suitable as drinking waters.

A very short note in the literature about the use of zeolites for this prompted the idea for this project.

Since the original work, with all the details of the experimental part was written in polish and could not be obtained, the principal goal of this work has been repeat the experiments and to test the ability of modified zeolites to reduce the amount of fluorine in water.

Therefore, after a thorough chemical and mineralogical characterization of a natural zeolite from Cuba, commercially available, its retention capability has been tested.

The material has been treated with a dilute solution of alumina sulfate, then washed to remove the excess. Afterwards, fluorine containing solutions with 12,5 and 25 ppm reacted for fixed time intervals (one half, one, two and four hours) and the resulting fluorine concentration in the solutions measured by standard gas chromatography at the CEPAS.

It could be shown that between 50 to 75% of fluorine could be removed during the first half an hour. Longer runtimes does not remove more, saturation has been reached.

This result proves the possibility to use modified zeolite for the removal of the anion fluor. The mechanism of retention could not be investigated due to the limitations of time.

Further work is under way.

1) Introdução

O mundo enfrenta hoje uma demanda cada vez maior por água potável de boa qualidade, para tanto se faz necessário a remoção de contaminantes das sobras e efluentes das águas industriais, municipais (esgotos) e agrícolas. O tratamento para obter água potável é feito tanto para muitos recursos naturais como para sobras de água contendo quantidades de impurezas variadas, incluindo grandes partículas tais como microorganismos, sólidos suspensos ou dissolvidos ou substâncias coloidais inorgânicas e orgânicas.

O presente Trabalho de Formatura vem contribuir como uma alternativa para o avanço na área de tratamento de águas contaminadas, caso específico do fluoreto. Em função das condições climáticas as concentrações recomendáveis de F^- na água variam de 0,7 a 1,2 mg/l, sendo 1,0 mg/l o recomendável. Nas águas subterrâneas, em função da origem e modo de ocorrência, os teores de F^- podem ser muito superiores aos teores permitidos para consumo humano, sendo necessário remover o fluoreto em excesso antes do uso e consumo humano.

Zeólita natural é uma substância cristalina com uma estrutura caracterizada por um arranjo de tetraedros conectados, cada tetraedro constituído de quatro átomos de O envolvendo um cátion. Estes arranjos contêm cavidades abertas em forma de canais e caixas. Estes são geralmente ocupados por moléculas de H_2O e cátions extras que comumente são cambiáveis. Os canais são largos suficientes para permitir a passagem de determinadas espécies. Nas fases hidratadas, a desidratação ocorre à temperaturas em torno de $400^\circ C$ e é amplamente reversível. O arranjo pode ser interrompido por grupos (OH, F); estes ocupam a ápice do tetraedro que não se compartilha com o tetraedro adjacente (Armbruster & Gunter, 2001).

Segundo Kalló, D. (2001), muitas técnicas que utilizam zeólitas naturais para purificação da água são baseadas no comportamento único de troca catiônica das zeólitas através do qual cátions podem ser removidos da água trocando com os cátions dos sítios de troca das zeólitas. Um cátion prejudicial à saúde humana e animal muito comum na água é o NH_4^+ . Ele pode ser removido pela troca com cátions biologicamente aceitáveis como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou H^+ residentes nos sítios de troca catiônica das zeólitas. Felizmente, muitas zeólitas naturais (ex: clinoptilolita, mordenita, phillipsita, chabazita) são seletivas para NH_4^+ , isso significa que elas trocarão NH_4^+ mesmo na presença de grandes quantidades de cátions concorrentes. Clinoptilolita e mordenita também são seletivas para metais de transição (ex: Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), que estão

freqüentemente presentes em restos industriais e podem ser muitos tóxicos mesmo em concentrações baixas como alguns mg/L.

Além da troca de cátion intercrystalino, a superfície de cristais de zeólitas naturais pode atuar como sítios de adsorção ou filtros para moléculas orgânicas e microorganismos, o que pode contribuir significativamente no tratamento de águas residuais.

Baseados nesses estudos, o Trabalho de Formatura desenvolvido, constitui uma visão sobre a propriedade de troca catiônica e adsorção superficial da zeólita natural modificada, atuando como agente filtrador no tratamento de águas contaminadas, neste caso específico para o fluoreto.

2) Aspectos gerais das zeólitas naturais

De acordo com Da Luz, A.B., e Damasceno, E.C. (1998), as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted, com a descoberta da stilbita. O termo zeólita (**zéo** e **lithos**) vem do grego e significa pedra que ferve. Englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturadas em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T=Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio, onde cada tetraedro TO_4 compartilha cada oxigênio com o tetraedro adjacente.

Segundo Armbruster e Gunter (2001), de acordo com as recomendações de nomenclatura para zeólitas minerais (Coombs et al. 1998), há mais de 80 espécies distintas de zeólitas. Embora as zeólitas não sejam geologicamente abundantes como muitos outros grupos de minerais silicáticos, há talvez mais interesse na estrutura cristalina das zeólitas do que em qualquer outro grupo mineral, como evidenciado pelo número de refinamentos de sua estrutura.

Oxigênio e sílica são os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre, seguido por Al, Fe, Ca, Na, Mg, K. Junto com H, Ba, e Sr, estes também são os elementos mais encontrados na maioria das zeólitas minerais. Os dois princípios mais importantes para compreender as zeólitas (ou qualquer grupo mineral) é que o balanço de cargas deve ser mantido (isto é, a soma das valências de cargas dos íons na fórmula química deve ser igual a zero) e os átomos devem encaixar-se de modo a formar uma estrutura estável sobre as condições de formação. Zeólitas se formam sobre baixas pressões e temperaturas em presença de H_2O . Seu arranjo é mais aberto, isto é, possui menor densidade, em relação a outros silicatos (Armbruster, Th., e Gunter, M.E., 2001).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou

outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intercrystalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intercrystalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Da Luz, A.B., e Damasceno, E.C., 1998).

3) Objetivos

Em alguns casos, o fluoreto excede 1 mg/L no abastecimento de água potável, devendo ser removida antes de ser consumida. Num primeiro uso de zeólita modificada, Kravchenko et al. (1990) reagiu clinoptilolita com sulfato de alumínio, funcionando como um específico absorvente para fluoreto. A clinoptilolita foi modificada passando uma solução 0,5% sulfato de alumínio (com velocidade linear de 10 m/h por 1,0-1,5 h) através de uma camada com filtro constituído de grãos de clinoptilolita com 1-3 mm de tamanho, provenientes de Trans-Carpathia, Ucrânia. Em seguida, a cama de filtração foi lavada com própria água artesianas até que o Al^{3+} no efluente decrescesse para 0,5 mg/L. A concentração do fluoreto presente na água artesianas de 2-9 mg F⁻/L foi reduzida para menos de 1 mg F⁻/L após passar pelas colunas contendo clinoptilolita modificada. O fluoreto subiu para 1,0-1,2 mg F⁻/L depois de passar 80 BV (volumes de reagente) de água artesianas através das colunas, onde nesse ponto cessa a filtração e se realiza a regeneração tratando novamente as colunas com solução de sulfato de alumínio descrita acima. A remoção de íons fluoreto é realizada de três formas: troca iônica, complexos de fluoreto de alumínio saltando para os cátions nos sítios de troca da clinoptilolita, ou por absorção molecular de sais de fluoreto; apenas troca iônica parece um mecanismo inviável para este processo (Kalló, D., 2001).

O objetivo central deste Trabalho de Formatura é demonstrar a aplicabilidade da zeólita natural modificada para a remoção de fluoreto em excesso na água, repetindo o experimento listado acima para a verificação dos resultados mencionados na literatura de remoção do ânion fluoreto. Foram adquiridas zeólitas naturais – *clinoptilolita* – depósito de Tasajeras, Cuba, junto à empresa Celta Brasil Imp Exp Ltda, empresa na qual desenvolve produtos à base dessas zeólitas naturais para variadas aplicações tecnológicas.

O escopo de trabalho foi baseado em pesquisa e levantamento bibliográfico, no que concerne aos experimentos de uso da zeólita natural no tratamento de água e efluente, bem como um estudo de caracterização das zeólitas naturais e suas propriedades. Para o experimento propriamente dito, o método utilizado consistiu em preparar as colunas de reação contendo material zeolítico modificado e reagir estaticamente, ou seja, numa reação

estática, as soluções fluoretadas com teor pré-estabelecido, em quatro períodos de tempo diferentes: 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 4 horas, gerando assim, retenção de fluoreto pela troca aniônica e por adsorção superficial das zeólitas modificadas em função do tempo. A quantificação de fluoreto foi feita por Cromatografia, DIONEX, realizado no laboratório do CEPAS (Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas – IGc USP).

4) Justificativas

Com a crescente preocupação nas condições e controle do meio ambiente, e tendo em vista o número elevado de agressões a este, devido aos despejos industriais jogados sem nenhum controle nas águas dos rios, lagos e oceanos, é de grande importância o desenvolvimento de novos processos e materiais que recuperem a qualidade das águas, para a recuperação e manutenção do equilíbrio dos ecossistemas. Neste contexto, as zeólitas desempenham papel importante devido à sua característica de intercâmbio iônico.

De acordo com Kalló, D. (2001), a eficiência de filtração utilizando filtros de areia pode ser elevada adicionando rocha zeolítica porosa apresentando área superficial substancialmente maior que da areia. Por exemplo, a área superficial de rochas zeolíticas é de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que a areia tem área superficial aproximadamente de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$. Como pode ser esperado, o aumento de área fornece área adicional para a adsorção de sólidos suspensos, microorganismos, e outros materiais em solução. Os íons da amônia removidos da água podem servir de fonte de nutrientes para microorganismos (ex: bactérias nitrificantes) que aderem à superfície cristalina entre macro poros das rochas zeolíticas. Bactérias nitrificantes convertem NH_4^+ em NO_3^- , que pode ser eficientemente removidas da água (ver Galindo et al. 2000). Então, a purificação da água é obtida através da combinação de troca iônica, filtração, e /ou processos microbiológicos usando camas de material zeolítico.

Estudos demonstram a grande seletividade que algumas zeólitas possuem em relação aos íons chumbo (Pb^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}), e portanto, pode-se utilizá-las no tratamento de águas residuais de indústrias que fabricam pilhas e baterias eletroquímicas, onde este metal é muito utilizado, sendo um poluente perigoso (Kalló, D., 2001).

Como enfatizado em discussões sobre tratamentos para sobras radioativas, clinoptilolita e mordenita, possuem muita seletividade para Cs^+ e Sr^{2+} e podem, portanto, ser usados para remover quantidades minúsculas de ^{137}Cs e ^{90}Sr radioativo dos restos de processo nuclear (Kalló, D., 2001).

Em ambientes com presença de minerais ricos em íons fluoreto em sua composição (fluorita, por exemplo), a ação do intemperismo nessa rocha promove um aumento na concentração de fluoreto no solo, causando um aumento do mesmo na água subterrânea, como acontece em poços artesianos na cidade de Ribeirão Preto, interior do Estado de São

Paulo. Através da propriedade de troca aniônica das zeólitas naturais modificadas, os íons fluoreto presentes nessa água, podem ser retirados reagindo essa água fluoretada em colunas de reação contendo material zeolítico modificado, atuando como removedor de ânions, de modo a reduzir essa concentração e mesmo de aproximá-la para um nível dentro do permitido para consumo humano.

5) Fundamentação bibliográfica

Segundo Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C. (1998), no ano de 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, foi constatado que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, esse fenômeno foi denominado de peneiramento molecular e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais.

Em 1951, foi realizada a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de raios-X com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, pela falta de técnicas adequadas. As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, com composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução ou gel de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C. 1998).

De acordo com Pabalan, R. T., e Bertetti, F. P. (2001), devido à favorável seletividade de troca iônica das zeólitas naturais para certos cátions, tais como Cs^+ , Sr^{2+} , e NH_4^+ , estes minerais tem sido estudados para seu uso potencial no tratamento de sobras nucleares, sobras de água municipal e industrial, e na drenagem de minas com águas ácidas. Zeólitas naturais também têm sido estudadas para potencial uso em remediação de sítios contaminados com produtos de fissão tais como ^{90}Sr e $^{135,137}\text{Cs}$, e na remediação de solos contaminados com metais pesados.

Segundo Kalló, D. (2001), foi reconhecido o uso de um tufo zeolítico proveniente da Itália, contendo quantidades diferentes de chabazita e phillipsita, para o tratamento da água com detritos da criação de porcos. Essa água residual foi percolada através de camas fixas contendo materiais zeolíticos em sua forma original (troca de cátions nativos) e em sua forma modificada com Na após regeneração com NaCl. A eficiência da capacidade de troca da NH_4^+ por materiais zeolíticos em sua forma original variou de 0.4-0.9 meq NH_4^+ /g, enquanto nas formas modificada com Na aumentou para 1.2-1.7 meq NH_4^+ /g.

Um tufo proveniente da Itália enriquecido com phillipsita foi usado para remover mais de 95% de NH_4^+ das sobras de água municipal. O tufo enriquecido em phillipsita foi exaurido após a passagem de 350 BV (*Bed Volumes* – volume do reagente) de sobras da água municipal através das colunas. As camas exauridas foram regeneradas com solução de NaCl que resultou em completa troca de Na^+ e a eficiência da capacidade de troca da NH_4^+ aumentou após a regeneração. A phillipsita não apresentou perda da capacidade de troca da NH_4^+ após 35 ciclos de operação.

Também foi apresentada uma descrição detalhada do uso da zeólita natural para remoção e fixação de radionuclídeos, incluindo (1) remoção de ^{137}Cs de restos radioativos de alto nível; (2) descontaminação de restos apresentando níveis baixos a intermediário; e (3) fixação de sobras radioativas para a armazenagem longa. Eles descobriram que outras zeólitas naturais, incluindo chabazita, erionita, e mordenita, em adição com clinoptilolita, têm alta seletividade para Cs^{2+} .

6) Propriedades das zeólitas

6.1) Propriedade de troca catiônica das zeólitas naturais

As zeólitas são constituídas por arranjos tetraédricos tridimensional de $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ onde todos íons oxigênio de cada tetraedro é compartilhado com o tetraedro adjacente. A presença de Al^{3+} em lugar de Si^{4+} na estrutura gera uma deficiência de carga positiva no arranjo estrutural. A rede de cargas negativas é balanceada por cátions, principalmente Na^+ , K^+ , e Ca^{2+} , com menor frequência Li^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , e Ba^{2+} , que estão situadas nas cavidades da estrutura. As estruturas das zeólitas são notavelmente abertas, e aproximadamente 50% do volume de vazios das zeólitas desidratadas são conhecidas (Pabalan, R. T., e Bertetti, F. P., 2001).

