

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de ciências exatas e de tecnologia
Departamento de química
Programa de pós-graduação em química

Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais

FERNANDA SANTIAGO CHAVES SOARES

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA, área
de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientadora: Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira

***Bolsista Capes**

São Carlos – SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S676ca

Soares, Fernanda Santiago Chaves.

Caracterização e aplicação de zeólitas naturais /
Fernanda Santiago Chaves Soares. -- São Carlos : UFSCar,
2010.
196 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2010.

1. Preparação de amostra (Química analítica). 2. Zeólita.
3. Adsorção. 4. LTCC. 5. Vinhaça. 6. Isotermas de sorção. I.
Título.

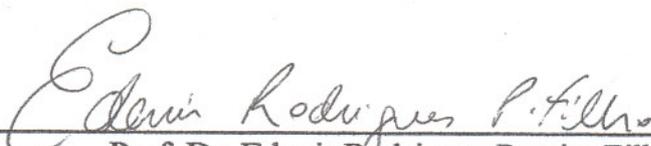
CDD: 543.02 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Fernanda Santiago Chaves Soares**, realizada em 05 de março de 2010:*



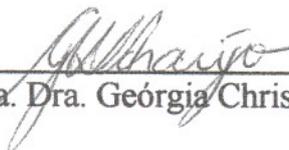
Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



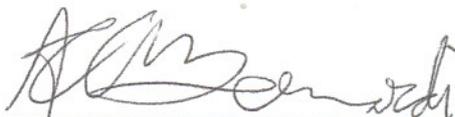
Prof. Dr. Edénir Rodrigues Pereira Filho



Prof. Dr. Elias Ayres Guidetti Zagatto



Profa. Dra. Geórgia Christina Labuto Araújo



Dr. Alberto Carlos de Campos Bernardi

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima."

(Louis Pasteur)

Dedico este trabalho com todo meu amor

À memória dos meus avós, José Anselmo, Judith, Joaquim, José de Castro e Alzira, pelo exemplo de bondade, simplicidade, honestidade e amor deixados para toda família.

Aos meus pais, José Geraldo e Maria das Graças, às minhas irmãs Renata e Racchel, meu sobrinho Gabriel e ao meu cunhado Lilito pelo constante incentivo, torcida, carinho, amor e compreensão pelos momentos de ausência.

Ao meu marido Márcio, por caminhar do meu lado e sempre me apoiar.

Agradecimentos

A DEUS, pois só ele é digno de toda honra e toda glória.

À Dra. Ana Rita de A. Nogueira por sua orientação, amizade, incentivo, ensinamentos e respeito durante todos esses anos de convívio.

À Prof. Dra. Geórgia Araújo, ao Prof. Dr. Elias Zagatto, ao Dr. Alberto Bernardi e ao Prof. Edenir Pereira Filho, membros da Banca Examinadora, por todos os comentários e sugestões.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho pelo carinho, amizade, ensinamentos e constante incentivo.

Ao Prof. Dr. Julián Alonso Chamarro, a Dra. Núria Ibañez Garcia e a todo o Grupo de Sensores e Biossensores da Universidade Autônoma de Barcelona pela amizade e ótima receptividade.

À Prof. Dra. Elisangela Boffo, pela ajuda com os espectros de RMN e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega e ao Prof. Dr. Edenir R. Pereira Filho, pelas idéias e sugestões que muito ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Gilberto Batista, ao Dr. Alberto C. de Campos Bernardi e ao Dr. Adônis Moreira pelas sugestões, conversas e suporte indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada pelas sugestões, discussões e ajuda, os meus mais sinceros agradecimentos.

Aos amigos do ex-GAIA com os quais tive o prazer de conviver.

À Embrapa Pecuária Sudeste, em nome da Dra. Ana Rita, pela estrutura e suporte para o desenvolvimento do trabalho. Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste, especialmente à Cristina, ao Victor, ao Natal, ao Gilbertinho, à Cidinha, ao Marcos, à Anelysie, ao Sr. Nézio, à Mariana, à Tatiana e à Célia pela amizade e por toda a ajuda ao longo desses anos.

Ao Rodolfo, pela ajuda com minhas plantas e com os dados e pela valiosa amizade. Ao Marcelo, pela ajuda com as análises no TS e pela amizade.

À Carlinha, ao Caio, à Ana Amália, à Catarinie e a Patrícia, pelas idéias, sugestões, risadas, amizade e por muitas vezes pararem seus trabalhos para me dar uma mãozinha. ¡Gracias Chicos!

Ao Cleocir Dalmaschio e ao Tuti, pela ajuda no tratamento dos resultados obtidos.

Aos meus pais, minhas irmãs e ao Gabriel, por todo amor e por acreditarem na realização desse sonho. Ao meu cunhado Lilito pela amizade e torcida.

Ao Márcio, pelo exemplo de determinação, por me incentivar sempre, por toda ajuda, compreensão e amor.

A toda família, pelo carinho, especialmente às minhas queridas tias e primos pelas infinitas orações e momentos inesquecíveis que vocês sempre me proporcionam.

Ao Sr. Sebastião, D. Gorete, Lúcio, Cássio, Lucas e Fernanda por todo incentivo e torcida.

Às minhas queridas amigas Tiemi, Larice, Silmara e Kaká por toda a torcida e pelo essencial: amizade sincera.

Aos amigos Caio e Ju, Sebastian e Simone, Danilo e Paty, Rodolfo, Douglas e Carlinha, pelas hilárias partidas de WAR, pelas partidas de tênis, por torcerem pelo meu time e pelas “canjiquinhas” recheadas de muita risada.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, pela oportunidade e especialmente às secretárias da pós, Ariane, Cristina e Luciane pelas colaborações.

A CAPES pelo suporte financeiro aqui no Brasil e também no exterior.

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

Meus sinceros agradecimentos!

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação das zeólitas minerais segundo BRECK.(1974)	17
Tabela 3.2. Programa de aquecimento utilizado na etapa de decomposição ...	25
Tabela 3.3. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação dos analitos constituintes das amostras de zeólitas naturais por ICP OES	27
Tabela 3.4. Comprimentos de onda dos analitos trocáveis das amostras de zeólitas naturais determinados por ICP OES	28
Tabela 3.5. Porcentagem de matéria seca e grau de hidratação das amostras de zeólitas naturais	32
Tabela 3.6. Variáveis do sistema para a determinação das constantes BET das Zeólitas 1, 2 e 3	33
Tabela 3.7. Composição química da Zeólita 1.....	40
Tabela 3.8. Composição química da Zeólita 2	40
Tabela 3.9. Composição química da Zeólita 3	41
Tabela 3.10. Parâmetros estatísticos para comparação dos métodos de decomposição 1 e 2	43
Tabela 3.11. Composição química da Zeólita 3 determinados por ICP OES após digestão por radiação micro-ondas e por Fluorescência de Raios X	45
Tabela 3.12. Analitos trocáveis presentes nas estruturas das amostras de Zeólitas naturais	47
Tabela 3.13. Parâmetros estruturais das amostras de Zeólitas Naturais	53
Tabela 4.1. Exemplos de aplicações de dispositivos LTCC na química analítica.	63
Tabela 4.2. Número de camadas constituintes do dispositivo LTCC	69
Tabela 5.1. Analitos potencialmente tóxicos, aplicações industriais e os riscos oferecidos aos seres humanos	80
Tabela 5.2. Exemplos de adsorventes naturais e algumas aplicações	82

Tabela 5.3. Raio iônico hidratado e a energia de hidratação dos cátions estudados	86
Tabela 5.4. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação das soluções sobrenadantes nos estudos de adsorção por ICP OES	97
Tabela 5.5. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de Pb(II) por TS-FF-AAS	97
Tabela 5.6. Parâmetros experimentais otimizados para a pré-concentração de íons PO_4^{-3} nos dispositivos LTCC	98
Tabela 5.7. Interferentes estudados e suas respectivas concentrações	100
Tabela 5.8. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cd^{2+} para as amostras de zeólitas naturais	115
Tabela 5.9. Parâmetros das isotermas de adsorção do Co^{2+} para as amostras de zeólitas naturais	118
Tabela 5.10. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cr^{3+} para as amostras de zeólitas naturais	121
Tabela 5.11. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cu^{2+} para as amostras de zeólitas naturais	124
Tabela 5.12. Parâmetros das isotermas de adsorção do K^+ para as amostras de zeólitas naturais	128
Tabela 5.13. Parâmetros das isotermas de adsorção do Ni^{2+} para as amostras de zeólitas naturais	130
Tabela 5.14. Parâmetros das isotermas de adsorção do Pb^{2+} para as amostras de zeólitas naturais	134
Tabela 5.15. Parâmetros das isotermas de adsorção do Zn^{2+} para as amostras de zeólitas naturais	136
Tabela 6.1. Características químicas e físicas dos solos utilizados no experimento de fertirrigação	157
Tabela 6.2. Adubação corretiva segundo MALAVOLTA (1980)	158
Tabela 6.3. Caracterização química da vinhaça (BIANCHI, 2008)	159

Tabela 6.4. Doses de zeólitas adicionadas nos vasos	160
Tabela 6.5. Analitos constituintes das amostras de alfafa e seus respectivos comprimentos de onda selecionados na determinação por ICP OES	162
Tabela 6.6. Características químicas do solo arenoso após a adubação com vinhaça e KCl	164
Tabela 6.7. Características químicas do solo argiloso após a adubação com vinhaça e KCl	164
Tabela 6.8. Produção de matéria seca produzida nos vasos com solo arenoso.	166
Tabela 6.9. Produção de matéria seca produzida nos vasos com solo argiloso.	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Exemplos de modelos estruturais das zeólitas (BAERLOCHOR et al., 2001)	13
Figura 3.2. Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas (VALDÉS et al., 2006)	14
Figura 3.3. Distribuição de poros em adsorventes microporosos. (a) Zeólita desidratada, (b) Sílica gel e (c) Carvão ativado (BRECK, 1974)	15
Figura 3.4. Unidades fundamentais de construção secundária (BRECK, 1974)	18
Figura 3.5. Fotografia das amostras (a) Zeólitas natural 1, (b) Zeólita natural 2 e (c) Zeólita natural 3	30
Figura 3.6. Distribuição do tamanho de partículas das amostras de zeólitas naturais	32
Figura 3.7. Isoterma de BET para a Zeólita 1	34
Figura 3.8. Isoterma de BET para a Zeólita 2	34
Figura 3.9. Isoterma de BET para a Zeólita 3	34
Figura 3.10. Micrografia da amostra de Zeólita natural 1, ampliação de 1000 vezes	35
Figura 3.11. Micrografia da amostra de Zeólita natural 2, ampliação de 1000 vezes	36
Figura 3.12. Micrografia da amostra de Zeólita natural 3, ampliação de 1000 vezes	36
Figura 3.13. Difratoograma da Zeólita natural 1	37
Figura 3.14. Difratoograma da Zeólita natural 2	38
Figura 3.15. Difratoograma da Zeólita natural 3	39
Figura 3.16. Espectro de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido da Zeólita 1 (a) ^{29}Si e (b) ^{27}Al	49

Figura 3.17. Espectro de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido da Zeólita 2 (a) ^{29}Si e (b) ^{27}Al	50
Figura 3.18. Espectro de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido da Zeólita 3 (a) ^{29}Si e (b) ^{27}Al	51
Figura 4.1. Processo de fabricação de um dispositivo baseado em tecnologia LTCC	59
Figura 4.2. (a) Camadas constituintes de um dos dispositivos fabricados e (b) Superposição das camadas representadas em (a) (IBAÑES-GARCIA, 2007) ..	60
Figura 4.3. União de duas camadas de cerâmica durante o processo de sinterização (GONGORA-RUBIO, 2001)	62
Figura 4.4. (a) Fotografia dos dispositivos que integram a etapa de pré-concentração e (b) Orifício onde é implantada a malha metálica para contenção da resina de troca iônica (IBAÑES-GARCÍA, 2007)	64
Figura 4.5. Esquema do processo de fabricação dos dispositivos cerâmicos baseados na tecnologia LTCC	67
Figura 4.6. Esboço do primeiro dispositivo LTCC com zeólita natural integrada em seu interior	67
Figura 4.7. (a) Camadas constituintes do dispositivo fabricado e (b) Superposição das camadas representadas em (a)	68
Figura 4.8. Fotografia das camadas de cerâmica verde mecanizadas durante o processo de preparo dos dispositivos	70
Figura 4.9. Camadas de cerâmicas alinhadas para o processo de laminação ...	71
Figura 4.10. Integração das amostras de zeólitas naturais durante a etapa de laminação da cerâmica verde	71
Figura 4.11. Fotografia do processo de corte dos dispositivos após a etapa de laminação	72
Figura 4.12. Rampa de aquecimento adotada para o processo de sinterização dos dispositivos LTCC	72

Figura 4.13. Dispositivo LTCC com o (a) conector metálico fixo na superfície da cerâmica e (b) tubo de teflon para passagem das soluções líquidas	73
Figura 4.14. Zeólita natural no interior do dispositivo LTCC quebrado após etapa de sinterização	74
Figura 4.15. Geometrias das cavidades presentes no interior do dispositivo LTCC	74
Figura 4.16. (a) Visão axial da estrutura tridimensional do dispositivo, onde 1: orifício de entrada de líquido, 2: orifício de saída, 3: amostra de zeólita e 4: filtro cerâmico inferior. (b) Fotografia da camada que contém o filtro cerâmico, onde 5: canal de passagem de líquido ($\varnothing = 4\text{mm}$) e 6: filtro cerâmico 6 ($\varnothing = 50\ \mu\text{m}$). (c) Fotografia do dispositivo final	75
Figura 5.1. Classificação qualitativa das isotermas de adsorção segundo GILES et al. (1960)	87
Figura 5.2. Sistema pré-concentrador de PO_4^{3-} : (a) solução padrão de PO_4^{3-} , (b) eluente: H_2O , (c) bomba peristáltica, (d) dispositivo LTCC, (e) eluição, (f) válvula seis canais (w) descarte	99
Figura 5.3. Diagrama de distribuição de espécies de Cr (III) em função do pH a 25°C e $I = 1\ \text{mol L}^{-1}$ (BAES & MESMER, 1924)	102
Figura 5.4. Perfil da adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 1 em diferentes valores de pH	103
Figura 5.5. Perfil da adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 2 em diferentes valores de pH	104
Figura 5.6. Perfil da adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 3 em diferentes valores de pH	105
Figura 5.7. Influência do tempo na capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 1	106
Figura 5.8. Influência do tempo na capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 2	107

Figura 5.9. Influência do tempo na capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 3	108
Figura 5.10. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 1 (soluções mono-elementares)	110
Figura 5.11. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 1 (solução multi-elementar)	110
Figura 5.12. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 2 (soluções mono-elementares)	112
Figura 5.13. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 2 (solução multi-elementar)	112
Figura 5.14. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 3 (soluções mono-elementares)	113
Figura 5.15. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 3 (solução multi-elementar)	114
Figura 5.16. Isotermas de adsorção do Cd^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	115
Figura 5.17. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção de Cd^{2+} na Zeólita 1	116
Figura 5.18. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção de Cd^{2+} na Zeólita 2	117
Figura 5.19. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção de Cd^{2+} na Zeólita 3	117
Figura 5.20. Isotermas de adsorção do Co^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	118
Figura 5.21. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Co^{2+} na Zeólita 1	119
Figura 5.22. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Co^{2+} na Zeólita 2	120
Figura 5.23. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Co^{2+} na Zeólita 3	120

Figura 5.24. Isotermas de adsorção do Cr^{3+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	121
Figura 5.25. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 1	122
Figura 5.26. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 2	123
Figura 5.27. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 3	123
Figura 5.28. Isotermas de adsorção do Cu^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	124
Figura 5.29. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cu^{2+} na Zeólita 1	125
Figura 5.30. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 2	126
Figura 5.31. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cu^{2+} na Zeólita 3	126
Figura 5.32. Isotermas de adsorção do K^{+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	127
Figura 5.33. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do K^{+} na Zeólita 1	128
Figura 5.34. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do K^{+} na Zeólita 2	129
Figura 5.35. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do K^{+} na Zeólita 3	129
Figura 5.36. Isotermas de adsorção do Ni^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	130
Figura 5.37. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Ni^{2+} na Zeólita 1	131
Figura 5.38. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Ni^{2+} na Zeólita 2	132
Figura 5.39. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Ni^{2+} na Zeólita 3	132

Figura 5.40. Isotermas de adsorção do Pb^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	133
Figura 5.41. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Pb^{2+} na Zeólita 1	134
Figura 5.42. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Pb^{2+} na Zeólita 2	135
Figura 5.43. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Pb^{2+} na Zeólita 3	135
Figura 5.44. Isotermas de adsorção do Zn^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3	136
Figura 5.45. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Zn^{2+} na Zeólita 1	137
Figura 5.46. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Zn^{2+} na Zeólita 2	138
Figura 5.47. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Zn^{2+} na Zeólita 3	138
Figura 5.48. Influência do tempo na capacidade de adsorção da Zeólita 2 integrada ao dispositivo LTCC	140
Figura 5.49. Influência do tempo na capacidade de adsorção da Zeólita 3 integrada ao dispositivo LTCC	140
Figura 5.50. Influência da concentração na capacidade de adsorção da Zeólita 2 integrada ao dispositivo LTCC	141
Figura 5.51. Influência da concentração na capacidade de adsorção da Zeólita 3 integrada ao dispositivo LTCC	141
Figura 5.52. Estudo da capacidade de dessorção das amostras de Zeólitas naturais	142
Figura 5.53. Fator de pré-concentração de PO_4^{3-} em função das concentrações padrão injetadas nos dispositivos LTCC	144
Figura 5.54. Fator de pré-concentração de fosfato para as diferentes concentrações padrão em meio de uma solução de interferentes (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^-)	145

Figura 5.55. Influência do NO_3^- na capacidade de pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC	145
Figura 5.56. Influência do Cl^- na capacidade de pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC	146
Figura 5.57. Influência do SO_4^{2-} na capacidade de pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC	146
Figura 5.58. Influência do HCO_3^{2-} na capacidade de pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC	147
Figura 6.1. Fotografia do experimento em casa de vegetação. Vasos localizados à esquerda da figura, não receberam vinhaça	165
Figura 6.2. Influência da massa da Zeólita 1 na produção de matéria seca de alfafa	168
Figura 6.3. Influência da massa da Zeólita 3 na produção de matéria seca de alfafa	169
Figura 6.4. Gráfico de PCI versus PC2 para o tipo de solo, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solos argiloso e arenoso	170
Figura 6.5. Gráfico dos componentes principais para o tipo de adubação, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solos argiloso	172
Figura 6.6. Gráfico dos componentes principais para o tipo de adubação, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solos arenoso	173
Figura 6.7. Gráfico dos componentes principais para o tipo de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo argiloso	174
Figura 6.8. Gráfico dos componentes principais para o tipo de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo arenoso	175

Figura 6.9. Gráfico dos componentes principais para massa de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo argiloso	175
--	-----

Figura 6.10. Gráfico dos componentes principais para massa de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo arenoso	176
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

- ❖ BET – Brunauer-Emmett-Teller.
- ❖ CTC – Capacidade de troca catiônica.
- ❖ DPRN – Departamento de Produção de Recursos Naturais.
- ❖ GSB-UAB – Grupo de Sensores e Biossensores da Universidade Autônoma de Barcelona.
- ❖ ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).
- ❖ LTCC – Low Temperature Co-fired Ceramics.
- ❖ MO – Matéria orgânica.
- ❖ MS – Matéria seca.
- ❖ PCA – Análise por componentes principais (do inglês – principal component analysis).
- ❖ RMN MAS – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido (do inglês – Nuclear Magnetic Resonance Magic Angle Spinning).
- ❖ TS-FF-AAS – Espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (do inglês – Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry).