Foi idealizada e proposta a seguinte fórmula geral para zeólitas naturais (Gottardi 1978; Gottardi e Galli 1985):

$(\text{M}_x^+, \text{M}_y^{2+})[\text{Al}_{(x+2y)}\text{Si}_{n-(x+2y)}\text{O}_{2n}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^+ representa cátions monovalentes com estequiometria x , e M^{2+} representa cátions bivalentes com estequiometria y . Os cátions entre parênteses são os cátions cambiáveis. Os que estão entre colchetes são os cátions estruturais, pois, junto com o oxigênio, eles fazem a base do arranjo da estrutura. O valor de m indica a quantidade de moléculas de água na estrutura e proporciona uma idéia do volume de canais em relação ao volume total. Normalmente, esse número não excede metade do número de arranjo de oxigênios, e $n/2 < m < n$ (Gottardi 1978). A razão $(\text{Si} + \text{Al}):\text{O}$ da zeólita é 1:2, e o número de Al^{3+} tetraédrico é igual a soma de cargas positivas $(x+2y)$ de cátions cambiáveis na fórmula idealizada. Portanto, teoricamente a capacidade de troca catiônica (CEC – “*cation-exchange capacity*”) está primeiramente em função da densidade

de cargas da estrutura aniônica, ou seja, o grau de substituição de Si^{4+} por Al^{3+} no arranjo tetraédrico. Quanto maior for a substituição por Al^{3+} , maior será a quantidade de cátions para manter a neutralidade elétrica e, portanto, maior a capacidade de troca catiônica (CEC). Por exemplo, um estudo realizado por Zamzow et al. (1990) na sorção de metal pesado por zeólita natural mostrou uma correlação linear entre a razão Si/Al da zeólita e a capacidade de troca iônica por Pb^{2+} , na seguinte ordem: phillipsita > chabazita > erionita > clinoptilolita > mordenita.

Segundo Pabalan, R. T., e Bertetti, F. P. (2001), os cátions intercambiáveis de uma zeólita estão apoiados somente no arranjo aniônico e, numa primeira aproximação, podem ser removidos ou facilmente intercambiados lavando-se a zeólita com uma solução concentrada de outro cátion. Na prática, o comportamento de troca iônica das zeólitas depende de outros fatores, incluindo: (1) a tipologia do arranjo (configuração e dimensão dos canais); (2) a forma e tamanho do íon (polarizabilidade); (3) densidade de carga da estrutura aniônica; (4) carga iônica; e (5) concentração da solução eletrolítica externa (Barrer 1978). O caráter de difusão de uma zeólita depende do número de canais e de sua configuração espacial. Todos os outros fatores permanecem o mesmo e a difusão de cátions é mais rápido através de zeólitas com sistemas de canais tri-dimensional do que em sistemas de canais uni ou bi-dimensional. O tamanho do íon, bem como as dimensões do canal, determina se um dado cátion irá encaixar-se no arranjo. Por exemplo, chabazita exclui completamente íons La^{3+} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, e $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, devido ao grande tamanho destes cátions (Breck 1974). A analcima, a qual tem estrutura densa e canais e cavidades não interconectadas, exibem troca iônica limitada de seu Na^+ para outros cátions, sobretudo à temperatura ambiente. Temperaturas elevadas até certo ponto podem compensar o efeito de raios iônicos grande. Portanto, à temperaturas elevadas, o Na^+ na analcima pode ser completamente trocada por K^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ , e Rb^+ (Vaughn 1978).

6.2) Troca aniônica em zeólitas modificadas com surfactantes

A rede estrutural de cargas negativas das zeólitas naturais, que resulta numa seletividade de troca iônica favorável para muitos cátions, também provoca pouca ou nenhuma afinidade das zeólitas naturais para ânions, como os oxiânions de metais tóxicos como cromato (CrO_4^{2-}), selenato (SeO_4^{2-}), e pertechnetato (TcO_4^-). Igualmente, afinidade de sorção para actinídeos como urânio e netuno, que sorbe primariamente por mecanismos de complexão superficial, também é limitada (Pabalan et al. 1998; Bertetti et al. 1998).

De acordo com Pabalan, R. T., e Bertetti, F. P. (2001), surfactantes catiônicos têm sido utilizados para modificar a superfície das zeólitas no intuito de realçar a capacidade de sorção das zeólitas naturais. Em fase aquosa os surfactantes catiônicos se associam em "micelhos" devido ao um efeito hidrofóbico. Na presença das zeólitas, o surfactante sorbe

para a superfície da zeólita carregada negativamente e forma uma camada dupla de moléculas surfactantes semelhante a uma camada de lipídio (Li e Bowman 1997; Sullivan et al. 1998). A sorção de surfactante promove a mudança de carga da superfície de negativa para positiva e um aumento no conteúdo de carbono orgânico em 5 wt % na zeólita. A carga positiva da superfície, a qual proporciona sítios de sorção de ânions, resulta quando grupos chefe de surfactantes carregados positivamente estão presentes e dispersos em solução, onde são balanceados por íons de cargas opostas que podem ser recuperados por outros ânions em solução (Li e Bowman 1997; Sullivan et al. 1998). As moléculas surfactantes relativamente grandes não entram nos canais das zeólitas e tampouco acessam os sítios de troca catiônica internos. Logo, um pouco da CEC (capacidade de troca catiônica) original da zeólita é conservada para sorção de cátions. Além disso, a rica camada orgânica superficial proporciona um meio divisor para sorção apolar orgânica, tais como solventes clorados e componentes combustíveis. Portanto, a zeólita modificada pode simultaneamente sorver cátions inorgânicos, ânions inorgânicos, e moléculas apolares orgânicas (Haggerty e Bowman 1994; Bowman et al. 1995). A magnitude e estabilidade de sorção dos surfactantes nas zeólitas e a troca aniônica são influenciados por íons de cargas opostas (ex: Cl^- , Br^- , ou HSO_4^-) do surfactante (Li e Bowman 1997).

Estudos recentes demonstraram que o tratamento da clinoptilolita com surfactantes catiônicos, por exemplo, brometo de hexadeciltrimetilamonio, resulta em uma zeólita modificada que apresenta uma forte seletividade para selenato e cromato, bem como moléculas apolares orgânicas, tais como benzeno, 1,1,1-tricloroetano, e percloroetileno, mas também possui seletividade de troca catiônica para cátions de metais pesados, tal como Pb^{2+} (Haggerty e Bowman 1994; Bowman et al. 1995). Estudos adicionais investigando a sorção de actinídeos nas zeólitas modificadas indicam que a modificação surfactante também realça a habilidade da clinoptilolita de sorver U^{6+} , particularmente em níveis de pH maior que 6, onde a sorção de U^{6+} na zeólita não modificada é particularmente baixa devido à formação aquosa de complexos carbonáticos de U^{6+} aniônico (Prikryl e Pabalan 1999).

Embora as informações sobre troca aniônica sobre as zeólitas modificadas com surfactantes sejam limitadas comparadas com a quantidade de informação disponível sobre troca catiônica nas zeólitas naturais, estudos publicados sugerem que a modificação com surfactante oferecem um grande potencial para a aplicação das zeólitas naturais na indústria e no meio ambiente.

7) Mineralogia das zeólitas

7.1) Classificação

Atualmente, segundo Armbruster, Th., e Gunter, M.E. (2001), três esquemas de classificação são amplamente usados para zeólitas. Dois destes baseados especificamente sobre aspectos definidos da estrutura do cristal, enquanto o terceiro possui uma base mais histórica, colocando zeólitas com propriedades similares (morfologia, ex.) no mesmo grupo. Como as propriedades físicas de um mineral (morfologia, ex.) estão relacionadas com sua estrutura cristalina, este terceiro esquema é também baseado indiretamente sobre a estrutura dos cristais de zeólitas.

A primeira classificação é baseada no arranjo estrutural, onde arranjos distintos recebem um código de três letras (Meier et al. 1996). Por exemplo, o arranjo da heulandita e da clinoptilolita é idêntico. Um código de arranjo HEU é assinalado para estes dois tipos de zeólitas. Heulandita foi nomeada primeiro que clinoptilolita, ganhando prioridade para nomenclatura. O arranjo da natrolita, mesolita, scolecita, e gonnardita são todas idênticas, e o código NAT é usado para descrever estas quatro zeólitas. Novamente, a natrolita foi a primeira do grupo a ser descoberta.

Um segundo método estrutural para classificação de zeólitas é baseada no conceito denominado “unidade de construção secundária”, da sigla em inglês ‘SBU’ (*secondary building units*). A unidade de construção primária para zeólitas é o tetraedro; SBU’s são arranjos geométricos do tetraedro em grupos tais como: anéis, cadeias, lâminas ou arranjos. Nas zeólitas, agrupamentos de tetraedro também existem entre o arranjo da estrutura. Muito freqüentemente, estas SBU’s tendem a controlar a morfologia da zeólita. Breck, D.W. (1974), listou sete grandes grupos de zeólitas baseados na geometria das unidades de construção secundária.

O terceiro esquema para classificação é semelhante ao da classificação em SBU de Breck, D.W. (1974), exceto o fato de incluir algum contexto histórico de como as zeólitas foram descobertas e nomeadas. Este esquema utiliza uma combinação de nomes de grupos de zeólitas que possuem SBUs específico, sendo o mais amplamente usado pelos geólogos.

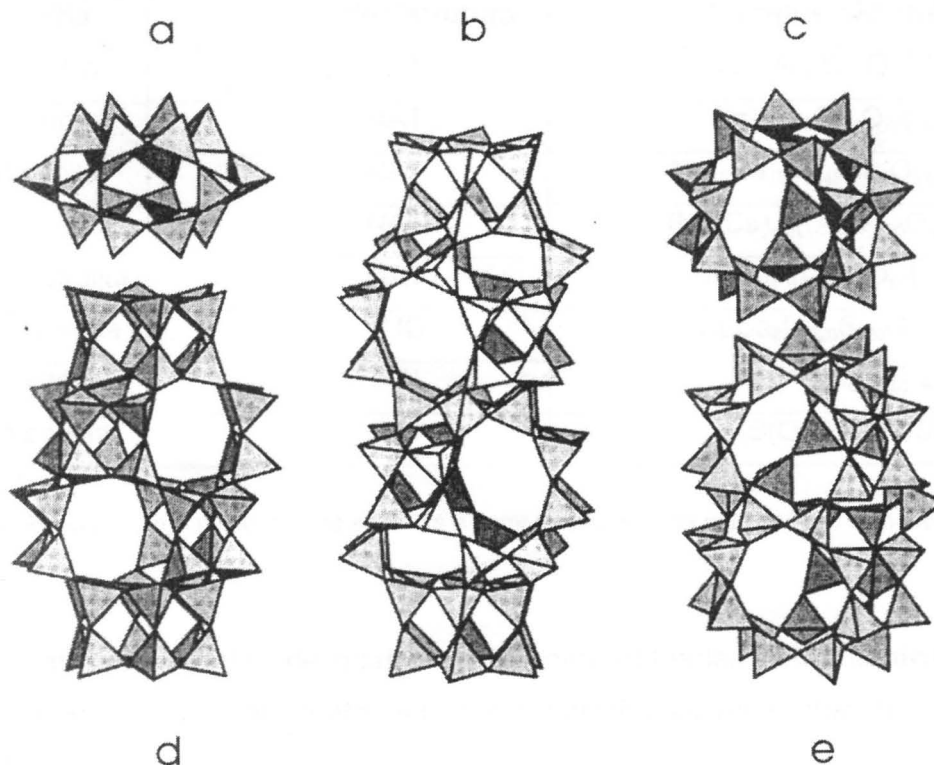


Figura 1: Características de algumas cavidades encontradas nas zeólitas naturais: (a) cavidade da cancrinita, (b) cavidade da gmelinita, (c) cavidade da chabazita, (d) cavidade da levina, (e) cavidade da erionita (Armbruster, Th., e Gunter, M.E., 2001).

7.2) Tipos de zeólitas

De acordo com Armbruster, Th., e Gunter, M.E. (2001), existem os seguintes tipos de zeólitas:

7.2.1) Zeólita com unidades T_5O_{10} – zeólita fibrosa

Morfologicamente, este subgrupo geralmente aparece como agulhas e cristais fibrosos prolongados paralelamente a cadeia tetraedral. Devido a essa morfologia dominante, este subgrupo de zeólitas é geralmente referido como zeólitas fibrosas (Gottardi e Galli 1985).

Existem três tipos diferentes de arranjos baseados nas conexões de cadeias tetraedrais T_5O_{10} , sendo a única diferença ligada ao tipo e posição dos canais ocupados. Estas diferenças no conteúdo dos canais também está relacionado com as conexões de cadeias T_5O_{10} , relação Si/Al, e ordem de (Si,Al) nas cadeias.

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Natrolita	NAT	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Scolecita	NAT	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Mesolita	NAT	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}]\cdot 64\text{H}_2\text{O}$
Gonnardita	NAT	$(\text{Na},\text{Ca})_{6,8}[(\text{Al},\text{Si})_{20}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Paranatrolita	NAT	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	THO	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Edingtonita	EDI	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kalborsita	EDI	$\text{K}_6\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}]$

Tabela 1: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com unidades T_5O_{10} – Zeólita Fibrosa.

7.2.2) Zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pelos cantos incluindo também unidades finitas de quatro anéis compartilhadas pelas bordas e estruturas relacionadas

Este grupo é uma extensão da definição de Gottardi e Galli (1985) como “zeólitas com simples cadeias de 4 anéis conectados”. Ela é uma extensão em vista de novas descrições de arranjos para zeólitas naturais.