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS NATURAIS. Zeólitas são aluminossilicatos com arranjo estrutural composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos entre si através de átomos de oxigênio. Sua estrutura apresenta canais e cavidades, nas quais se encontram moléculas de água e cátions trocáveis. Neste trabalho, amostras de zeólitas naturais, oriundas de minas de diferentes países, foram caracterizadas por diferentes métodos físicos e químicos e posteriormente avaliadas como material adsorvente de elementos contaminantes comumente presentes em efluentes industriais. Avaliou-se a possibilidade de construção de micro dispositivos baseados na tecnologia LTCC com a integração de zeólitas naturais em seu interior e a viabilidade de emprego das zeólitas naturais como fertilizante natural no campo em um experimento de fertirrigação com a vinhaça em uma cultura de alfafa. Os experimentos de caracterização demonstraram que as amostras de zeólita 1 e 2 são constituídas por zeólitas da família das clinoptilolitas, enquanto que na composição da amostra de zeólita 3 predomina a zeólita estibilita. Os estudos de adsorção indicam a viabilidade de emprego dessas zeólitas na remoção dos cátions metálicos $Cd(II)$, $Co(II)$, $Cr(III)$, $Cu(II)$, $K(I)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$ e $Zn(II)$ de soluções aquosas e ainda a possibilidade de pré-concentração do ânion PO_4^{3-} . As três zeólitas apresentaram maior capacidade de remoção do Cr^{3+} e do Pb^{2+} das soluções. Fatores como o tempo e o valor do pH da solução foram avaliados, uma vez que interferem na capacidade de adsorção desses íons. A integração da zeólita natural no interior do dispositivo LTCC foi realizada com êxito, foram obtidos dispositivos miniaturizados aplicáveis na adsorção de íons de solução aquosas e versáteis na integração em diferentes sistemas de detecção. No experimento de fertirrigação a vinhaça foi possível detectar a influência das zeólitas naturais no aumento da produtividade da alfafa.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES. Zeolites are aluminosilicates with a three dimensional framework structure bearing AlO_4 and SiO_4 tetrahedra. These are linked to each other by sharing all of the oxygen to form interconnected cages and channels containing mobile water molecules and exchangeable cations. In this work, samples of natural zeolites, originating from mines in different countries, were characterized by physical and chemical methods and then evaluated as an adsorbent material for contaminants commonly found in industrial effluents. The micro devices construction was based on LTCC technology with zeolite inside and using the zeolite as a natural fertilizer support in a fertirrigation experiment employing vinasse in alfafa culture. The characterization experiments showed that the samples Zeolite 1 and Zeolite 2 consist in zeolites of the chinoptilolite type and the composition that the Zeolite 3 in maiming predominated by stilbite zeolite. Adsorption studies indicated the ability of the use of zeolites to metallic ions metal Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) remotion from aqueous solutions and the possibility to remove of PO_4^{3-} anion pre-concentration. The three evaluated zeolites showed capacity to remove Cr(III) and Pb(II) higher then other studied analytes. Time and pH were evaluated owing their interference in the ions adsorption ability. Miniaturized natural zeolite device inside the LTCC was construed and applied to aqueous ions adsorption presented be versatile in different system's detection. In the fertirrigation experiment was possible to detect the positive influence of the zeolite to increase the alfafa productivity.

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução

1. Introdução	3
---------------------	---

Capítulo 2. Objetivos

2. Objetivos	9
--------------------	---

Capítulo 3. Zeólita – definições e propriedades

3.1. Revisão bibliográfica	13
3.1.1. Zeólita – definições	13
3.1.2. Propriedades estruturais	17
3.1.3. Zeólitas naturais	19
3.2. Materiais e métodos	21
3.2.1. Reagentes e soluções	21
3.2.2. Instrumentação	21
3.2.3. Amostras	22
3.2.4. Procedimento experimental	23
3.2.4.1. Análise de distribuição de tamanho de partícula	23
3.2.4.2. Determinação da matéria seca	23
3.2.4.3. Determinação da área superficial – Método BET	24
3.2.4.4. Decomposição assistida por radiação micro-ondas	24
3.2.4.5. Determinação dos analitos constituintes das amostras de zeólitas naturais	26
3.2.4.6. Estudo da capacidade de troca catiônica	28
3.3. Resultados e discussão	30
3.3.1. Caracterização das amostras de zeólitas naturais	30
3.3.2. Distribuição granulométrica e grau de hidratação das amostras de zeólitas naturais	31
3.3.3. Área superficial das zeólitas naturais	33
3.3.4. Micrografia das amostras de zeólitas naturais	35

3.3.5. Difração de raios X	36
3.3.6. Composição química das amostras de zeólitas naturais	39
3.3.7. Capacidade de troca catiônica	46
3.3.8. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido	48
3.3.9. Principais características das três amostras de zeólitas naturais	52
Capítulo 4. Integração da tecnologia LTCC com zeólitas naturais	
4.1. Revisão bibliográfica	57
4.1.1. Sistemas analíticos miniaturizados	57
4.1.2. A tecnologia LTCC	59
4.1.3. Integração de zeólitas/LTCC	64
4.2. Materiais e métodos	66
4.2.1. Instrumentação	66
4.2.2. Amostras de zeólitas naturais	66
4.2.3. Metodologia de fabricação	66
4.2.3.1. Desenho do dispositivo no autoCAD	67
4.2.3.2. Mecanização das camadas de cerâmica verde	69
4.2.3.3. Laminação e sinterização	70
4.3. Resultados e discussão	73
4.3.1. Dispositivo LTCC com zeólita natural integrada em seu interior	73
Capítulo 5. Zeólitas naturais na adsorção de elementos tóxicos presentes em soluções aquosas	
5.1. Revisão bibliográfica	79
5.1.1. Contaminação por espécies químicas	79
5.1.2. Eutrofização dos corpos d'água	83
5.1.3. Processos de adsorção	84
5.1.4. Zeólitas naturais como adsorventes	85

5.1.5. Isotermas de adsorção	87
5.1.5.1. Isoterma de Langmuir	88
5.1.5.2. Isoterma de Freundlich	90
5.2. Materiais e métodos	92
5.2.1. Reagentes e soluções	92
5.2.2. Instrumentação	93
5.2.3. Amostras	93
5.2.4. Procedimento experimental	94
5.2.4.1. Avaliação da influência do pH na capacidade de adsorção das amostras de zeólitas naturais	94
5.2.4.2. Avaliação da influência do tempo na capacidade de adsorção das zeólitas naturais	94
5.2.4.3. Avaliação da capacidade de adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais	95
5.2.4.4. Estudos de dessorção	95
5.2.4.5. Adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), e Zn(II) nos dispositivos LTCC	96
5.2.4.6. Determinação elementar dos analitos	96
5.2.4.7. Pré-concentração de íons fosfato nos dispositivos cerâmicos miniaturizados	98
5.3. Resultados e discussão	101
5.3.1. Influência do pH na capacidade de adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas 1, 2 e 3	101
5.3.2. Influência do tempo na adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais	105

5.3.3. Avaliação da capacidade de adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais	108
5.3.3.1. Zeólita 1	109
5.3.3.2. Zeólita 2	111
5.3.3.3. Zeólita 3	113
5.3.4. Isotermas de adsorção do Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais	114
5.3.4.1. Isotermas de adsorção do Cd(II)	115
5.3.4.2. Isotermas de adsorção do Co(II)	118
5.3.4.3. Isotermas de adsorção do Cr(III)	121
5.3.4.4. Isotermas de adsorção do Cu(II)	124
5.3.4.5. Isotermas de adsorção do K(I)	127
5.3.4.6. Isotermas de adsorção do Ni(II)	130
5.3.4.7. Isotermas de adsorção do Pb(II)	133
5.3.4.8. Isotermas de adsorção do Zn(II)	136
5.3.5. Adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) nos dispositivos LTCC	139
5.3.6. Estudos de dessorção	142
5.3.7. Pré-concentração de íons fosfato nos dispositivos LTCC com zeólita natural integrada	143

Capítulo 6. Zeólitas naturais em um experimento de adubação com a vinhaça

6.1. Revisão bibliográfica	151
6.1.1. O uso agrônômico de resíduos	151
6.1.2. Vinhaça	151
6.1.3. Zeólitas naturais no controle de nutrientes na agricultura ..	154
6.2. Materiais e métodos	155
6.2.1. Reagentes e soluções	155

6.2.2. Amostras	155
6.2.3. Instrumentação	155
6.2.4. Procedimento experimental	156
6.2.4.1. Caracterização das amostras de solo	156
6.2.4.2. Caracterização da amostra de vinhaça	159
6.2.4.3. Experimento em casa de vegetação	160
6.2.4.4. Digestão das amostras de alfafa	161
6.2.4.5. Determinação de N total (método Kjeldahl)	162
6.3. Resultados e discussão	163
6.3.1. Efeito dos tratamentos nas características químicas do solo	163
6.3.2. Efeito da zeólita na produção de matéria seca	165
6.3.3. Efeito dos tratamentos nas características químicas da alfafa	169
6.3.3.1. Tipo de solo	170
6.3.3.2. Tipo de adubação	171
6.3.3.3. Tipo e dose de zeólita	173
7. Conclusões	179
8. Referências bibliográficas	185

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A industrialização, a sofisticação dos padrões de consumo e o crescimento populacional estão fortemente ligados à descoberta e à utilização dos recursos naturais, a tal ponto que as fases da evolução humana foram historicamente divididas em função dos minerais utilizados. Hoje, a intensa atividade antropogênica tem feito com que rios e oceanos recebam efluentes com altas concentrações de espécies químicas potencialmente tóxicas, tais como pesticidas e outras substâncias prejudiciais ao meio ambiente.

A poluição por elementos metálicos pode ser de origem antrópica, como por exemplo, nos depósitos superficiais de minerais metálicos, ou de origem antropogênica, graças a atividades como mineração e agricultura. Materiais naturais, disponíveis em grandes quantidades e que possam ser empregados como adsorventes de baixo custo para o tratamento de efluentes, vem sendo o alvo de inúmeras pesquisas. Quitosana, alumina, zeólitas naturais, esponjas naturais e carvão ativado, etc são empregados com sucesso para este propósito (TARLEY et al., 2003).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Sua estrutura apresenta canais e cavidades, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Alto grau de hidratação, baixa densidade, estabilidade da estrutura cristalina, propriedades de troca catiônica, condutividade elétrica, adsorção de gases e propriedades catalíticas são as principais propriedades das zeólitas (LUZ, 1995).

Cerca de quarenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de cento e cinquenta espécies já foram sintetizadas. As zeólitas sintéticas possuem alto grau de pureza e são amplamente empregadas como catalisadores na indústria petroquímica (BRAGA et al., 2007). Já as zeólitas naturais, por possuírem menor pureza, são utilizadas principalmente no tratamento de águas e efluentes e como mecanismo de suplementação de nutrientes na agricultura.

A vinhaça, efluente produzido pela indústria canavieira, foi um dos alvos de estudo deste trabalho. As usinas utilizam-na no processo de fertirrigação nos seus canaviais, em substituição total ou parcial à adubação mineral, devido às altas concentrações de potássio, cálcio, nitrogênio, enxofre e magnésio presentes na sua composição. Alguns nutrientes, no entanto, principalmente o potássio, podem causar danos ao meio ambiente. As altas concentrações minerais podem resultar em alteração do pH e salinização do solo e contaminação das águas subterrâneas (AZANIA et al., 2004).

A miniaturização dos sistemas analíticos tem crescido rapidamente e vem permitindo o desenvolvimento de uma nova geração de instrumentos que integram diferentes etapas de uma análise química (MARTÍNEZ-CISNEROS et al., 2007). A tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) é uma das técnicas mais versáteis aplicada até o momento no campo da miniaturização, uma vez que possibilita a construção de dispositivos, de maneira rápida e simples.

IBAÑEZ-GARCIA (2007) estudou a integração de diferentes componentes à estrutura cerâmica dos dispositivos construídos com a tecnologia LTCC. O principal obstáculo para a integração de um material é que este suporte 850°C, a temperatura máxima alcançada no processo de sinterização da cerâmica verde, sem alterar suas propriedades físico-químicas ou funcionais.

As zeólitas podem atuar no aproveitamento dos nutrientes na agricultura, aumentando a disponibilidade do fósforo proveniente da rocha fosfática, otimizando o aproveitamento do nitrogênio e reduzindo as perdas por lixiviação dos cátions trocáveis, em especial o potássio (BERNARDI et al., 2008).

Considerando o que foi apresentado, entendeu-se que as zeólitas apresentam potencial para ser aplicadas na resolução de diversos problemas, tanto na pré-concentração de analitos quanto na atenuação de problemas ambientais. Desta forma, amostras de zeólitas naturais, oriundas de minas de diferentes países, foram caracterizadas e avaliadas como material adsorvente de elementos contaminantes comumente presentes em efluentes industriais. Como exemplo,

amostras de zeólitas naturais foram aplicadas no campo em um experimento de adubação com vinhaça. Além disso, foi avaliada a possibilidade de construção de micro dispositivos baseados na tecnologia LTCC com a integração de zeólitas naturais em seu interior.

Capítulo 2

Objetivos

Este trabalho teve como objetivos:

- Estudar 3 amostras de zeólitas naturais, oriundas de minas de diferentes países, visando conhecer suas propriedades físicas e químicas;
- Avaliar sua utilização como material adsorvedor de elementos contaminantes comumente presentes em efluentes industriais;
- Avaliar a aplicabilidade das zeólitas naturais em casa-de-vegetação em um experimento de adubação com vinhaça.
- Avaliar a possibilidade de construção de micro dispositivos com a integração de zeólitas naturais à tecnologia LTCC;
- Avaliar a aplicabilidade dos dispositivos cerâmicos na pré-concentração de cátions e ânions presentes em amostras de águas superficiais.

Capítulo 3

Zeólita

definições e propriedades

3.1. Revisão bibliográfica

3.1.1. Zeólita – definições

Em 1756, o mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt, teve seu primeiro contato com um material silicatado que, quando submetido a aquecimento, começava a saltitar. Os termos *zéo* e *líthos*, oriundos do idioma grego, cujo significado literal seria "pedra que ferve" foram escolhidos para nomear tal mineral e criar a palavra zeólita (TSCHERNICH, 1992). Hoje, o termo zeólita inclui um grande número de minerais naturais e sintéticos, com características estruturais comuns.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos pertencentes à família dos tectossilicatos, cujo arranjo estrutural é composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos entre si através de átomos de oxigênio (figuras 3.1 e 3.2.) (BRECK, 1974). Os átomos de Si e de Al encontram-se no centro do tetraedro, a armação estrutural inclui cavidades ocupadas por cátions de tamanhos relativamente grandes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversíveis (BRECK, 1974 ; GHOBARKAR et al., 1999). A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions não alteram a estrutura básica das zeólitas (LUZ, 1994).

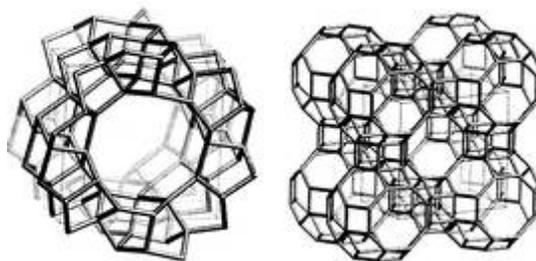


Figura 3.1. Exemplos de modelos estruturais das zeólitas (BAERLOCHOR et al., 2001).

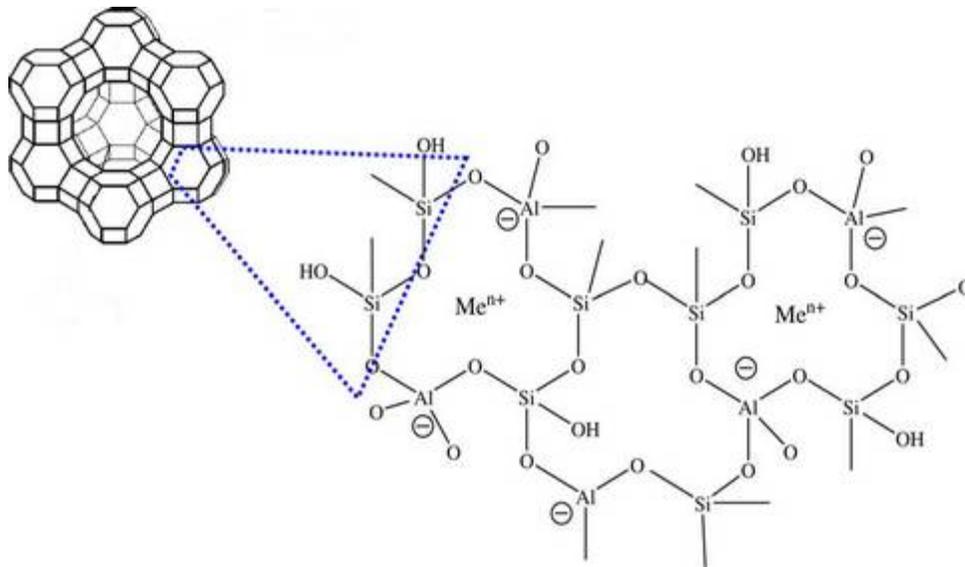
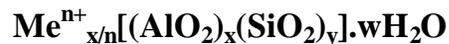


Figura 3.2. Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas (VALDÉS et al., 2006).

A fórmula estrutural das zeólitas, expressa pela cela unitária cristalográfica, é:



Onde: n – carga do cátion passível de troca; Me^{n+} – cátion metálico (geralmente um metal alcalino ou metal alcalino terroso); w – número de moléculas de água.

A razão entre os átomos de Al e Si na estrutura zeolítica é uma propriedade extremamente importante, já que afeta a densidade de carga negativa na rede cristalina. Estruturas constituídas exclusivamente por Si e O são neutras, uma vez que cada átomo de O é compartilhado por dois tetraedros. Entretanto, a presença do Al na estrutura zeolítica acarreta o surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion. Assim, a propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação entre os átomos de Si e Al presentes na estrutura (WEITKAMP, citado por BRAGA et al., 2007).

As zeólitas possuem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada à sua superfície externa. Essa propriedade se deve aos arranjos conferidos pelos canais e cavidades presentes em sua estrutura microporosa. A ultraporosidade permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, sendo que a transferência de carga é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura (VANSANT, 1945).

As zeólitas possuem uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas de seus poros variáveis de 3 a 10 (Å) (BRECK, 1974). A uniformidade apresentada na abertura de seus poros, quando comparada a outros adsorventes naturais (figura 3.3), levou o cientista J. W. McBain, em 1932, a usar o termo “Peneira Molecular” para se referir às zeólitas (BRAGA et al., 2007).