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Analcina	ANA	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Wairakita	ANA	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Pollucita	ANA	$\text{Cs}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]$
Leucita	ANA	$\text{K}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]$
Ammonioleucita	ANA	$(\text{NH}_4)_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]$
Hsianghualita	ANA	$\text{Li}_{16}\text{Ca}_{24}\text{F}_{16}[\text{Be}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96}]$
Laumontita	LAU	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]\cdot 18\text{-}14\text{H}_2\text{O}$
Yugawaralita	YUG	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Goosecreekita	GOO	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Montesommaita	MON	$(\text{K},\text{Na})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Roggianita	-RON	$\text{Ca}_2[\text{Be}(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}]\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Parthéita	-PAR	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabela 2: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pelos cantos incluindo também unidades finitas de quatro anéis compartilhadas pelas bordas e estruturas relacionadas.

7.2.3) Zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pela borda

Este tipo de arranjo possui quatro ápices tetraedrais apontando para cima (U) e quatro ápices tetraedrais apontando para baixo (D). A direção de arranjo da cadeia pode ser descrita como UUUUUDD (U=*up*, D=*down*). Smith (1978) e Sato (1979) demonstraram que há dezessete possibilidades de conectar essa dupla sequência de arranjo, mas somente três destes foram observados em zeólitas minerais. Diferentes tipos de arranjo são encontrados para mazzita, perialita, e boggsita.

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Gismondina	GIS	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Garronita	GIS	$\text{NaCa}_{2.5}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Amicita	GIS	$\text{Na}_4\text{K}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Gobbsita	GIS	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	PHI	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5},\text{Na})_4[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Harmotome	PHI	$\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.5},\text{Na})[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Merlinoita	MER	$\text{K}_6\text{Ca}_2\text{Na}[\text{Al}_{11}\text{Si}_{21}\text{O}_{64}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Mazzita	MAS	$\text{Mg}_{2.5}\text{K}_2\text{Ca}_{1.5}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Perialita	LTL	$\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr})[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Boggista	BOG	$\text{Ca}_7(\text{Na},\text{K})_4[\text{Al}_{18}\text{Si}_{78}\text{O}_{192}]\cdot 70\text{H}_2\text{O}$
Paulingita	PAU	$\text{K}_{58}\text{Ca}_{42}\text{Na}_{10}\text{Ba}_{10}[\text{Al}_{172}\text{Si}_{500}\text{O}_{1344}]\cdot 490\text{H}_2\text{O}$

Tabela 3: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com cadeias de quatro anéis compartilhadas pela borda.

7.2.4) Zeólitas com seis anéis

Uma das características na família estrutural destes minerais é o empilhamento de falhas na sequência dos seis anéis, sendo eles duplos ou simples. Seguindo a classificação de Gottardi e Galli (1985), faujasita (FAU) e pahasapaita (RHO) também estão incluídas neste grupo.

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Gmelinita	GME	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5})_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	CHA	$(\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Willhendersonita	CHA	$\text{Ca}_2(\text{Ca}_{0.5},\text{K})_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Levyna	LEV	$(\text{Ca}_{0.5},\text{Na})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Erionita	ERI	$K_2(Ca_{0.5},Na)_7[Al_9Si_{27}O_{72}].28H_2O$
Bellbergita	EAB	$Ca_5(Sr,Ba)_3(Na,K)_2[Al_{18}Si_{18}O_{72}].30H_2O$
Offretita	OFF	$CaMgK[Al_5Si_{13}O_{36}].16H_2O$
Faujasita	FAU	$(Na,K,Ca_{0.5},Mg_{0.5})_{56}[Al_{56}Si_{136}O_{384}].235H_2O$
Pahasapaita	RHO	$(Ca_{5.5}Li_{3.6}K_{1.2}Na_{0.2})Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}].38H_2O$

Tabela 4: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com seis anéis.

7.2.5) Zeólitas do grupo mordenita

As estruturas designadas para este subgrupo podem ser constituídas por cinco anéis simples, com um tetraedro fixado. Arranjos podem ser construídos a partir de lâminas onde metade dos ápices tetraedrais aponta para cima e metade para baixo.

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Mordenita	MOR	$Na_3Ca_2K[Al_8Si_{40}O_{96}].28H_2O$
Maricopaita	MOR	$Pb_7Ca_2[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}].n(H_2O,OH)$
Dachiardita	DAC	$(Ca_{0.5},Na,K)_4[Al_4Si_{20}O_{48}].18H_2O$
Epistilbita	EPI	$Ca_3[Al_6Si_{18}O_{48}].16H_2O$
Ferriarita	FER	$(Mg_{0.5},Na,K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}].20H_2O$
Bikitaita	BIK	$Li_2[Al_2Si_4O_{12}].2H_2O$

Tabela 5: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas do Grupo Mordenita.

7.2.7) Zeólitas T₁₀O₂₀ – zeólita tabular

Os blocos de construção para este grupo de zeólitas são as cadeias de tetraedros T₁₀O₂₀ (Al,Si)O₄ paralelos ao eixo-**a** (Breck 1974). Todas a zeólitas desta subgrupo exibe uma morfologia tabular e e m geral exibe clivagem (010) p perfeita d evido à fraqueza d ada pela estrutura na direção do eixo-**b**.

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Heulandita- Clinoptilolita (foto 1)	HEU	$(Na,K,Ca_{0.5})_7[Al_7Si_{29}O_{72}].22H_2O$
Stilbita	STI	$NaCa_4[Al_9Si_{27}O_{72}].30H_2O$
Stellerita	STI	$Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}].28H_2O$

Barrerita	STI	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Brewsterita	BRE	$(\text{Sr},\text{Ba})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabela 6: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$ – zeólita tabular.

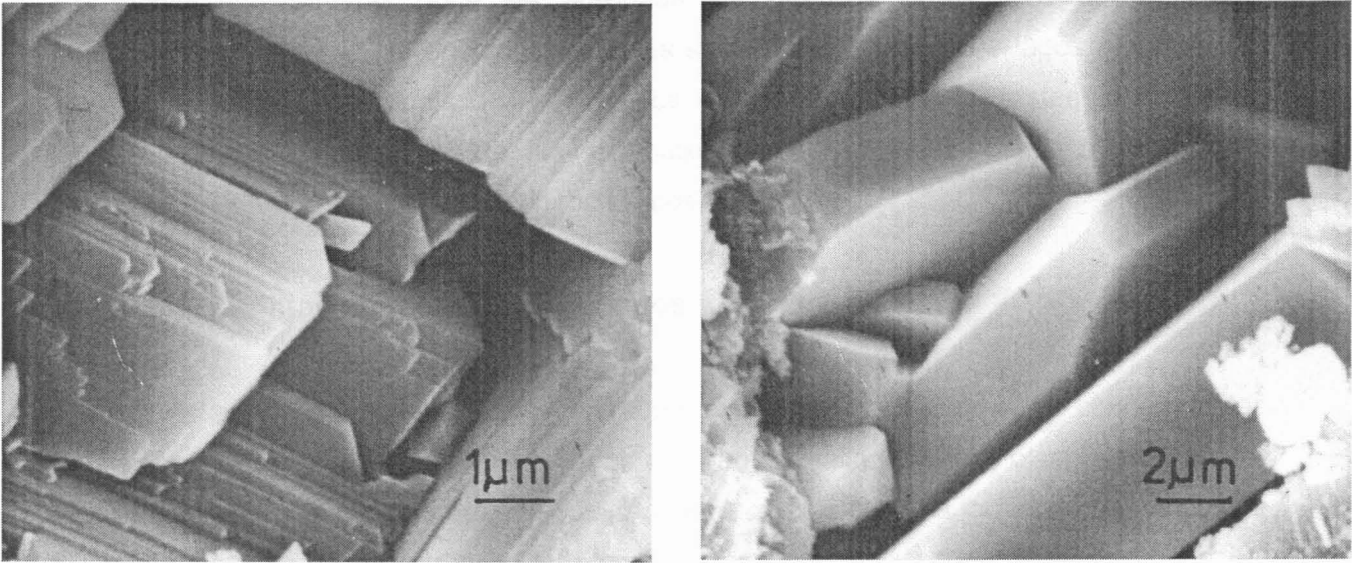


Foto 1: Foto microscópica de cristais de clinoptilolita natural (Prof. Dr. Gerardo Rodríguez-Fuentes. Zeolitas: Características, Propiedades y Utilizaciones Industriales. Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas. Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana.

7.2.7) Ocorrências raras ou estruturas pouco definidas

Zeólita	Tipo de Estrutura	Composição Química
Lovdarita	LOV	$\text{Na}_{13}\text{K}_4[\text{Be}_8\text{AlSi}_{27}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Weinebeneita	WEI	$\text{Ca}_4[\text{Be}_{12}\text{P}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_8]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gaultita	VSV	$\text{Na}_4[\text{Zn}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Chiavennita	-CHI	$\text{CaMn}[\text{Be}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Tschernichita	BEA	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Gottardiita	NES	$\text{Ca}_5\text{Na}_3\text{Mg}_3[\text{Al}_{19}\text{Si}_{117}\text{O}_{272}]\cdot 93\text{H}_2\text{O}$
Terranovaita	TER	$\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Al}_{12}\text{Si}_{68}\text{O}_{160}]\cdot >29\text{H}_2\text{O}$
Mutianita	MFI	$\text{Na}_3\text{Ca}_4[\text{Al}_{11}\text{Si}_{85}\text{O}_{192}]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$
Tschörtnerita	TSC	$\text{Ca}_6\text{Cu}_3\text{SrK}(\text{OH})_9[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Cowlesita	Desconhecida	$\text{Ca}_{5,5}(\text{Na},\text{K})[\text{Al}_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{60}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Tabela 7: Tabela contendo o nome, tipo de estrutura e composição química para zeólitas com ocorrências raras ou com estruturas pouco definidas.

8) Geologia das zeólitas naturais: gênese e tipos de ocorrência

Segundo Hay, R.L., e Sheppard, R.A. (2001), a maioria das ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares pode ser agrupada em um dos vários tipos de ambientes geológicos ou sistemas hidrogeológicos. Estes são: (1) lagos salinos e lagos alcalinos; (2) solos e depósitos superficiais; (3) sedimentos de mar profundo; (4) sistemas abertos a fechados de cinzas vulcânicas (tephra) em baixas temperaturas; (5) depósito diagenético; (6) alteração hidrotermal e (7) fluxos piroclásticos.

8.1) Zeólitas em depósitos de lagos salinos e alcalinos

Neste tipo de ambiente são encontrados relativamente as mais puras concentrações de zeólitas naturais. O elevado pH de lagos altamente alcalinos salinos dissolve carbonato-bicarbonato de sódio e/ou borato de sódio. As zeólitas mais comuns formadas por cinzas de sílica vítrea são phillipsita, clinoptilolita, e erionita; menos comum são mordenita e chabazita, e aparentemente raro a merlinoita.

8.2) Zeólitas em solos e depósitos superficiais

Muitas zeólitas presentes nos solos são herdadas de material com origem zeolítica, mas a formação de zeólitas *in situ* (pedogênico) nos solos é claramente demonstrada por muitos exemplos. As zeólitas formadas em solos incluem analcima, phillipsita, clinoptilolita, chabazita, e natrolita. Estes podem se formar em solos altamente alcalinos provenientes de materiais aluminossilicáticos cristalino e vítreo, incluindo minerais de argila. As zeólitas são destruídas em solos neutros e ácidos.

8.3) Zeólitas em sedimentos de mar profundo

As zeólitas em sedimentos de mar profundo formam-se relativamente à baixas temperaturas, e as principais zeólitas são phillipsita e clinoptilolita. O próximo em abundância é analcima, e muitas outras zeólitas têm sido identificadas incluindo harmotoma, heulandita, mordenita, erionita, chabazita, gmelinita, thomsonita, natrolita, laumontita, waikarita, e merlinoita. Waikarita, heulandita, mordenita, e algumas outras do último grupo são provavelmente relatados devido ao alto gradiente geotermal causado pela colocação de fontes quentes como intrusões de magma basáltico (e.g. Vitali et al. 1995).

8.4) Zeólitas de baixa temperatura, sistemas abertos e fechados de cinzas vulcânicas (tephra)

8.4.1) Alteração tephra em sistema aberto

O sistema hidrológico aberto varia grandemente em escala e em sua relação com o quadro da água, dependendo de uma extensão considerável da composição tephra. Neste tipo de sistema, a hidrólise é acompanhada por percolação de água meteórica. As zeólitas mais comuns em tephra alcalino e de pouca sílica são phillipsita e chabazita. Ao contrário, acúmulos não-marinhos de tephra silícica geralmente alcançam espessuras de centenas de metros ou mais para desenvolver zeólitas através da hidrólise de sistemas abertos. Muitos depósitos zeolíticos tipo sistema aberto, são relativamente espessos, de alto grau, e passíveis de serem extraídos.

8.4.2) Alteração tephra em sistema fechado

Sedimentos finos provenientes de assoalho do mar profundo podem constituir sistemas que são suficientemente fechados para dar origem a hidrólise de camadas de cinza silícica em esmectitas seguida por cristalização das zeólitas. A permeabilidade é baixa, e os poros com fluído são uma excessão na interferência, pois a deformação ou uma fonte de calor local causa movimento de fluídos.

8.5) Depósito diagenético

O depósito diagenético aplica-se para aquelas zeólitas formadas em escala regional por espesso acúmulo de rocha sedimentar. Grandes quantidades de zeólitas são formadas somente em depósitos diagenéticos provenientes de depósitos vulcanoclásticos, que são comumente zonados verticalmente, refletindo fundamentalmente o aumento da temperatura com a profundidade.

8.6) Alteração hidrotermal

Segundo Hay, R.L., Sheppard, R.A. (2001), as zeólitas e minerais associados à alteração hidrotermal, muitos deles relacionadas com vulcanismo e/ou intrusões ígneas, são zonados em relação à temperatura, mas o zonamento pode não ser bem definido em gradientes muito alto. Na Finlândia, por exemplo, o zonamento mineralógico é muito melhor definido em áreas com gradientes menor que 150°C/km do que em áreas com gradientes maior que 200°C/km (Kristmannsdóttir e Tómasson 1978). A assembléia mineral difere

amplamente entre diferentes áreas termais, refletindo diferenças na rocha hospedeira, temperatura de formação, e química do fluido. Waikarita e yugawaralita, por exemplo, são mais comum como minerais hidrotermais do que produtos de depósito diagenético (Iijima e Utada 1972). As diferenças de temperaturas são indubitavelmente devido a uma combinação de fatores cinéticos e de diferenças nos fluidos dos poros e composição original.