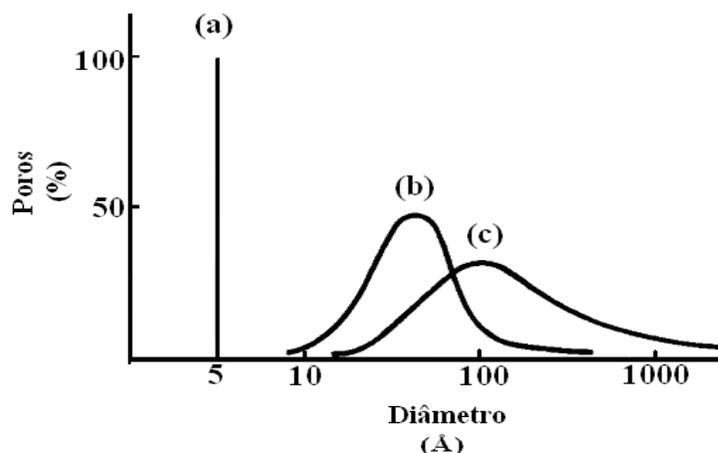
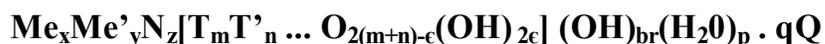


Figura 3.3. Distribuição de poros em adsorventes microporosos. (a) Zeólita desidratada, (b) Sílica gel e (c) Carvão ativado (BRECK, 1974).

O alto grau de hidratação, a baixa densidade, o grande volume de espaços vazios, quando desidratada, a alta estabilidade da estrutura cristalina e a presença de canais e cavidades nos cristais desidratados conferem às zeólitas propriedades catalíticas e adsorptivas.

Uma abordagem mais atual segundo o *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association* define por zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada pela presença de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Essa estrutura contém cavidades e canais, normalmente ocupados por moléculas de água e cátions trocáveis (MONTE et al., 2005). Desta forma, partindo de uma definição mais ampla, compostos cuja organização molecular possua estrutura contendo outros átomos, tais como Be, Ga, Ge e P, e não somente o Si e o Al, em coordenação tetraédrica, podem também ser classificados como zeólitas (REHÁKOVÁ et al., 2004). Segundo a abordagem atual, a fórmula estrutural das zeólitas, passaria a ser:



Onde: $\epsilon = 0, 1, 2, 3, \dots$; Me e Me' são cátions metálicos; N é um cátion não metálico; Q são moléculas sorvidas na estrutura zeolítica; T e T' metais de coordenação tetraédrica (REHÁKOVÁ, 2004).

Atualmente, cerca de 50 espécies de zeólitas naturais foram identificadas em minas espalhadas por diferentes regiões do mundo e mais de 150 já foram sintetizadas e patenteadas. A uniformidade na estrutura e o alto grau de pureza são determinantes para a grande aplicabilidade das zeólitas sintéticas como catalisadores. Estima-se que o custo anual com o refinamento de petróleo, sem a catálise pelas zeólitas, deveria aumentar em aproximadamente 10 bilhões de dólares (BRAGA et al., 2007). Por outro lado, as zeólitas naturais, por possuírem menor pureza, são utilizadas principalmente no tratamento de efluentes, devido à sua grande capacidade de troca catiônica.

3.1.2. Propriedades estruturais

Existem várias formas de classificar as zeólitas, muitas na realidade são derivações dos trabalhos de BRECK (1974) que classificaram as zeólitas minerais em 7 grupos (tabela 3.1). Os grupos encontram-se distribuídos de acordo com as unidades fundamentais de construção secundária (Secondary Building Units, SBU), ou seja, estruturas geradas pelas ligações de tetraedros (figura 3.4).

Tabela 3.1. Classificação das zeólitas minerais segundo BRECK.(1974).

Grupo	Classe
1	S4R – anel de 4 tetraedros
2	S6R – anel simples de 6 tetraedros
3	D4R – anel duplo de 4 tetraedros
4	D6R – anel duplo de 6 tetraedros
5	T_5O_{10}
6	T_8O_{16}
7	$T_{10}O_{20}$

As SBU correspondem a estruturas obtidas a partir das ligações dos tetraedros, que são as unidades primárias, gerando anéis, cadeias e estruturas tridimensionais. O tamanho da abertura do poro, na estrutura das zeólitas, depende do número de átomos de oxigênio presente nas aberturas dos poros. Isto faz com que as zeólitas possam ser classificadas também em relação ao tamanho de seus poros (SHINZATO, 2007).

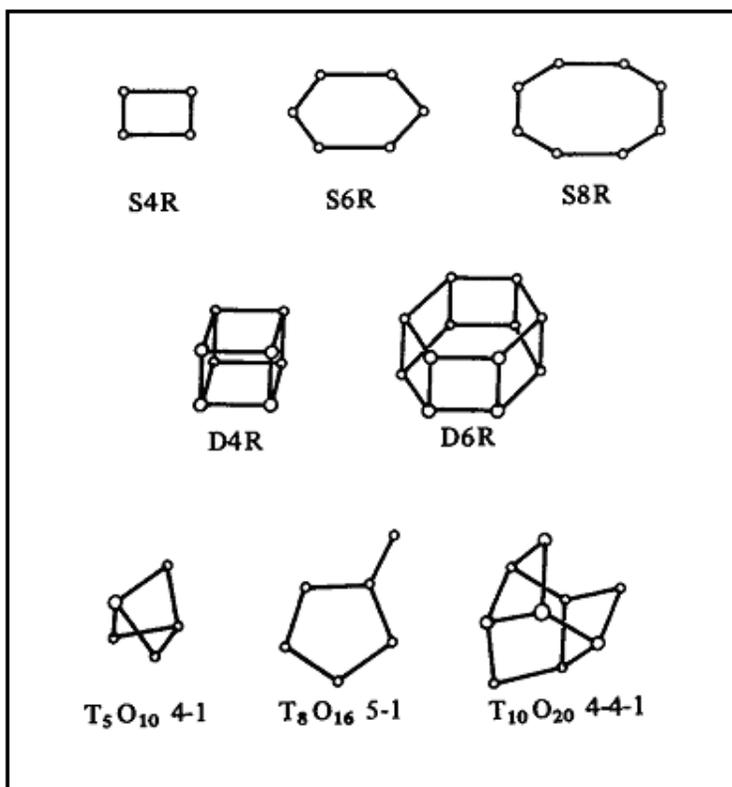


Figura 3.4. Unidades fundamentais de construção secundária (BRECK, 1974).

A grande quantidade de classificações abre o precedente para que o critério de escolha seja definido pela natureza do trabalho (cristalográfico, mineralógico, etc). Uma definição atual e abrangente baseia-se na definição da *International Zeolite Association* (IZA), onde o termo zeólita é entendido em seu sentido mais amplo, considerando desta forma materiais naturais e sintéticos, peneiras moleculares e outros materiais porosos que possuam propriedades estruturais semelhantes (BRAGA, 2007).

3.1.3. Zeólitas naturais

Nos últimos anos inúmeros depósitos de zeólitas sedimentares vêm sendo relatados. Nas diferentes regiões do mundo, cerca de 50 espécies de zeólitas naturais já foram identificadas. Na antiguidade, as zeólitas eram empregadas na fabricação de cimento e concreto. No entanto, o interesse por este material nas atividades industriais é bastante recente. Sua ocorrência na natureza é em escala suficiente para serem consideradas como um recurso mineral viável.

A formação das estruturas zeolíticas na natureza é consequência de processos geológicos em rochas basálticas, vulcânicas e sedimentares. Fatores como temperatura, pressão, atividade de espécies iônicas, pressão da água e tipo de solo influenciam na sua formação (KANG et al., 1997; BLANCO VARELA et al., 2006). Estima-se que a produção anual de zeólita natural esteja na casa de 2,5 a 3,0 milhões de toneladas, sendo que as clinoptilolitas e a modernitas apresentam maior valor industrial agregado devido ao grande número de depósitos espalhados por diversas regiões do mundo (ÇULFAZ et al., 2004). China (1,75 a 2,25 milhões de toneladas), Coreia (175.000 toneladas), Japão (140.000 a 160.000 toneladas), Estados Unidos (65.000 toneladas) e Cuba (35.000 a 45.000 toneladas) são os principais produtores mundiais (BERNARDI et al., 2008).

No Brasil, até o presente momento, não existem depósitos naturais de zeólitas sob exploração comercial. Existem estudos sobre sua ocorrência no Morro Reuter (RS), na Formação Corda (Bacia do Parnaíba - MA/TO), na Formação Adamantina (Bacia do Paraná - SP) e na Formação Botucatu (Bacia do Paraná - MS) (LUZ, 1994). Existem alguns trabalhos que propõem a caracterizações e aplicações para essas zeólitas naturais.

SHINZATO et al. (2009) estudaram as zeólitas naturais procedentes da Bacia do Paraná e sua possível aplicação na remoção de Pb e Cr de soluções aquosas. A composição predominante da zeólita proveniente do Morro Reuter é a escolecita. DAL BOSCO et al. (2005) aplicaram com sucesso essa amostra na remoção de íons metálicos de soluções. BERNARDI et al. (2009) estudaram a

disponibilidade de água e a produção de arroz em experimento com o concentrado zeolítico da Formação Corda na Bacia do Parnaíba, segundo MONTE et al. (2009) a zeólita predominante no concentrado zeolítico brasileiro é a estilbita. A Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM - Serviço Geológico do Brasil) tem feito o trabalho de conhecimento e caracterização das concentrações zeolíticas da região da Bacia do Parnaíba com a finalidade de avaliar seu possível aproveitamento econômico (CPRM, 2009).