8.7) Zeólitas em fluxos de lava e ignimbrito

Zeólitas em lavas relativamente fresca são comumente supostas de ter se formado a partir de soluções magmáticas (Wise e Kleck 1988) e/ou de interação de lava com água meteórica durante o resfriamento do fluxo (Tschernich 1992). Merino et al. (1995) recentemente propôs uma origem envolvendo soluções magmáticas a altas temperaturas para aquelas zeólitas associadas com ágata bandada em torrentes de basaltos. Pela hipótese de Merino et al. (1995), ágata em torrentes de basaltos não se cristaliza a partir de soluções aquosas, mas a partir de torrões de sílica polímera contendo elementos traços e água. Neste modelo, as pelotas de sílica cristalizam-se de modo oscilatório, produzindo o bandamento da ágata através de auto-organização. A cristalização de sílica para ágata quartzosa conduz a uma oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} por H_2O , o qual aumenta a alcalinidade e, portanto, promove a formação de zeólitas (Hay, R.L., Sheppard, R.A., 2001).

Zeólitas em ignimbritos são resultados de alteração à elevadas temperaturas durante o resfriamento, e o termo “geoautoclave” foi designado para este processo (Aleksiev e Djourova 1975). Muitos estudos inferem que a alteração é causada mesmo por vapor preso ou desenvolvidos a partir de resfriamento de ignimbritos. Pérez-Torrado et al (1995), por exemplo, propôs que o ignimbrito Roque Nublo de Gran Canary, Ilhas Canárias, foram produzidas por erupções, e as nuvens eruptivas a 100°C eram fracamente expandidas para o vapor d’água dissipar durante o transporte. A água meteórica é uma alternativa ou fonte adicional de fluido para um ignimbrito geoautoclave.

9) Caracterização da zeólita natural clinoptilolita

A amostra da zeólita natural adquirida junto à Celta Brasil Imp. e Exp. Ltda foi enviada ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral – Rio de Janeiro/RJ) e submetida à caracterização técnica.

9.1) Metodologia de caracterização

No estudo de caracterização foram realizadas as análises por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e ensaios de meio denso, para identificação das fases presentes, da composição química e mineralógica e do teor de zeólita da amostra.

9.2) Resultados das análises de caracterização

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir da análise por FRX da amostra em estudo. Estes resultados mostram um elevado teor de sílica e alumínio, próprio dos aluminossilicatos. Conforme pode ser observado na Tabela 8, o teor de ferro apresentou um valor elevado (1,84%) quando comparado com zeólita de alta pureza. A relação entre o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 5,53 (Tabela 9).

Óxido	Teores (%)
SiO_2	65,59
Al_2O_3	11,85
TiO_2	0,31
Fe_2O_3	1,84
CaO	4,18
Na_2O	1,89
K_2O	1,10
SrO	0,04
PF (perda ao fogo)	13,2
Total (normalizado para 100%)	100,00

Tabela 8: Composição química da zeólita natural.

Relação	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,53

Tabela 9: Relação entre o silício e o alumínio na zeólita natural.

De acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X, pode observar que a amostra é composta por dois tipos de zeólitas, clinoptilolita e mordenita, tendo como principal impureza o quartzo e em menor proporção, o mineral albita (Figura 2).

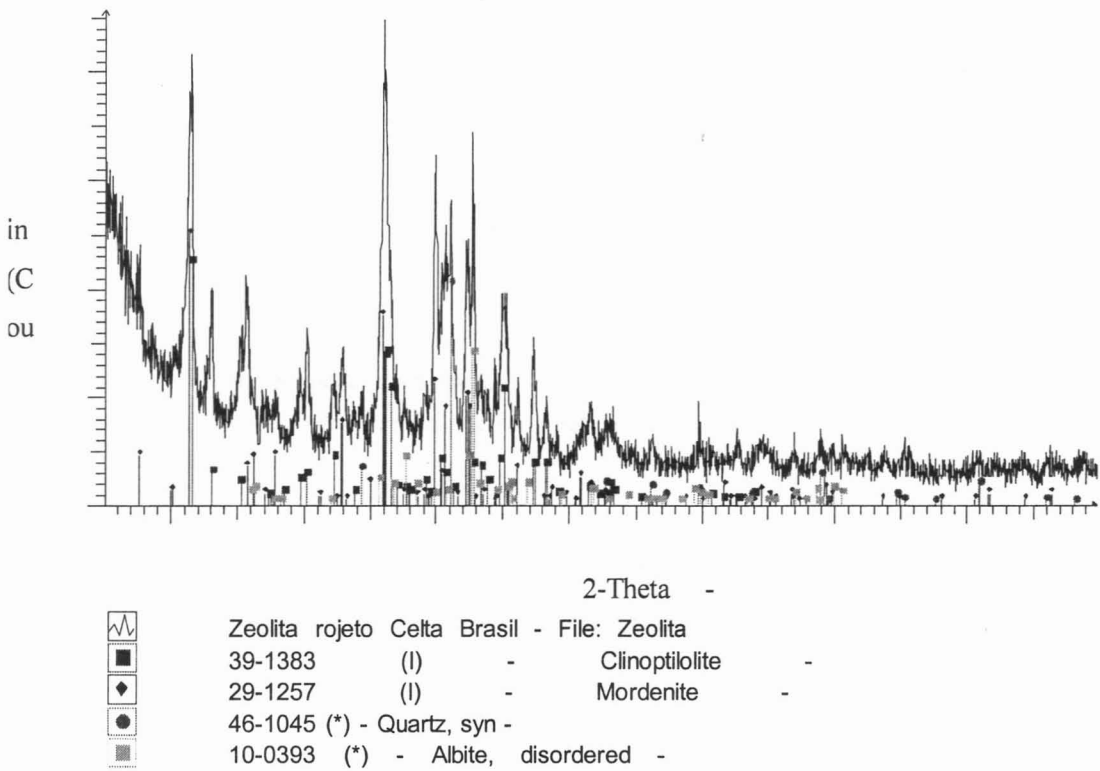


Figura 2: Difratoograma de Raios-X obtido para a caracterização de composição mineral.

Uma análise semi-quantitativa da zeólita natural foi realizada, a partir dos difratogramas de raios-X e pelo método de Rietveld (Figura 3) utilizando-se, ainda dos dados estruturais para as zeólitas, mordenita e clinoptilolita, fornecidos pela IZA (International Zeolite Association). Os modelos estruturais são baseados nas seguintes composições: mordenita, $\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$; clinoptilolita, $\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}[\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$. O método de Rietveld foi aplicado com auxílio do programa DBWS9411.

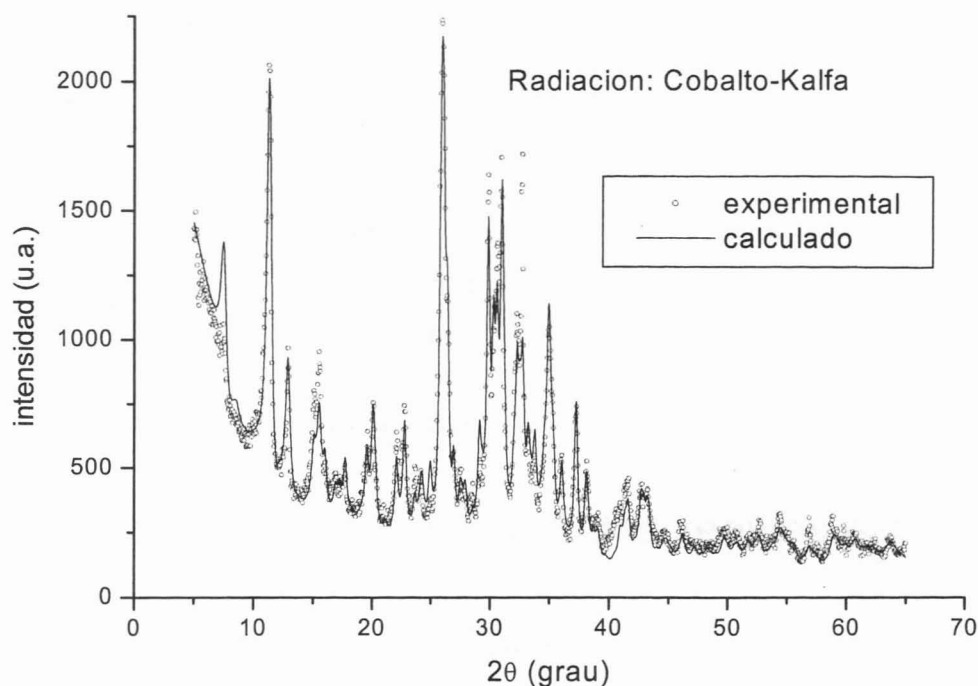


Figura 3: Difratoograma de Raios-X obtidos para caracterização da zeólita natural, onde os pontos são os dados experimentais e a linha contínua é o difratograma calculado pelo método de Rietveld.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a análise semi-quantitativa da zeólita natural. As fases presentes identificadas foram quartzo, clinoptilolita e mordenita na concentração em massa de 9%, 63% e 28% respectivamente.

Concentração em massa (%)	
Quartzo	9
Clinoptilolita	63
Mordenita	28
Total:	100

Tabela 10: Quantificação das fases presentes obtidas pelo método de Rietveld.

A determinação do teor de zeólita total presente na amostra foi conduzida a partir do ensaio de separação por meio denso. A separação em meio denso é um processo aplicado na separação de minerais mediante a utilização de líquidos orgânicos, soluções de sais orgânicos ou suspensão estável de densidade pré-determinada. O meio denso utilizado deve apresentar uma densidade intermediária entre as das espécies minerais a separar, de maneira que os minerais com densidade inferior flutuem e aqueles com densidade superior afundem. Para os ensaios de meio denso com a amostra da zeólita, foi utilizado o bromofórmio a uma densidade de 2,25 g/cm³, uma vez que, a zeólita (clinoptilolita e

mordenita) apresenta uma densidade em torno de $2,16 \text{ g/cm}^3$ e as impurezas (quartzo e albita) apresentam densidade em torno de $2,60 \text{ g/cm}^3$. Conforme pode ser observado na Tabela 4, 96,31% da amostra é constituída por zeólita (flutuado), valor bem próximo ao obtido pelo Método de Rietveld (91%) e 3,69% por impurezas (afundado).

Separações	Massa (%)
Flutuado	96,31
Afundado	3,69

Tabela 11: Resultados dos ensaios de meio denso para caracterização da zeólita natural.

10) Aplicações e uso tecnológico das zeólitas naturais

A estrutura das zeólitas naturais confere às mesmas propriedades de grande importância e ampla aplicação tecnológica, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratadas; estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores; propriedades catalíticas (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

10.1) Aplicação para tratamento de águas

Segundo Kalló, D. (2001), foi reconhecido o uso de um tufo zeolítico proveniente da Itália, contendo quantidades diferentes de chabazita e phillipsita, para o tratamento da água com detritos da criação de porcos. Essa água residual foi percolada através de camas fixas contendo materiais zeolíticos em sua forma original (troca de cátions nativos) e em sua forma modificada com Na após regeneração com NaCl. A eficiência da capacidade de troca da NH_4^+ por materiais zeolíticos em sua forma original variou de 0.4-0.9 meq NH_4^+/g , enquanto nas formas modificada-Na aumentou para 1.2-1.7 meq NH_4^+/g .

Um tufo proveniente da Itália enriquecido com phillipsita foi usado para remover >95% NH_4^+ das sobras de água municipal. O tufo enriquecido com phillipsita foi exaurido após 350 BV (*Bed Volumes* – volume do reagente) das sobras de água municipal terem passadas através das colunas. As camas exauridas foram regeneradas com solução de NaCl que resultou em completa troca de Na^+ e a eficiência da capacidade de troca da NH_4^+ aumentou após a regeneração. A phillipsita não apresentou perda da capacidade de troca da NH_4^+ após 35 ciclos de operação (Kalló, D., 2001).

Estudos demonstram a grande seletividade que algumas zeólitas possuem em relação aos íons chumbo (Pb^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}), e portanto, pode-se utilizá-las no

tratamento de águas residuais de indústrias que fabricam pilhas e baterias eletroquímicas, onde este metal é muito utilizado, sendo um poluente perigoso (Kalló, D., 2001).

Como enfatizado em discussões sobre tratamentos para sobras radioativas, clinoptilolita e mordenita, possuem muita seletividade para Cs^+ e Sr^{2+} e podem, portanto, ser usados para remover quantidades minúsculas de ^{137}Cs e ^{90}Sr radioativo dos restos de processo nuclear (Kalló, D., 2001).

10.2) Aplicação na indústria de construção

Segundo Colella et al., 2001, tufos vulcânicos ricos em zeólitas são amplamente distribuídos em quase todos países do mundo, onde eles aparecem como depósitos de milhões de toneladas em baixo, médio e alto grau. Embora a formação de zeólitas naturais possa ter seguido caminhos de gêneses diferentes, as rochas zeolíticas têm em comum uma matriz cristalina fina que cimenta as outras partículas não zeolíticas e é responsável pelas propriedades mecânicas globais do material. Tufos zeolíticos têm sido empregados em construções desde tempos pré-históricos, a maioria como blocos de grandes dimensões. Este uso da zeólita natural ainda é muito comum na indústria de construção, embora outras aplicações têm ultimamente vindo à tona, como agregados leves ou como aditivo para mistura no cimento.

Tufo vulcânico-zeolítico possui baixa densidade aparente, alta porosidade e podem ser cortados ou serrados facilmente em blocos. Por isso, muitas catedrais e prédios públicos na Europa foram construídos de tufos zeolíticos. O primeiro uso industrial da zeólita foi há dois mil anos na México, pelos Maias, que utilizaram blocos de rocha contendo, segundo Mumpton, 85-90% de mordenita e clinoptilolita (Colella et al., 2001).

Os antigos romanos foram os primeiros a usar matéria-prima pozolânica contida nos tufos amarelados napolitanos, encontrados próximo a Pozzuoli, Itália. Cerca de 95% das zeólitas naturais podem ser usadas como material ativo na produção de cimento com 5% a 20% de zeólita. As zeólitas conferem propriedades pozolânicas importantes para o cimento hidráulico, onde o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo (Colella et al., 2001).

10.3) Aplicação na agronomia, horticultura e remediação de solo contaminado

De acordo com Ming, D.W., Allen, E.R., 2001, as zeólitas naturais têm sido aplicadas nos solos com o intuito de melhorar as propriedades físicas e químicas do solo para o crescimento de plantas. A adição de zeólitas no solo aumentará a CEC (capacidade de troca catiônica) global do solo e, portanto, resulta num aumento de capacidade do solo de reter nutrientes. A adição de zeólitas naturais no solo geralmente também aumenta o pH do solo. Muitas zeólitas naturais de depósitos sedimentares têm cristais cimentados por vidro ou outras fases, rendendo um material explorável que pode ser moído e peneirado numa granulometria desejada, por exemplo, num tamanho de grão de areia (0.05 – 2 mm). Portanto, zeólitas podem ser adicionadas no solo em partículas com tamanho pré-estabelecido para melhorar as propriedades físicas do solo (infiltração d'água, retenção d'água).

Devido às suas propriedades de troca catiônica e seletividade, o uso de zeólitas naturais é empregado no aumento da eficiência de fertilizantes e na redução de nutrientes lixiviados. Elementos essenciais para a planta podem ser cambiados nos sítios de troca iônica das zeólitas, onde os nutrientes podem em seguida ser lentamente fornecidos à medida que a planta os necessite. Não somente este processo de câmbio iônico atua como um fornecedor de nutrientes, como elimina ou reduz a lixiviação na zona de raiz da planta, reduzindo a migração destes nutrientes para a água subterrânea ou para os rios, diminuindo o potencial de poluição ambiental. A volatilização do gás N (ex., como NH_3 e N_2) também pode ser reduzido se NH_4^+ for cambiado nos sítios de troca iônica das zeólitas, pois assim torna-se impossível a conversão destas fases gasosas via processo microbial (Ming, D.W., Allen, E.R., 2001).

O desenvolvimento de substratos zeopônicos surge como um dos tópicos mais importantes na área de uso de zeólitas naturais na agricultura e horticultura. Petrov et al. (1982) desenvolveu substratos zeopônicos compostos por grãos de clinoptilolita com granulometria específica, vermiculita, e/ou turfa suplementado com fertilizantes N e P (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, e superfosfato). Morangos e pimentas se desenvolveram com muito sucesso nesses substratos zeopônicos (Ming, D.W., Allen, E.R., 2001).

10.4) Outras aplicações

No Japão existem depósitos significativos de tufos contendo clinoptilolita que, após moagem e cicloclassificação resultam em um produto alvura de 80%, índice de abrasão abaixo de 3% e granulometria em torno de 10 μm . Essas características têm permitido ao Japão utilizar esse produto como carga na indústria de papel, em substituição ao caulim tradicionalmente utilizado, mas dependente de importação (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

A clinoptilolita é adicionada em detergentes de lavanderia, visando amolecer a água através da troca iônica. No entanto, uma das principais razões para o uso de zeólitas em detergentes, está relacionada à redução de uso do tripolifosfato de sódio (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

A clinoptilolita e chabazita são usadas como armazenadores e fornecedores de calor proveniente da energia solar. A desidratação durante o dia e sua hidratação durante a noite podem resultar numa troca de calor suficiente para resfriar ou aquecer ambientes (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

As zeólitas têm sido utilizadas para controlar o odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico, em áreas onde se pratica a criação de animais confinados (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

Igualmente à adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais de zeólita. As mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande; entretanto, zeólitas com essa característica, tal como a faujasita, não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética, exceção feita à Hungria, onde se usa a mordenita e a clinoptilolita modificada para catalizar a isomeração do xileno (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

A utilização de 5 a 10% de clinoptilolita e mordenita na dieta alimentar de animais (galinha, porco, berzerra) mostrou-se eficaz no ganho de peso e controle de doenças intestinais. Trabalhos realizados quanto à função bioquímica das zeólitas na nutrição parecem indicar que a propriedade adsorvente da zeólita faz com que as moléculas do nutriente sejam retidas no sistema de digestão animal por um período mais prolongado permitindo assim, um uso mais eficiente da alimentação (Da Luz, A. B., e Damasceno, E. C., 1998).

11) Considerações sobre o Flúor

11.1) Flúor

No século XVII, o pesquisador e geólogo alemão Georgius Agrícola mencionou, em seus estudos sobre metais, a existência de um mineral que denominou *flúor lápis* (pedra fluida) graças à propriedade de fundir-se a temperaturas relativamente baixas. Esse mineral, antes chamado de espatoflúor e hoje conhecido como fluorita, constitui a fonte principal do flúor (www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/f.html).

Flúor é um elemento químico, de símbolo F, pertencente ao grupo dos halogênios, ou VIIa da tabela periódica, juntamente com o cloro, bromo, iodo e astato. Descoberto por Carl Wilhelm Scheele em 1771, o gás flúor (F_2) foi isolado pela primeira vez em 1886, por Henri Moissan, por meio da eletrólise do ácido fluorídrico anidro, rico em fluoreto ácido de potássio, processo ainda hoje empregado industrialmente na obtenção desse gás. Encontrado em pequenas quantidades na água do mar, nos ossos, nas unhas e dentes de animais, o flúor ocorre na natureza como fluoreto de cálcio (CaF_2) na fluorita e, como fluoreto de sódio e alumínio (Na_3AlF_6) na criolita.

Apresenta-se como um gás amarelo-esverdeado, de odor irritante e propriedades tóxicas. É o mais eletronegativo e o mais reativo de todos os elementos químicos. Sua extrema reatividade, que se traduz em forte tendência à formação de compostos, atribui-se à facilidade com que se atrai elétrons e ao ser reduzido tamanho de seus átomos. Combina-se com todos os demais elementos químicos, exceto o hélio, o argônio e o criptônio. A manipulação do flúor é problemática, já que substâncias como madeira, o vidro e amianto são prontamente corroídos por ele.

Em solução, o flúor não é encontrado em estado livre, apresentando-se sob a forma de fluoreto (F^-). Sendo o mais eletronegativo dos elementos químicos, o flúor forma ligação muito forte com os outros elementos. Por isso integrado à estrutura dos compostos químicos, é extremamente difícil de ser deslocado ou substituído. Formam complexos solúveis com outros cátions e algumas espécies de minerais de baixa solubilidade, mais ou menos comuns (Fraga, C. G., 1992).

Seus derivados inorgânicos mais comuns são o fluoreto de sódio (NaF) utilizado como preventivo das cáries dentárias, e os fluoretos de sódio e hidrogênio ($NaHF_2$), de potássio (KF), de prata (AgF), de boro (BF_3), de antimônio (SbF_3) e de enxofre (SF_6), entre outros, seus compostos orgânicos, destacam-se os freons, entre os quais o freon – 12 ou dicloro-diflúor-metano (CF_2Cl_2), gás refrigerante não tóxico, utilizado na maioria dos refrigeradores domésticos. A administração tópica de fluoreto de sódio e a fluoretação da água são eficazes na prevenção da cárie dentária.

Número Atômico	9
Peso Atômico	18,9984
Ponto de Fusão	-219° C
Ponto de Ebulição	-288° C
Densidade	1,69 g/l
Estados de Oxidação	+1
Configuração Eletrônica	2-7 ou $1s^2 2s^2 2p^5$

Tabela 12: Propriedades físicas e químicas do flúor.

11.2) Concentração do flúor na água e nos alimentos

Segundo Fraga, C. G., (1992), os teores de F^- nas águas superficiais do globo terrestre, não contaminadas por rejeitos industriais e esgotos, geralmente não excedem 0,3 mg/l (Barnett et. al., 1969). Nas águas marinhas, os teores de F^- são, originalmente, mais elevados (1,35 mg/l – Choin & Chen, 1979).

Nas águas subterrâneas, em função da origem e modo de ocorrência, os teores de F^- podem ser muito superiores àqueles detectados nas águas supeficiais dos continentes e dos oceanos. Segundo Choi & Chen (1979), o estudo da geoquímica de fontes geotermiais, constatou que os teores de F^- variam desde menos de 1 mg/l até centenas de mg/l. Só para exemplificar, nos Estados Unidos, conforme foi noticiado já no início da década de 80, aproximadamente 10 milhões de americanos recebiam, através da exploração subterrânea, água naturalmente fluoretada. Nesse país e no Canadá, inclusive, o censo de fluoretação realizado no início da década de 50 registrou que mais de 600 sistemas de abastecimento d'água serviam água subterrânea a mais de 1,5 milhões de habitantes, com concentrações de F^- acima de 1,5 mg/l. Na África do Sul, muitos poços tubulares profundos contêm águas impróprias para o consumo humano, porque nelas há mais que 1,5 mg/l de F^- . Segundo Schoeman & Leach (1987), as concentrações de F^- variam de 2 a 20 mg/l. Águas de poços com concentrações de F^- iguais ou superiores a 10 mg/l são comuns. No caso brasileiro, no Estado de São Paulo 0,2 % do horizonte de 20.000 poços perfurados apresentam em média teores de F^- na água da ordem de 5,85 mg/l. No Paraná, quando são considerados somente as informações levantadas na região do Terceiro Planalto paranaense, os teores de F^- , até então detectados, aproximam-se da média registrada em São Paulo (Fraga, C. G., 1992).

Por outro lado, o flúor é encontrado em uma variedade enorme de alimentos consumidos pelo homem. Notadamente nos vegetais, o flúor ocorre nos chás verdes e secos em concentrações relativamente elevadas. As carnes brancas são muito ricas em flúor, principalmente os peixes.

11.3) Benefícios e efeitos tóxicos do flúor à saúde do homem

É unanimemente aceito que a presença de F⁻ na água destinada ao consumo humano pode ser benéfica ou não, dependendo do valor da sua concentração. Historicamente, nenhuma medida de saúde pública foi tão extensivamente discutida e testada como os efeitos biológicos do flúor. Nos últimos 30 anos, mais de 3.000 trabalhos científicos publicados abordam a questão da fluoretação das águas para consumo humano. Organismos internacionais, como a Federação Dentária Internacional, a “American Dental Association”, a “Food and Drug Administration” e a Organização Mundial da Saúde recomendam o uso do flúor, em doses adequadas, para o controle e prevenção da cárie dental (Fraga, C. G., 1992).

O controle da ingestão do flúor no organismo humano, necessário à saúde dos dentes, é inteiramente controlado pelo consumo de água. Uma porção muito pequena é obtida dos alimentos. Estudos efetuados pelos Estados Unidos demonstram em que pese a crescente publicação de adubos superfosfatados, que a dieta, em média, raramente contém mais do que 0,3 mg/l de flúor. A dose recomendável de flúor gira em torno de 1 mg/dia.

Segundo a USPHS – “Public Health Service Drinking Water Standards”, em função das condições climáticas as concentrações recomendáveis da F⁻ na água variam de 0,7 a 1,2 mg/l. Esses valores foram determinados através dos estudos das quantidades de águas consumidas pelas crianças em localidades geograficamente com temperaturas médias do ar diferentes e das médias máximas registradas no ano. Os resultados foram equacionados, estabelecendo-se a seguinte fórmula:

mg/l de Flúor = 22,2/E, sendo que (E) representa a quantidade média de água consumida em mg/kg de peso do corpo. O valor de (E) é determinável da seguinte forma: $E = 10,3 + 0,725 \cdot T$ – Temperatura média das máximas (°C) do ar.

Para efeito de orientação, apresenta-se, na Tabela 13, o teor de flúor recomendável para as médias anuais das temperaturas máximas do ar até então registradas.

Média Anual das Temperaturas Diárias Máximas do Ar		Controle dos Limites Recomendados		
(°F)	(°C)	Inferior	Ótimo	Superior
50,0 - 53,7	10,0 - 12,1	0,9	1,2	1,7
53,8 - 58,3	12,2 - 14,6	0,8	1,1	1,5
58,4 - 63,8	14,7 - 17,7	0,8	1,0	1,3
63,9 - 70,6	17,8 - 21,4	0,7	0,9	1,2
70,7 - 79,2	21,5 - 26,2	0,7	0,8	1,0
79,3 - 90,5	26,3 - 32,5	0,6	0,7	0,8

Tabela 13: Tabela com faixas ideais para teores de flúor na água em função das temperaturas anuais.

11.3.1) Benefícios da água fluoretada

Por outro lado, em função dos valores acima tabelados, é importante ressaltar que a fluoretação da água produz maiores **benefícios** à saúde dos dentes quando a ingestão das concentrações ótimas de flúor começa no nascimento, ou mesmo antes, e é continuamente administrada. Isso é explicável porque os tecidos dentais e/ou ósseos têm nas suas fases de formação e mineralização uma aptidão naturalmente mais elevada à absorção do flúor (Fraga, C. G., 1992).

Nos países onde a prática da fluoretação é bem administrada, os resultados alcançados demonstram que é possível reduzir em aproximadamente 65% as cáries dentárias. Nenhum efeito prejudicial proveniente da água fluoretada tem sido notado quando a concentração de F^- é mantida dentro dos limites prescritos. Além disso, o seu custo é extremamente baixo quando comparado com os seus benefícios. O serviço de saúde pública dos Estados Unidos estima que, para cada dólar gasto na fluoretação da água, economiza-se US\$ 30 no tratamento curativo da cárie dentária.

Para demonstrar a eficácia do flúor na prevenção das cáries, observa-se que há um contraste significativo dos valores do índice "CPO" (representa o ataque de cáries em dentes permanentes) entre os países que praticam a fluoretação das águas e os que não a praticam. A criança brasileira aos 12 anos possui, em média, 6,7 dentes cariados, enquanto na Colômbia o índice é de 4,8, nos Estados Unidos é de 2,6 e na Austrália é 2. Nestes países, o uso do flúor tem sido incrementado nos últimos 20 anos. O índice brasileiro já foi mais grave (8,3), mas a partir do início da década de 80 os resultados melhoraram, embora estejam longe de alcançar os valores satisfatórios (Fraga, C. G., 1992).

Curiosamente, no Brasil, no início da década passada, a imprensa escrita divulgou novos argumentos de alguns pesquisadores brasileiros, que questionam a prática da fluoretação da água, exigindo uma reavaliação dos seus riscos. Foram apontados os resultados parciais de pesquisas publicados pelo Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos, onde ratos machos, submetidos à ingestão de água com altos teores de fluoreto, desenvolveram um tipo raro de câncer ósseo, denominado de osteossarcoma. Nos Estados Unidos, num universo de 120 milhões de americanos que bebem água natural ou artificialmente fluoretada, há incidência de 750 casos de osteossarcoma por ano. Os mesmos pesquisadores alegam também que, homeopaticamente, o uso do flúor é condenável, porque o seu objetivo é tratar só o dente, quando o paciente deve ser visto como um todo. Neste caso, a incidência da diminuição da cárie dental é atribuída muito mais a um melhor atendimento odontológico, a uma alimentação adequada e a uma correta higiene bucal.