3.2. Material e métodos

3.2.1. Reagentes e soluções

Toda vidraria utilizada neste trabalho foi lavada e em seguida recebeu tratamento para desmineralização, que consiste em imersão por um período de 12 h em banho de ácido nítrico 10% (v/v).

Todas as soluções utilizadas foram preparadas empregando-se reagentes de pureza analítica e água purificada em sistema Mili-Q (Milipore, Bedford, MA, EUA).

3.2.2. Instrumentação

Para as análises de distribuição granulométrica foi utilizado o equipamento Sedigraf, modelo 5000 ET (Micromeritics, EUA).

Os procedimentos para a decomposição das amostras foram realizados em um forno de micro-ondas modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria) com frascos fechados manufaturados em polietileno modificado (PFA).

Para a determinação elementar dos analitos constituintes das amostras de zeólitas e dos cátions trocáveis foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão radial (Vista-RA, Varian, Austrália).

As medidas de área superficial foram executadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Foi empregado um aparelho ASAP 2000 V3.03 (Micromeritics, EUA).

Análises por ressonância magnética nuclear (RMN) de Al e Si foram realizadas no equipamento ARX-200, 4.7T (Bruker, Alemanha).

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas no equipamento Digital Scanning Microscope, modelo DSM 960 (Zeiss, Alemanha).

A amostra foi submetida a um ensaio de difração de raios-X no difratômetro de raios X RIGAKU modelo Geigerflex, equipado com tubo de alvo de cobre.

3.2.3. Amostras

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram estudadas 3 amostras de zeólitas naturais:

- **Zeólita 1** - zeólita natural proveniente de uma mina Cubana.
- **Zeólita 2** - zeólita natural procedente de diferentes regiões da Europa.
- **Zeólita 3** - concentrado zeolítico brasileiro proveniente da Bacia do Parnaíba.

3.2.4. Procedimento experimental

3.2.4.1. Análise de distribuição de tamanho de partícula

Pesou-se aproximadamente 3 g da amostra de zeólita natural. Adicionou-se 20 ml de água destilada e 1% de defloculante (poli-acrilato de amônia). Agitou-se em agitador magnético por 5 min e posteriormente a mistura foi sonicada por 3 min.

3.2.4.2. Determinação da matéria seca

O método da matéria seca permite determinar o grau de hidratação da amostra. Para tanto, 0,1 g de amostra foi colocada em cadinho de porcelana e levada para uma mufla por um período de 24 horas, sob uma temperatura de 300°C. As equações 3.1 e 3.2 foram empregadas para determinar a porcentagem de matéria seca (MS) e a porcentagem de umidade (UM) das amostras.

$$MS(\%) = \frac{(C - A) \cdot 100}{(B - A)} \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$UM(\%) = 100 - MS(\%) \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde: A – massa do cadinho de porcelana; B – massa do cadinho mais a amostra de zeólita antes do aquecimento; C – massa do cadinho mais a amostra de zeólita depois do aquecimento.

3.2.4.3. Determinação da área específica - Método BET

O método BET (Brunauer-Emmett-Teller) consiste na medida da adsorção de um gás inerte (N₂) por uma superfície sólida. A equação de BET (equação 3.3) relaciona o volume de gás adsorvido e a pressão do sistema, e permite determinar por meio de uma isoterma o valor de área específica do sólido (PALIK, 1977).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad \text{(Equação 3.3)}$$

Onde: V – volume do gás adsorvido à pressão P; V_m – volume de gás adsorvido na monocamada; P₀ – pressão de saturação do adsorvato gasoso; C – constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

3.2.4.4. Decomposição assistida por radiação micro-ondas

Foram avaliados dois métodos para a decomposição do material zeolítico. Ambos são adaptações do método proposto por VIEIRA et al. (2005) para decomposição de amostras de solos empregando radiação micro-ondas. No método adaptado 1, o volume de HF foi elevado de 1 para 3 mL e introduziu-se uma etapa de sonicação. No método adaptado 2, empregou-se água-régia invertida como mistura oxidante e houve a adição de um período de 24 h de agitação. Os resultados obtidos para os dois métodos foram comparados por meio de análise estatística.

Método de decomposição 1

Pesou-se cerca de 100 mg de cada amostra de zeólita natural em frascos de PTFE, adicionou-se em seguida 2 mL de água régia (3 HCl 36% v/v : 1 HNO₃ 65% v/v) e 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). Após a adição dos reagentes, os frascos foram fechados e aquecidos pelo programa de aquecimento mostrado na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Programa de aquecimento utilizado na etapa de decomposição.

Etapa	Potência inicial (W)	Tempo (min)	Potência final (W)	Descrição
1	400	3	400	Pré-aquecimento
2	850	6	850	Aquecimento
3	1000	10	1000	Aquecimento
4	0	15	0	Resfriamento

Após resfriamento, a mistura resultante foi transferida para frascos graduados com volume de 15 mL. O volume foi aferido com água para 10 mL e os compostos silicatados não digeridos foram separados após centrifugação por 3 min a 3.000 rpm. O precipitado foi dissolvido em banho ultrassônico por 1 hora, após adição de 3 mL de HF concentrado. Após a dissolução, foram adicionados 1500 mg de H₃BO₃ para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada à fase líquida do digerido, e o volume foi ajustado para 15 mL com água.

Método de decomposição 2

Pesou-se cerca de 100 mg de cada amostra de zeólita natural em frascos de PTFE, adicionou-se em seguida 2 mL de água régia invertida (HCl 36% v/v : 3HNO₃ 65% v/v) e 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). Após a adição dos reagentes, os frascos foram fechados e aquecidos pelo programa de aquecimento mostrado na Tabela 3.2. Após resfriamento, a mistura resultante foi transferida para frascos graduados com volume de 15 mL. O volume foi aferido com água ultra-pura para 10 mL e os compostos silicatados não digeridos foram separados após centrifugação por 3 min a 3.000 rpm. O precipitado foi dissolvido, adicionando-se 3 mL de HF concentrado sob agitação constante por 24 horas em mesa agitadora horizontal. Após a dissolução, foram adicionados 1500 mg de H₃BO₃ para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada a fase líquida do digerido, e o volume foi aferido para 15 mL com água.

3.2.4.5. Determinação dos analitos constituintes das amostras de zeólitas naturais

Para as determinações por ICP OES, foram feitas leituras das amostras no modo Rapid Quant, com a finalidade de estabelecer as melhores faixas de concentração para as curvas analíticas. As curvas foram preparadas nos mesmos meios em que foram feitas as decomposições. Na tabela 3.3 encontram-se as condições operacionais do equipamento.

Tabela 3.3. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação dos analitos constituintes das amostras de zeólitas naturais por ICP OES.

Modo de observação	Radial
Gerador de frequência (MHz)	40
Altura de observação (mm)	8
Sistema de difração	Policromador Littrow com grade Echelle
Detector	Dispositivo de carga acoplada (CCD)
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Nebulizador	V-Groove
Câmara de nebulização	Sturman Master
Vazão do gás de geração do plasma (L min⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min⁻¹)	1,05
Vazão do gás de nebulização (L min⁻¹)	0,60
Analitos e suas respectivas linhas de emissão (nm)	Al (I) 396,152; Ba (II) 493,408; Ca (II) 393,366; Cu (I) 327,395; Cr (II) 267,716; Fe (II) 259,940; K (I) 769,897; Mg (II) 280,270; Mn (II) 259,372; Na (I) 589,592; P (I) 213,618; Si (I) 251,611

* (I) e (II) linhas de emissão atômica e iônica, respectivamente.

3.2.4.6. Estudo da capacidade de troca catiônica

Adicionou-se 1 g do material zeolítico em 100 mL de uma solução de NH_4NO_3 1 mol L^{-1} . A mistura foi submetida à agitação constante por 72 horas em mesa agitadora horizontal. No final do ciclo, centrifugou-se a mistura por 5 min a 3000 rpm e realizou-se a determinação dos cátions trocáveis por ICP OES. Na tabela 3.4 encontram-se os analitos trocáveis das amostras de zeólitas naturais e seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 3.4. Comprimentos de onda dos analitos trocáveis das amostras de zeólitas naturais determinados por ICP OES.

Analito	Linhas de emissão (nm)
Ca (II)	393.366
K (I)	769.897
Mg (II)	280.270
Mn (II)	259.372
Na (I)	589.592

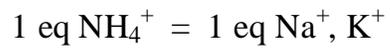
* (I) e (II) linhas de emissão atômica e iônica, respectivamente.

Para o cálculo da capacidade de troca catiônica, foi empregada a equação 3.4.

$$CTC = \frac{(C - C_0)V}{m} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde: q = capacidade de troca catiônica; C = concentração do cátion; C_0 = concentração do cátion no branco; V = volume da solução trocadora; m = massa de zeólita.

O cátion presente na solução trocadora é o íon amônio (NH_4^+) com carga +1. É importante observar a estequiometria da troca, visto que podem existir na estrutura das zeólitas cátions com cargas estruturais diferentes. Assim, pode-se pressupor que:



3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Caracterização das amostras de zeólitas naturais

Nos últimos anos, as zeólitas têm sido alvo de estudos de identificação e caracterização mineral, devido às suas aplicações tecnológicas e às suas propriedades físico-químicas. Hoje as zeólitas naturais são facilmente encontradas no mercado, sendo comercializadas para uma vasta gama de finalidades. O tratamento de efluentes industriais, purificação de águas residuais, tratamento de solos salinos e suplementação na dieta de animais são alguns exemplos de aplicações de produtos comerciais fabricados a partir de zeólitas naturais oriundas de minas localizadas em diferentes regiões do mundo.

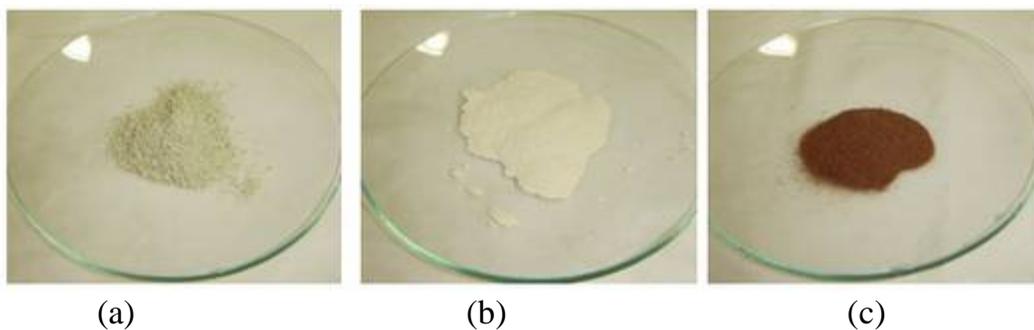


Figura 3.5. Fotografia das amostras (a) Zeólita natural 1, (b) Zeólita natural 2 e (c) Zeólita natural 3.

A amostra 3, concentrado zeolítico brasileiro é constituída de por um conteúdo zeolítico sedimentar de composição variável. A região onde ocorre a formação mineral cobre uma área superior a 1.000 km², nos estados do Maranhão e do Tocantins. Ainda não existe uma exploração para fins comerciais desta zeólita, porém estudos indicam a possibilidade de enriquecimento do concentrado visando aplicações agrícolas (BERNARDI et al., 2008).

A caracterização das zeólitas é feita empregando diferentes técnicas a fim de determinar sua cristalinidade, morfologia e composição química, as mais empregadas são: decomposição química com ácidos concentrados, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, adsorção de gases, ressonância magnética nuclear no estado sólido, dentre outros. Devido à complexidade das amostras e as limitações inerentes a cada técnica, faz-se necessário a conciliação das mesmas para se chegar o mais próximo possível de uma estrutura provável do material.

3.3.2. Distribuição granulométrica e grau de hidratação das amostras de zeólitas naturais

As três amostras de zeólitas naturais foram submetidas às análises para a caracterização química e física sem nenhum pré-tratamento como moagem ou peneiração para uniformização dos grânulos.

A determinação da distribuição granulométrica baseia-se na Lei de Stokes, ou seja, na ordem de sedimentação das partículas do material e tem a finalidade de determinar o tamanho das partículas bem como a frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho.

As Zeólitas 1 e 2 apresentaram um aspecto uniforme de distribuição granulométrica. O diâmetro médio de suas partículas é de aproximadamente 9,5 e 7,1 μm respectivamente, sendo que 100% dos grânulos estão abaixo de 30 μm . A moagem da Zeólita 3 foi feita de uma forma menos criteriosa, o diâmetro médio de suas partículas é de aproximadamente 17,5 μm e 100% de suas partículas possuem grânulos abaixo de 50 μm . A figura 3.6 apresenta a distribuição granulométrica para as três amostras de zeólitas naturais.

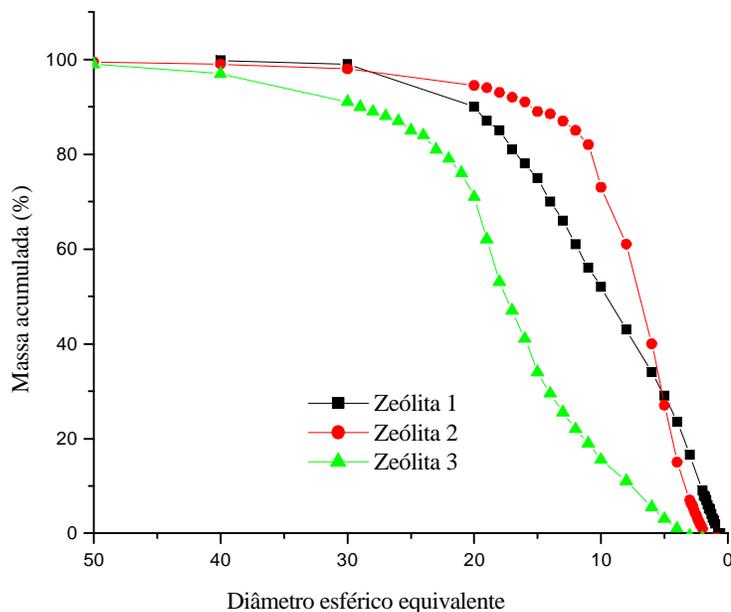


Figura 3.6. Distribuição do tamanho de partículas das amostras de zeólitas naturais.

Com o auxílio das equações 3.1 e 3.2 foi possível se determinar a quantidade de matéria seca das amostras de zeólitas naturais. O grau de hidratação das amostras não passou de 7 % (tabela 3.5), ou seja, o aquecimento das amostras faz com que elas percam cerca 7 % de sua massa, valor correspondente à água presente na estrutura. A desidratação é um processo reversível nas zeólitas e proporciona mais espaços vazios nos microporos. Optou-se, no entanto, nos estudos de sorção, por trabalhar com as amostras em seu estado natural de hidratação para se evitar ao máximo possível etapas de pré-tratamento da amostra.

Tabela 3.5. Porcentagem de matéria seca e grau de hidratação das amostras de zeólitas naturais.

Amostra	Matéria seca (%)	Umidade (%)
Zeólita 1	94,43	4,57
Zeólita 2	93,44	6,56
Zeólita 3	96,60	3,40

3.3.3. Área superficial das zeólitas naturais

O método BET foi proposto em 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller com a finalidade de determinar a área específica de sólidos porosos e consiste na medida da adsorção de um gás inerte (N₂, por exemplo) por uma superfície sólida. A teoria BET é uma extensão da isoterma de Langmuir para a adsorção em multicamada (PALIK, 1977). Os parâmetros monitorados no sistema para a determinação da área superficial da zeólita 1 encontram-se na tabela 3.6.

Tabela 3.6. Variáveis do sistema para a determinação das constantes BET das Zeólitas 1, 2 e 3.

P (mmHg)	P₀ (mmHg)	Φ* (mmHg)	V_a (cc/g STP)	(1/V).(φ/1-φ)
Zeólita 1				
59,51	698,51	0,08	5,09	0,02
97,48	698,51	0,145	5,71	0,03
140,04	698,51	0,20	6,23	0,04
Zeólita 2				
56,49	696,39	0,08	8,79	0,01
97,33	696,39	0,14	9,78	0,02
139,53	696,39	0,20	10,59	0,02
Zeólita 3				
61,37	693,55	0,09	1,85	0,05
96,91	693,55	0,14	2,09	0,08
138,79	693,55	0,20	2,317	0,11

* Pressão relativa (P/P₀)

A partir dos dados obtidos na tabela 3.6, traçou-se as isotermas de BET para as 3 amostras (figura 3.7, 3.8 e 3.9) e calculou-se as constantes BET.

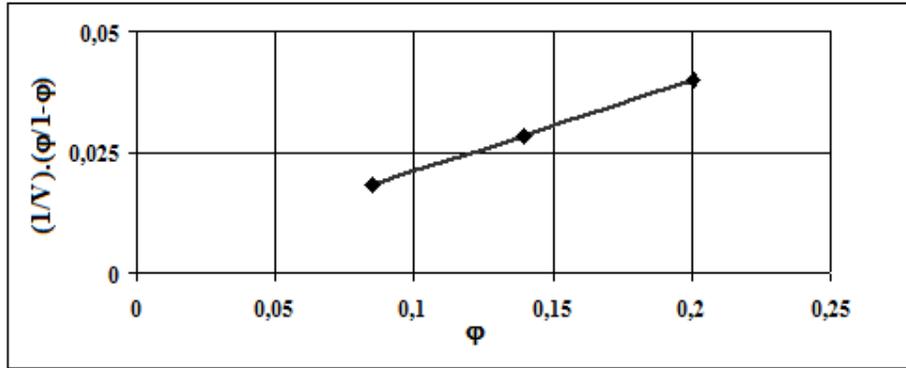


Figura 3.7. Isoterma de BET para a Zeólita 1.

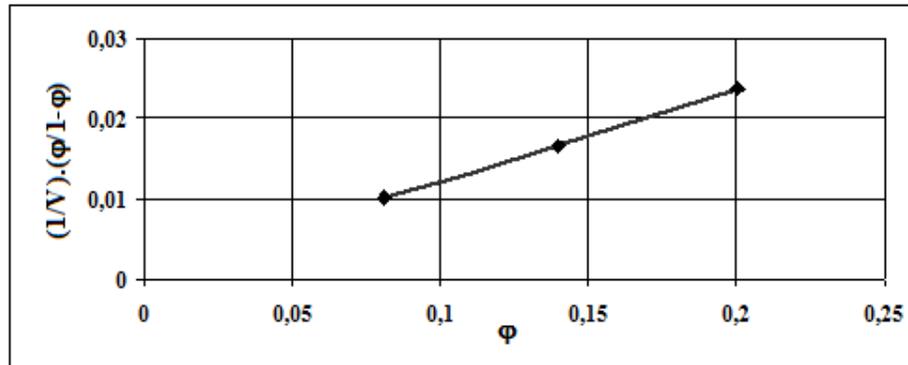


Figura 3.8. Isoterma de BET para a Zeólita 2.