De acordo com Fraga, C. G., (1992), para a maioria dos pesquisadores consultados pela imprensa escrita, os novos argumentos não fazem nenhum sentido. A fluoretação da

água tem sido utilizada em sistemas de abastecimento que contemplam mais de 200 milhões de pessoas, distribuídas em 40 países. Ela é internacionalmente recomendada como uma medida econômica, segura e efetiva de prevenção de cáries, pelas mais importantes entidades da área de saúde. Alguns dos defensores da medida questionam, inclusive, a seriedade dos pesquisadores, acusando a interferência de outros fatores que não o da defesa da saúde. A cárie dentária no Primeiro Mundo está praticamente controlada, devido às diversas formas de ingestão do flúor (água, sal e dentifrícios). Já no Terceiro Mundo existe mais de 1 bilhão de pessoas com dentes cariados, representando um mercado que movimenta bilhões de dólares. No Brasil, por exemplo, a cárie dentária é uma doença que afeta 98% dos brasileiros. Constitui um problema de saúde pública, não só pela sua incidência, prevalência e conseqüências graves à saúde geral, como pelo descaso na utilização de medidas eficazes ao seu controle. O mais grave é que, em função da realidade econômica do país, mais de 100 milhões de brasileiros está à margem de qualquer atendimento odontológico.

11.3.2) Toxicidade do flúor

De acordo com Fraga, C. G., (1992), quanto à **toxicidade**, é importante introdutoriamente enfatizar que, como todos os medicamentos e substâncias existentes na crosta terrestre, o flúor também tem, em termos de segurança, o seu limite de adequabilidade no organismo humano. Ele é um elemento muito reativo e por isso pode, quando ingerido em doses elevadas, provocar danos ao ser humano. Os efeitos citotóxicos comprovadamente só ocorrem quando as concentrações de F^- na água ultrapassam o valor de 1,5 mg/l (USPHS, 1962, in Choi & Chen, 1979; Bishop & Sancoucy, 1978; Wu Yeun & Asce, 1978; Schoeman & Leach, 1987 e Alchera et. al., 1987).

Há muito tempo, vários efeitos colaterais foram empiricamente atribuídos à presença de F^- nas águas de abastecimento público. Câncer, mongolismo, problemas urinários e alergias são os principais; entretanto, nenhum deles foi cientificamente comprovado.

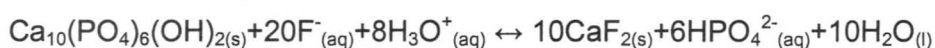
Dentre outras conseqüências indesejáveis ao organismo humano, o efeito mais comum da toxicidade do flúor é a hipoplasia dentária. O sintoma da moléstia é conhecido como "fluorose dental" e é detectável pelo surgimento de manchas de descoloração nos dentes. Segundo Alchera et. al. (1987), a fluorose é epidêmica em áreas onde a água contém concentrações de F^- iguais ou superiores a 2 mg/l. Num estágio mais avançado, a superfície do dente, originalmente lisa, se torna rugosa. Crianças que têm ingerido água com 5 mg/l ou mais de F^- estão invariavelmente afetadas pela fluorose. Para muitas, o esmalte dos dentes se torna tão severamente escavado que, eventualmente, elas perdem os dentes. (Bishop & Sancoucy, 1978).

Em concentrações mais elevadas, o flúor é responsável pelo surgimento, além da fluorose dentária, de lesões ósseas. As pessoas que apresentam, na urina, concentrações de F^- superiores a 4 mg/l estão sujeitas a desenvolver doenças ósseas. Os efeitos variam desde um entorpecimento e reumatismo até uma permanente e irreversível rigidez esquelética (Choi & Chen, 1979). Essas doenças, tais como **endostose** (crescimento de protuberâncias internas nos ossos), **exostose** (protuberâncias externas) e **osteopetrose** (quadro clínico em que os ossos se soldam entre si, paralisando os movimentos), são generalizadamente classificadas dentro deste quadro clínico.

Os estudos de toxicidade do flúor realizados em animais, particularmente no gado, indicam que o nível de tolerância diária desse elemento químico é de 1,3 mg/kg. Concentrações acima desse nível interferem na dentição normal e no aparecimento de lesões ósseas, bem como na diminuição do apetite e na produção de leite (Zabban & Jewett, 1967).

Em certas culturas vegetais, concentrações no ar tão baixas quanto $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de flúor têm sido apontadas como tendo efeitos adversos.

A origem dos efeitos tóxicos, acima relacionados, é geoquimicamente fundamentada por meio da seguinte reação:



Nessa reação química, verifica-se que há substituição do fosfato do osso pelo flúor, tornando-o quebradiço e manchado.

12) Metas para remoção de fluoreto na água

Como se sabe, a hidrosfera da Terra é formada: principalmente pelos mares, rios, lagos e águas subterrâneas, sendo que 97% das águas são marinhas ou salobras e apenas 3% é doce, com grande parte desta congelada nas calotas polares dificultando o seu uso, de forma que a água doce disponível é, realmente, ínfima; daí a importância de sua preservação. Por sua vez, o Brasil possui cerca de 20% das reservas mundiais de água doce, o que o torna um dos alvos principais de estudos nesta área. Com referência às águas subterrâneas, também começam a ser poluídas, além do que não podemos esquecer que são esgotáveis pela exploração desenfreada.

De acordo com Fraga, C. G. (1992), há mais de duas décadas que a bibliografia técnico-científica têm registrado a ocorrência de teores anômalos de flúor em poços que penetraram parcial ou totalmente os aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. No Estado do Paraná, alguns poços perfurados na área de ocorrência da Formação Serra Geral, e que atingiram o aquífero Botucatu subjacente, apresentam teores de fluoreto chegando até 12 ppm, associando a sua proveniência ao referido aquífero sotoposto (Fraga & Lisboa, 1978).

A ação intempérica que atinge as rochas ricas em minerais com flúor na sua composição (fluorita, por exemplo), ocasiona uma concentração de fluoreto no solo, provocando um aumento no teor desses íons na água subterrânea, atingindo níveis acima do permitido para consumo humano. Por exemplo, como acontece com poços artesianos em Ribeirão Preto, onde 80% da água utilizada para o abastecimento municipal provêm da captação de água subterrânea (comunicação verbal da SABESP/2003).

A escassez de água é um dos grandes desafios neste novo século. Assumida por muitos como uma das maiores crises a serem enfrentadas em diversas regiões do mundo, a recuperação da produção e a conservação da água devem consumir esforços, sobretudo para minimizar os efeitos da dificuldade de acesso ao recurso com boa qualidade da água.

Nesta perspectiva, o presente Trabalho de Formatura vem contribuir como uma alternativa para o tratamento de águas com excesso de fluoreto, demonstrando que através da propriedade de troca aniônica das zeólitas naturais modificadas, os íons fluoreto presentes nessa água, podem ser removidos pelo processo de reação da água fluoretada nas colunas de reação contendo material zeolítico modificado, de modo a reduzir essa concentração a um nível permitido para consumo humano.

13) Materiais e Métodos

Para o experimento foram adquiridas 4 kg de zeólitas naturais – *clinoptilolita* – granulometria 1 a 3 mm, provenientes do depósito de Tasajeras, Cuba, fornecida pela Celta Brasil Imp Exp Ltda, empresa na qual desenvolve produtos à base dessas zeólitas naturais para variadas aplicações tecnológicas e ambientais.

Foram preparados 500 ml de uma solução-padrão com concentração de flúor igual a 50 ppm, adicionando-se 0,0553 g de NaF (balança AG242/METTLER TOLEDO) em 500 ml de água destilada, sendo prontamente armazenada em frasco plástico. Em seguida foram preparadas duas soluções de água fluoretada, uma com concentração de 12.5 ppm e outra de concentração 25 ppm.

A partir de 250 ml dessa solução-padrão 50 ppm, foram adicionados mais 250 ml de água destilada, chegando a 500 ml de solução com concentração igual a 25 ppm de fluoreto. Para os 250 ml restantes da solução-padrão 50 ppm, foram adicionados 750 ml de água destilada, chegando a 1 litro de solução 12.5 ppm. Em resumo, para a realização dos testes foram preparados 500 ml de solução com **25 ppm** e 1 litro de solução com **12.5 ppm** de concentração de fluoreto.

As zeólitas foram previamente tratadas em solução com concentração 0.5% de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). A solução de sulfato de alumínio foi preparada dissolvendo 5 g de sulfato de alumínio (balança ACCULAB/V1200) em 1 L de água destilada. A zeólita natural foi acomodada em balde previamente higienizado e permaneceu em repouso junto à

solução 0.5% de sulfato de alumínio por 2 horas. Após esse período, a solução foi escoada e as zeólitas sofreram 3 enxágües com água corrente para a retirada de Al^{3+} em excesso nesse efluente.

O próximo passo foi montar as colunas de reação contendo o material zeolítico modificado, tendo como suporte para as colunas hastes de aço e garras como fixadores (Foto 2). Cada coluna de reação foi previamente lavada com água corrente e receberam 250 gramas da zeólita modificada 1 a 3 mm. Antes de iniciar cada teste de reação, a coluna era sujeita a uma pré-lavagem com solução fluoretada 12,5 ppm, para que todo o material zeolítico efetivamente entrasse em contato com a solução. A solução resultante dessa pré-lavagem foi descartada.

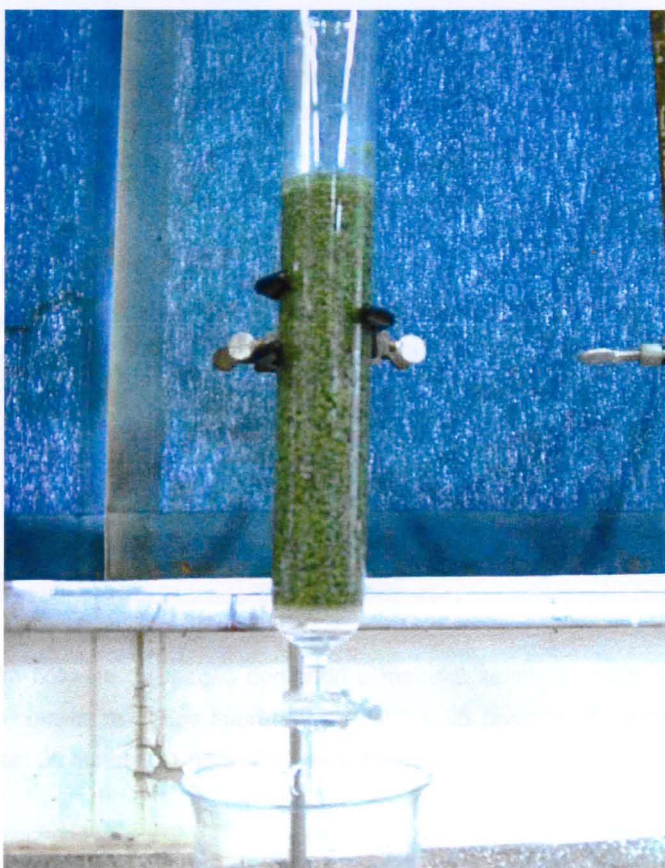


Foto 2: Esquema da coluna de reação contendo o material zeolítico modificado.

O método consistiu em reagir estaticamente soluções de água fluoretada de 12,5 e 25 ppm nas colunas de reação com a zeólita modificada em quatro períodos de tempos diferentes: 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 4 horas (Foto 3). Cada teste foi cuidadosamente controlado, de modo que os tempos de reação fossem respeitados.

Para realizar as coletas, foram utilizados Beckers de 500 e 250 ml previamente lavados com água destilada, sendo que a cada nova coleta os mesmos sofriam uma lavagem rápida com água destilada para que não houvesse uma possível contaminação proveniente da coleta anterior. As soluções finais foram depositadas em frascos plásticos de 100 ml e adequadamente etiquetadas para controle.

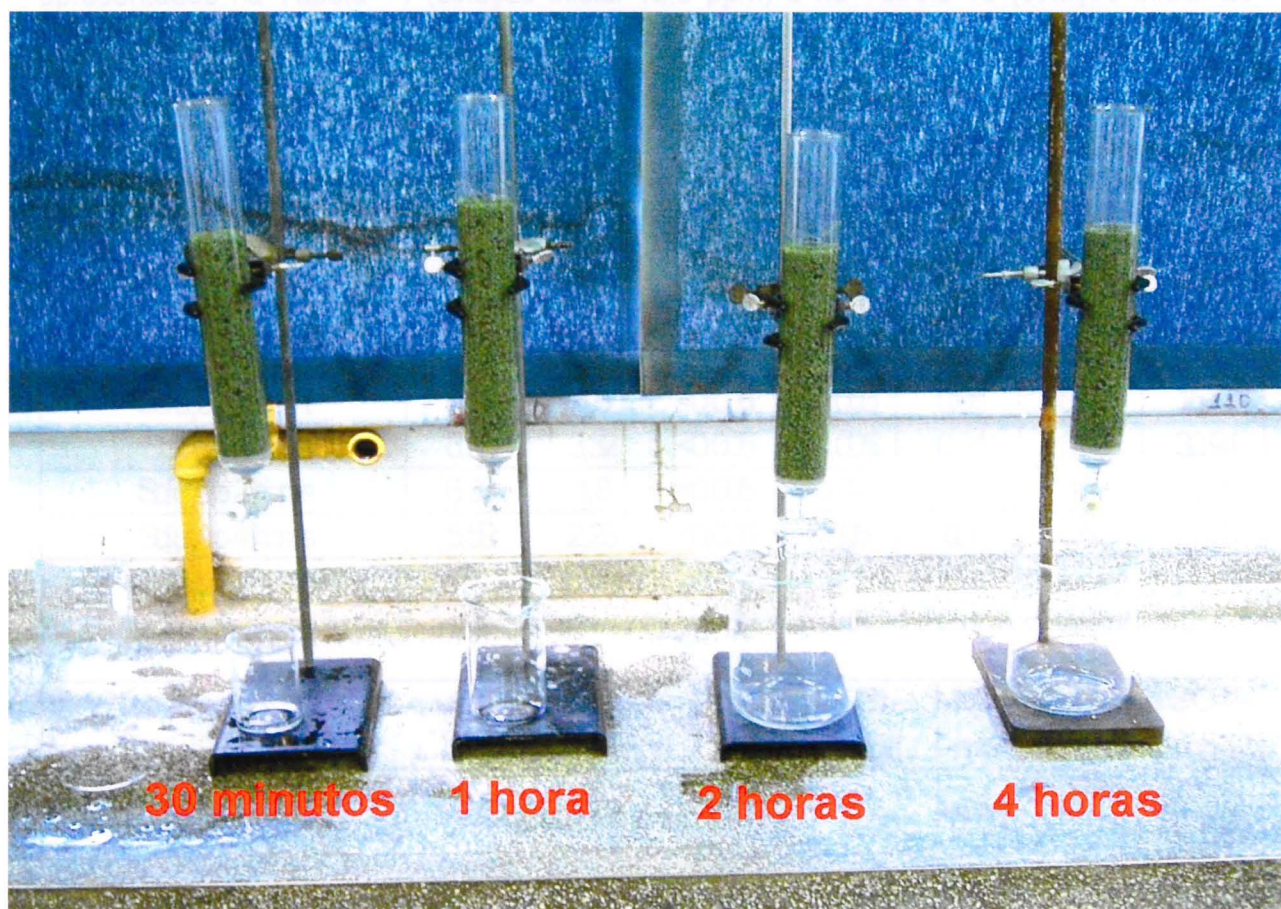


Foto 3: Esquema das quatro colunas de reação contendo o material zeolítico modificado. Em cada coluna a zeólita reagiu estaticamente com as soluções fluoretadas – 12,5 e 25 ppm de concentração – durante quatro períodos de tempos diferentes: 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 4 horas.

14) Resultados dos testes

Após os testes de reação, a solução fluoretada inicial 12,5 ppm, a solução fluoretada inicial 25 ppm e as soluções finais foram enviadas para análise no laboratório do CEPAS, realizadas no aparelho cromatográfico de íons 2010i da DIONEX, com os resultados apresentados na Tabela 14 (solução inicial 12,5 ppm) e na Tabela 15 (solução inicial 25 ppm):

ÂNIONS	F-mg/L	Cl-mg/L	NO2-mg/L	Br-mg/L	NO3-mg/L	HPO4-mg/L	SO4-mg/L
Limite de detecção	0.016	0.070	0.005	0.005	0.011	0.010	0.020
Solução Fluoretada- 12,5 mg/L	12,88	0,18	<0,005	0,005	0,1	0,02	0,69
Solução 30 min	8,23	1,5	<0,005	<0,005	0,08	0,03	15,47
Solução 1 hora	6,26	3,32	<0,005	<0,005	0,14	0,02	30,94
Solução 2 horas	6,33	1,8	<0,005	<0,005	0,1	0,02	21,86
Solução 4 horas	5,59	2,29	<0,005	0,005	0,1	0,02	27,75

Tabela 14: Tabela de resultados da análise de ânions para solução fluoretada 12,5 ppm de concentração.

ÂNIONS	F-mg/L	Cl-mg/L	NO2-mg/L	Br-mg/L	NO3-mg/L	HPO4-mg/L	SO4-mg/L
Limite de detecção	0.016	0.070	0.005	0.005	0.011	0.010	0.020
Solução Fluoretada - 25 mg/L	24,95	0,35	<0,005	0,005	0,16	0,03	0,54
Solução 30 min.	6,23	3,16	<0,005	<0,005	0,04	0,02	30,63
Solução 1 hora	6,12	3,12	<0,005	<0,005	0,09	0,02	31,14
Solução 2 horas	4,73	3,91	<0,005	<0,005	0,06	0,02	38,03
Solução 4 horas	5,74	2,09	<0,005	<0,005	0,04	0,02	22,61

Tabela 15: Tabela de resultados da análise de ânions para solução fluoretada 25 ppm de concentração.

A partir desses resultados, podemos construir dois gráficos que permitem uma interpretação mais fácil da eficiência na remoção de fluoreto em função do tempo para a concentração de 25 ppm (Figura 4) e outro para concentração de 12,5 ppm (Figura 5) de fluoreto, utilizando-se zeólita natural modificada.

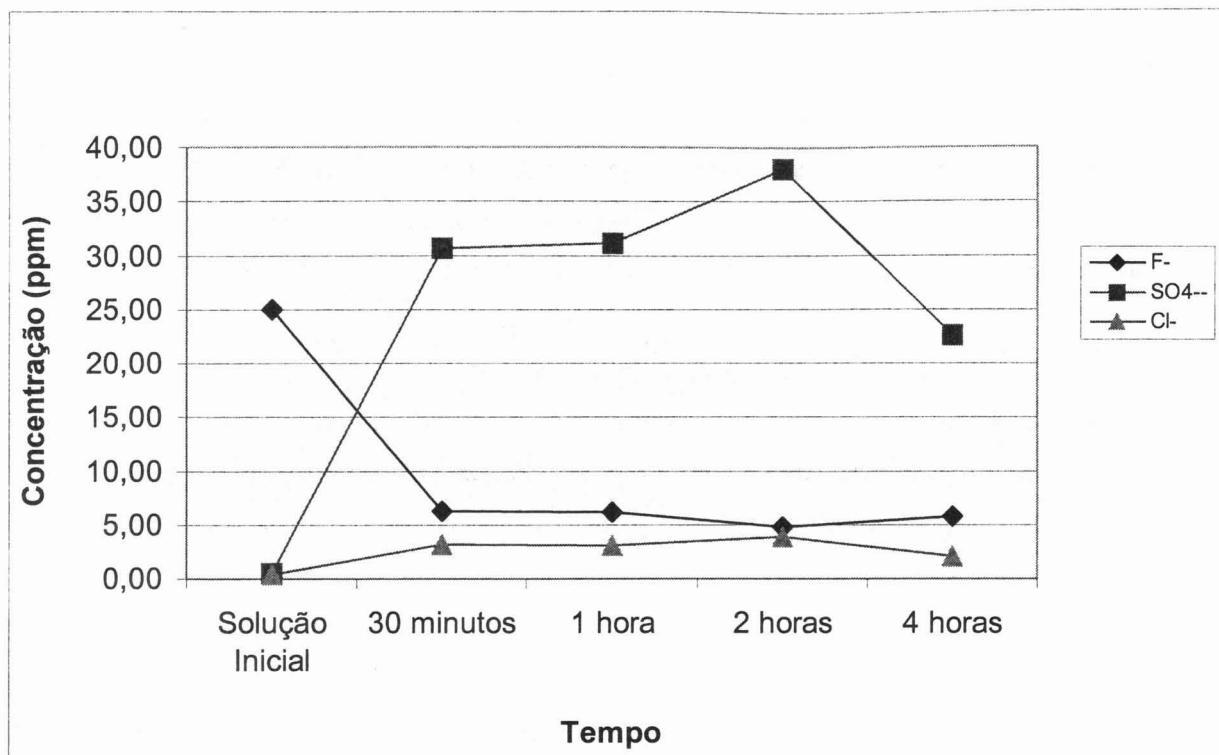


Figura 4: Gráfico construído a partir dos resultados da análise de ânions para os testes de reação da zeólita natural modificada na remoção de fluoreto em solução com 25 ppm de concentração.

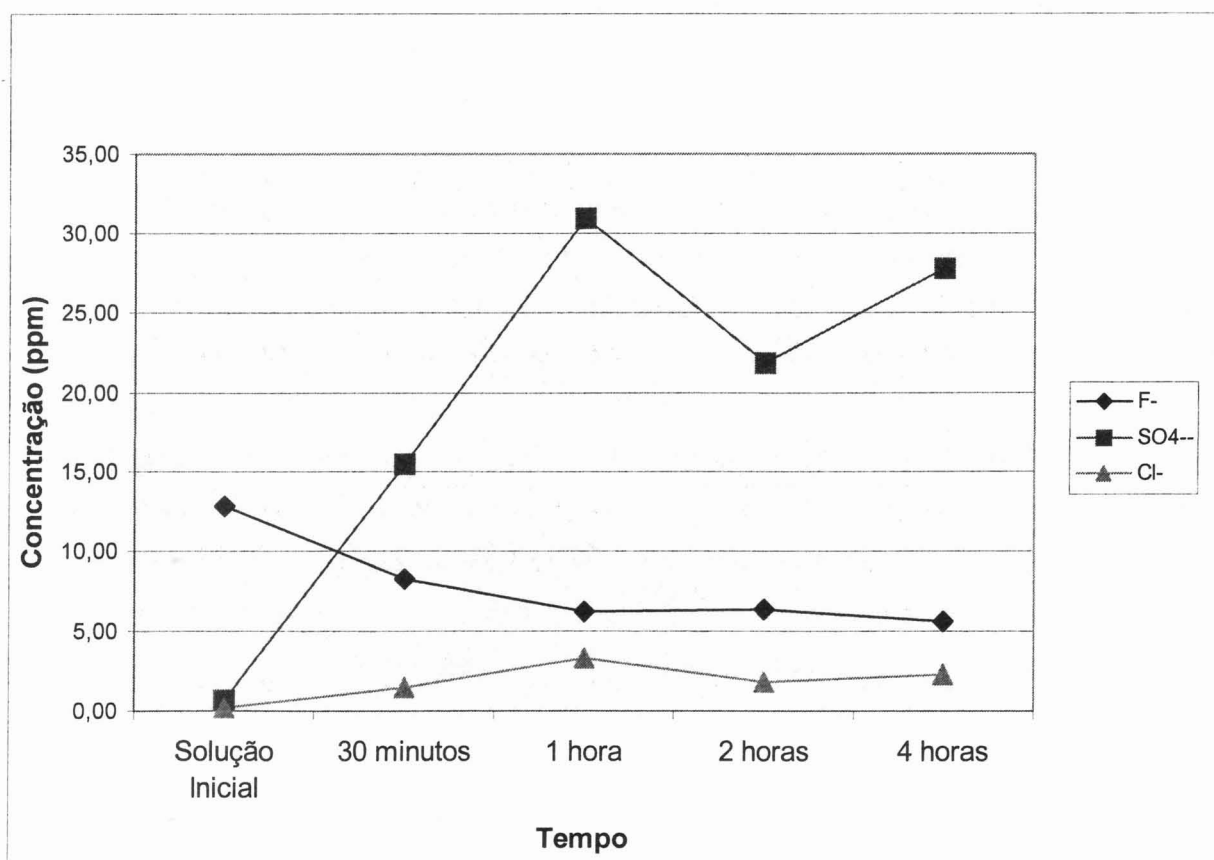


Figura 5: Gráfico construído a partir dos resultados da análise de ânions para os testes de reação da zeólitas naturais modificadas na remoção de fluoreto em solução com 12,5 ppm de concentração.

No gráfico da Figura 4, referente aos resultados obtidos com a solução inicial de 25 ppm de flúor, observa-se uma redução acentuada de fluoreto nos primeiros 30 minutos de reação. O teste com duração de 1 hora de reação demonstra uma estabilização de remoção com valores de concentração de flúor quase constantes. Adicionalmente nota-se um aumento acentuado da quantidade de íons de sulfato durante os primeiros 30 minutos de reação. Percebe-se ainda a presença de cloro em quantidades reduzidas mostrando um comportamento semelhante ao ânion de sulfato.

No gráfico da Figura 5, referente aos resultados obtidos com a solução inicial de 12,5 ppm de flúor, observa-se uma boa redução de fluoreto em uma hora de reação. A partir de então, ocorre também uma estabilização na remoção do flúor com valores de concentração quase constantes, semelhante ao que ocorre nos experimentos para soluções de 25 ppm. Nota-se também a presença de ânions de sulfato e de cloro mostrando um comportamento muito semelhante àquele evidenciado no gráfico da Figura 4.

15) Discussão dos resultados

Para a solução de 12,5 ppm, a reação de duração de 1 hora mostrou um fator de remoção igual a 2, pois de uma concentração inicial de 12,88 ppm passa para uma concentração final de 6,26 ppm (solução inicial/solução medida = 2). A reação de 30 minutos para concentração inicial de 25 ppm provocou uma redução de cerca de 75% no teor de fluoreto, visto que de uma concentração 24,95 ppm passa para uma concentração de 6,23 ppm.

A interpretação dos gráficos indica que ocorre uma saturação em função do tempo com o fator 4. O grande desempenho na remoção do fluoreto se observa na primeira hora, ou seja, o processo de remoção de fluoreto perde rendimento aparentemente pela saturação das zeólitas modificadas, sendo necessário efetuar uma regeneração com solução de sulfato de alumínio.

O fator de remoção está provavelmente relacionado com a superfície de contato, isto é, área de contato entre as zeólitas modificadas e a solução fluoretada. Desse modo, pode interferir no fator de remoção, o grau de compactação das zeólitas na coluna de reação, bem como a presença de bolhas de ar entre os grãos. A concentração da solução de sulfato de alumínio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$) utilizada para o tratamento da zeólita também pode atuar como um fator na remoção de fluoreto.

Ambos os gráficos mostram um aumento na concentração de SO_4^- e m solução na primeira hora de reação. A concentração inicial de SO_4^- para a solução fluoretada 12,5 ppm, que era de 0,69 mg/L, passou a uma concentração máxima detectada de 30,94 mg/L no teste com tempo de 1 hora de reação. A concentração inicial de SO_4^- para a solução

fluoretada 25 ppm, que era de 0,54 mg/L, passou a uma concentração máxima detectada de 38,03 mg/L no teste com tempo de 2 horas de reação com as zeólitas modificadas.

A liberação de SO_4^- pode estar relacionada à falta de um maior número de lavagens (enxágüe com água) das zeólitas após o tratamento com solução 0.5% de sulfato de alumínio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$) ou a fatores ligados à troca iônica, formação de complexos de fluoreto de alumínio ligando-se aos cátions nos sítios de troca da clinoptilolita, ou por adsorção molecular de sais de fluoreto.

De acordo com a classificação estabelecida pela Resolução Conama nº 20, de 18 de junho de 1986, o teor sulfato (SO_4^-) nas águas destinadas para uso doméstico (águas doces, classes 1, 2 e 3) é de 250 mg/L, portanto esse aumento observado no teor de sulfato (SO_4^-) na solução final não representa risco para saúde e está dentro do limite permitido pela Resolução Conama nº 20.

O gráfico mostra ainda um aumento de cloro na solução final. Na solução 12,5 ppm de fluoreto, a concentração inicial de cloro era de 0,18 mg/L, e passa para uma concentração máxima detectada de 3,32 mg/L no teste de 1 hora de reação. Na solução 25 ppm de fluoreto, a concentração inicial de cloro era de 0,35 mg/L, e passa para uma concentração máxima detectada de 3,91 mg/L no teste de 2 horas de reação.

A presença do cloro na solução final pode estar relacionada com o uso da água de torneira aplicado na lavagem das zeólitas modificada após o tratamento das mesmas com a solução sulfato de alumínio. Outra possibilidade seria a liberação do cloro pela estrutura das zeólitas, sendo um mecanismo a ser estudado num trabalho futuro com maiores recursos.

16) Considerações Finais

Os testes realizados no presente projeto utilizando zeólita natural modificada para remoção de fluoreto na água demonstram que efetivamente ocorre a redução na concentração de fluoreto na solução inicial 12,5 ppm e na solução inicial 25 ppm. É evidenciado também que além de F^- outros ânions como SO_4^- ou Cl^- tem um certo papel nas possíveis reações de remoção do flúor.

A remoção de F^- pode estar relacionada aos fatores ligados à troca iônica, formação de complexos de fluoreto de alumínio ligando-se aos cátions nos sítios de troca da clinoptilolita, ou por adsorção molecular de sais de fluoreto; apenas intercâmbio iônico parece ser um mecanismo improvável. Devido ao limite de tempo não era possível realizar uma análise mais detalhada dos mecanismos de remoção do flúor. Isto requer um projeto mais elaborado no nível de um mestrado com estudos mais profundos para uma otimização dos parâmetros de reação e de mecanismos que interferem na eficiência de remoção do fluoreto em testes de percolação com melhores recursos.

O principal resultado deste Trabalho de Formatura foi demonstrar que a zeólita natural – clinoptilolita – tratada com solução de sulfato de alumínio remove uma grande quantidade de F^- da água relativamente em um curto período de tempo, contribuindo como uma fonte alternativa para o tratamento de águas com estes íons. Com experimentos de percolação com 2 ou 3 colunas, é possível reduzir o conteúdo de F^- a níveis permitidos para o consumo humano.

17) Referências bibliográficas

- Alchera, J. R., Seixas, M. E. P., Moraes de, B. E., Silva, A.S.J. (1987). Alumina ativada para desfluoretação de águas. *Rev. DAE*, v47, 148:59-69.
- Aleksiev, B., Djourova, E.G. (1975). *On the origin of zeolitic rocks*. *C R Acad Bulg Sci* 28:517-520.
- Armbruster, Th., e Gunter, M. E. (2001). *Crystal Structures of Natural Zeolites*. *Reviews In Mineralogy & Geochemistry*, 45:1-67.
- Barnett, P. R., Skougstad, M. W., Miller, K. J. (1969). *Chemical characterization of public water supply*. *Jour A.W.W.A.*, 61:2-61.
- Barrer, R. M. (1978). *Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids*. *cc*
- Bish, D.L., Ming D.W. (2001). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 45, 654.
- Bishop, P. L., Sansoucy, G. (1978). *Fluoride removal from drinking water by fluidized actived alumina adsorption*. *Jour. A.W.W.A.*, 9:554-559.
- Bowman, R. S., Haggerty, G. M., Huddleston, R. G., Neel, D., Flynn, M. (1995). *Sorption of nonpolar organics, inorganic cations, and inorganic anions by surfactant-modified zeolites*. In Sabatini, D. A., Knox, R. C., Harwell, J. H. (eds). *Surfactant-enhanced Remediation of Subsurface Contamination*, Am Chem Soc Symp Series, 594:54-64.
- Breck, D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sons, New York, 771.
- Choi, W. W., Chen, K. Y. (1979). *The removal of fluoride from waters by adsorption*. *Jour. A.W.W.A.*, 10:562-570.
- Colella, C., Gennaro, M., Aiello., R. (2001). *Use of Zeolitic Tuff in the Building Industry*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45:551-587.
- Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J. D., Libeau, F., Mandarino, J. A., Minato, H., Nickel, E. H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R. A., Tillmanns, E., Vezzalini, G. (1998). *Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report fo the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association*. Commission on New Minerals and Mineral Names. *Am Mineral Special Feature*, 28 p.

Da Luz, A. B., Damasceno, E. C. (1998). *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Revista Brasil Mineral – nº 134, (48-50).

Fraga, C. G., Lisboa, A.A. (1978). *Relatório conclusivo do poço tubular profundo – Borrazópolis 1*. Administração de Recursos Hídricos, Curitiba – PR, 19 p.

Fuentes, G. R. *Zeolitas: características, propiedades y utilizaciones industriales*. Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas; Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana.

Galindo, Jr. C., Ming, D. W., Morgan, A., Pickering, K. (2000). *Use of Ca-saturated clinoptilolite for ammonium from NASA's advanced life support wastewater system*. In Colella, C., Mumpton, F. A., (eds) *Natural Zeolites for Third Millennium*. De Frede Editore, Naples, Italy, p 363-371.

Gottardi, G. (1978). *Mineralogy and crystal chemistry of zeolites*. In Sand, L. B., Mumpton, F. A. (eds). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, p 31-44. Pergamon Press, New York.

Gottardi, G., Galli, E. (1985). *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin, 409.

Haggerty, G. M., Bowman, R. S. (1994). *Sorption of inorganic anions by organo-zeolites*. Environ Sci Technol, 28:452-458.

Hay, R.L., e Sheppard, R.A. (2001). *Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks*. Reviews In Mineralogy & Geochemistry, vol. 45 (217-234).

Iijima, A., Utada, M. (1972). *A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japan*. Jap J Geol Geog 42:61-84.

Kalló, D. (2001). *Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment*. Reviews In Mineralogy & Geochemistry, 45:519-550.

Kravchenko, V. A., Kravchenko, N. D., Rudenko, G. G., Tarasevich, Yu I (1990). *Defluoration of natural waters with the aid of clinoptilolite*. Khim Tekhnol Vody, 12:647-649.

Kristmannsdóttir, H., Tómasson, J. (1978). *Zeolite zones in geothermal areas in Iceland*. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. LB Sand, FA Mumpton (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, p 277-284.

Li, Z., Bowman, R. S. (1997). *Counterions effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite*. Environ Sci Technol, 31:2407-2412.

Meier, W.M., Olson, D.H., Baerlocher, C. (1996). *Atlas of Zeolite Structure Types: 4th revised edn*. Zeolites 17:1-230 (<http://www.iza-structure.org/database>).

Merino, E., Wang, Y., Deloule, É. (1995). *Genesis of agates in flood basalts: twisting of chalcedony fibers and trace-element geochemistry*. Am J Sci 295:1156-1176.

Ming, D.W., Allen, E.R., 2001. *Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture, and Enviromental Soil Remediation*. Reviews In Mineralogy & Geochemistry, vol. 45, p 620-654.

Pabalan, R. T., Bertetti, F. P. (2001). *Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites*. Reviews In Mineralogy & Geochemistry, 45:453-518.

Paiva, P.R.P., Monte, M.B.M., Amorim, H.S. (2004). *Identificação de Zeólitas*. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro. Relatório técnico elaborado para a empresa Celta Brasil Importação LDTA.

Pérez-Torrado, F.J., Martí J., Queralt, I., Mangas, J. (1995). *Alteration process of the Roque Nublo ignimbrites* (Gran Canaria, Canary Islands). *J Volc Geotherm Res* 65:191-204.

Petrov, G.S., Petkov, I.A., Etropolski, Sato, M. (1979). *Derivation of possible framework structures formed from parallel four- and eighth-membered rings*. *Acta Crystallogr* 35A:547-552.

Petrov, G. S., Petkov, I. A., Etropolski, H. I., Dimitrov, D. N., Popov, N. N., Uzunov, A. I. (1982). Substrate for cultivation of agricultural crops and rooting of green cuttings in greenhouses and in open air. U.S. Patent 4,337,078,4 p.

Prikryl, J. D., Pabalan, R. T. (1999). *Sorption of uranium(VI) and neptunium(V) by surfactant-modified natural zeolites*. In Wronkiewicz, D., Lee, J. (eds). *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII*, MRS Symp. Proc. 556, p 1035-1042. Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania.

Revista Meio Ambiente Industrial (2004), ano VIII, edição 48, nº 47.

Sato, M. (1979). *Derivation of possible framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings*. *Acta Crystallogr* 35A:547-552.

Schoeman, J. J., Leach, G. W. (1987). *An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants in South Africa and some factors affecting their performance*. *Wat. Sci. Tech.*, 19:953-965.

Smith, J.V. (1978). *Enumeration of 4-connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates*. II. Perpendicular and near-perpendicular linkages from 4.8^2 , 3.12^2 and $4.6.12$ nets. *Am Mineral* 63:960-969.

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*. *Environ Sci Technol*, 32:1948-1955.

Tschernich, R.W., (1992). *Zeolites of the World*. Geoscience Press, Phoenix, Arizona, 563 p.

Vaughn, D. E. W. (1978). *Properties of natural zeolites*. In Sand, L. B., Mumpton, F. A., (eds) *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Use*, p 353-371. Pergamon Press, New York.

Vitali, F., Blanc, G., Larqué, P. (1995). *Zeolite distribution in volcanoclastic deep-sea sediments from the Tonga Trench margin (SW Pacific)*. *Clays & Clay Minerals* 43:92-104.

Wise, W.S., Kleck, W.D. (1988). *Sodic clay-zeolite assemblage in basalt at Boron, California*. *Clays & Clay Minerals* 36:131-136.

Wu Yeun, C., Asce, M. (1978). *Activated alumina removes fluoride ions from water*. *Water & Sewage Works*, 125:76-82.

Zabban, W., Jewett, H.W. (1967). *The treatment of fluoride wastes*. 22nd. Produe Industrial Waste Conference, 716-796.

Zamzow, M., J., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R., Shanks, D. E. (1990). *Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites*. Sep Sci Technol, 25:1555-1569.

Agradecimentos

Meus agradecimentos a minha família, meu pai Ademar, minha mãe Elizabeth e meu irmão Guilherme pelo apoio ininterrupto.

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Rainer Alloys-Schultz Güttler pelo incentivo e pelo impulso que me proporcionou nesta etapa da vida.

À Dra. Lúcia Helena pelas análises realizadas no laboratório do CEPAS, à Marilda da Sessão de Alunos. À todos os funcionários, em especial para Zé Carlos, Maurão e Argilito. Ao pessoal da biblioteca, ao pessoal da gráfica, o Henrique, e a todos os professores do Instituto de Geociências da USP.

Meus agradecimentos à Celta Brasil Exp. Imp. Ltda. Faria, Borsatto, Rubens, Souza, Luana, Deise, Isis, Furlan, Sandra, Jorge, Febles, Rodrigo, Sérgio, Cintra, Gaúcho, Ronaldo, Vivian, Flávio e Rodrigo.

Meus mais sinceros agradecimentos à querida “Dona Amélia”, nossa diarista na república, “Covil”.

Ao pessoal do Covil, Moisés, Pagão, Mikuin, 24, Jacú, Sedex, Copró, Sarita, Coisinha, Argolinha, Minero, Roça-Rola. Salve Covil!!!

Meus agradecimentos ao pessoal da Geo-Bahia, ao ENEGEO de Canoa Quebrada-CE, ao Congresso Nacional de Geologia em João Pessoa-PB, à Sapupara e à Copaíba.

Ao meu estimado “primo” Félix, pelas idéias e pelo modo simples e objetivo de interpretar os fatos.

Aos primitivos, Samir, Thiago, Betão, Bigode, Zuanetti, Lê, Felipe.

Aos meus amigos Zóio, Pimenta e Diego.

Meus agradecimentos ao pessoal da banda *Zelda Scoth e os Psicoativos*: Feijão, Guri, Patifes, Ninguém e New Kids e aos agregados Meganha e Nando.

A todos meus colegas da geologia: Cofrinho, Jonas, Topêra, Moy Rola, Morde Fronha, Kúmeladoh, Sabugueira, Charazàd, Pynguin, Jacira, Frozô, Mamilo, Samar, Cuzona, Bisteka, Eretah, Koró, Scrotho, Horácio, Globeleza, Lêndia, Bisa, Delano, Cretino, Mineiro, Ridículo, Zeca Urubu, Carla Perez, GL, Chuck Nóia, Pit Bicha, Cheng, Urina, Xurûme, Kúfroxo, Larguinha, Mocozado, Priscila, Rosa, Prepúcio, Pau Molhado, Sfínter, Traveco, Meduzah, Mônica, Sapo, Homer, 2D, Hinfeliz, Aede's, Vagina, Carrapato, Kúpeludo, Chichiolina, Alceu, Mamute, Lesma, Basei, Sodinha, Renata, Korega, Ophélia, Camila, Placenta, Bráulio, Paraíba, Sexta, Boiola, Bitoca, Barbin, Feiticheira, Lalas, Pururuca, Perereca, Sagüi, Borboleta, Vermelho, Dedão, Urtiga, Mechinha, Guzela, Cachorra, Kama-Sutra, Zé-Roela, Chupa-Cabras, Guga, Micose, Ceará, Ordinária, Keith, Baiacu, Babacu, sei que falta muita gente ainda...

À Jimi Hendrix e ao Mestre Frank Zappa.

Vocês me ajudaram muito. Obrigado a todos vocês!!!

“ O que foi feito amigo
De tudo que a gente sonhou
O que foi feito da vida
O que foi feito do amor
Quisera encontrar
Aquele verso menino
Que escrevi há tantos anos atrás
Falo assim sem saudade
Falo assim por saber
Se muito vale o já feito
Mais vale o que será
E o que foi feito
É preciso conhecer
Para melhor prosseguir
Falo assim sem tristeza
Falo por acreditar
Que é cobrando o que fomos
Que nós iremos crescer
Outros outubros virão
Outras manhãs plenas de sol e de luz “

(Milton Nascimento e Fernando Brant)