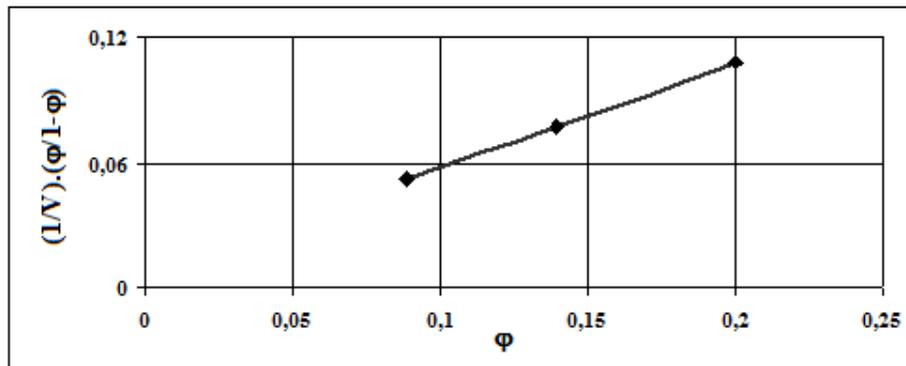


Figura 3.9. Isoterma de BET para a Zeólita 3.

Aplicando-se a equação 3.3 determinou-se a área superficial (BET) das amostras de zeólitas. A zeólita 1 possui uma área superficial igual a 22,62 m²/g, o diâmetro médio dos poros é igual a 120,0 Å e o volume do poro é igual a 0,07 cm³/g. A área superficial (BET) da zeólita 2 é igual a 37,90 m²/g, o diâmetro médio dos poros é igual a 111,60 Å e o volume do poro é 0,11 cm³/g. A zeólita 3 possui uma área superficial (BET) igual a 8,62 m²/g, o diâmetro médio dos poros é igual a 74,95 Å e o volume do poro é 0,02 cm³/g.

3.3.4. Micrografia das amostras de zeólitas naturais

A obtenção de micrografias das amostras de zeólitas naturais possibilitou a avaliação do seu estado cristalino. Foi possível observar visualmente nas zeólitas 1 e 3 uma tendência na disposição das partículas. Desta forma, pode-se afirmar que mesmo após o processo de moagem a cristalinidade foi mantida (figuras 3.10 e 3.12 respectivamente).

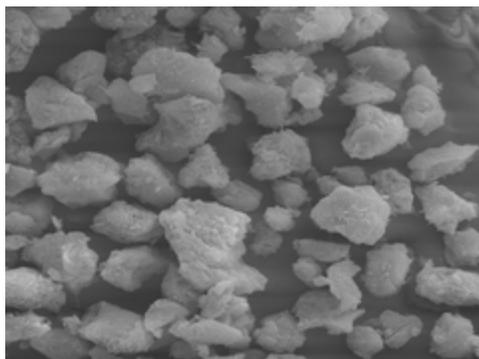


Figura 3.10. Micrografia da amostra de Zeólita natural 1, ampliação de 1000 vezes.

A micrografia da zeólita 2 revelou um material amorfo com microesferas aglomeradas muito finas e disformes (figura 3.11).

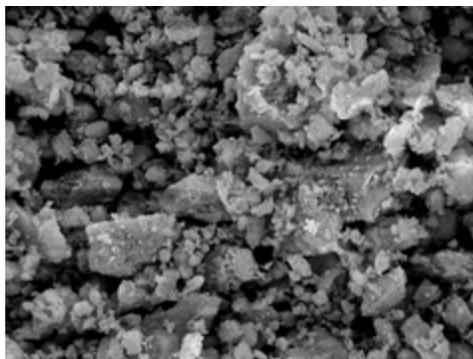


Figura 3.11. Micrografia da amostra de Zeólita natural 2, ampliação de 1000 vezes.

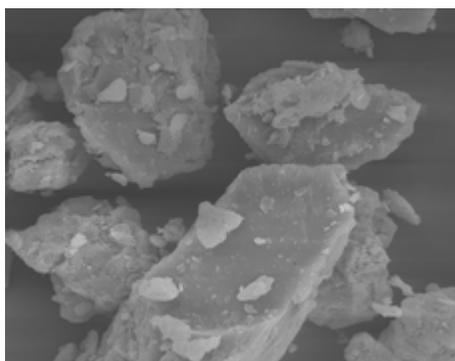


Figura 3.12. Micrografia da amostra de Zeólita natural 3, ampliação de 1000 vezes.

A presença de partículas irregulares de tamanhos variados pode estar relacionada com a presença de outros minerais, como por exemplo, o quartzo na amostra. Além disso, a morfologia irregular pode ser relacionada com o alto valor de área superficial das zeólitas (IZIDORO, 2008).

3.3.5. Difração de raios X

A análise da composição mineralógica pela técnica de difração de raios X permitiu a identificação das fases cristalinas nas amostras estudadas neste trabalho.

No difratograma obtido para a zeólita 1 foram identificados os picos típicos dados pelos diferentes ângulos de reflexão (2θ) (figura 3.13). Desta forma, foi identificada a presença de quartzo, calcita, heulandita/clinoptilolita, kaolinita.

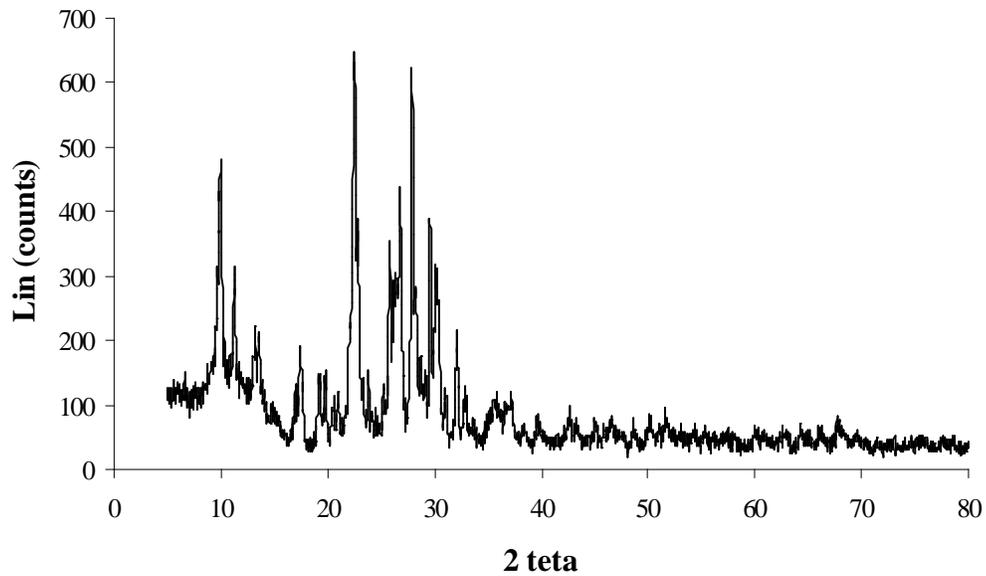


Figura 3.13. Difratograma da Zeólita natural 1.

O pico mais representativo para a heulandita/clinoptilolita está na altura do ângulo $22,5^\circ$ com uma intensidade de 380 counts. Para a kaolinita, o pico mais representativo está na altura do ângulo 10° com uma intensidade de 480 counts. Exceto pela presença da kaolinita na amostra, os resultados estão de acordo com os encontrados por MARTÍNEZ-RAMIREZ et al. (2006) para a zeólita explorada no depósito Las Carolinas.

Na figura 3.14 encontra-se representado o difratograma da zeólita 2. Foi identificada a presença da zeólita clinoptilolita, quartzo e carbazita.

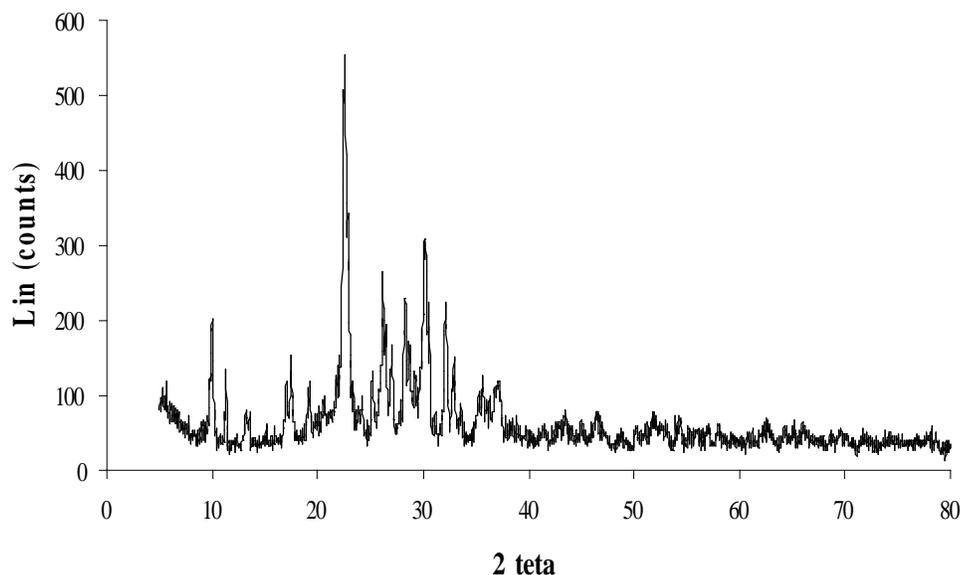


Figura 3.14. Difratograma da Zeólita natural 2.

O pico mais representativo para a clinoptilolita está na altura do ângulo $22,5^\circ$ com uma intensidade de 560. Para a carbazita, o pico mais representativo está na altura do ângulo 23° com uma intensidade de 350.

No difratograma da zeólita 3 (figura 3.15), o pico mais representativo para a estilbita está na altura do ângulo 27° com uma intensidade de 1900 counts. Foi identificada ainda a presença da Zeólita L ($K_{9,95}Al_{1,56}Si_{34,44}O_{72}$). O pico mais intenso está na altura do ângulo 10° com uma intensidade de 300 counts e de quartzo com pico mais intenso de 18000 counts.

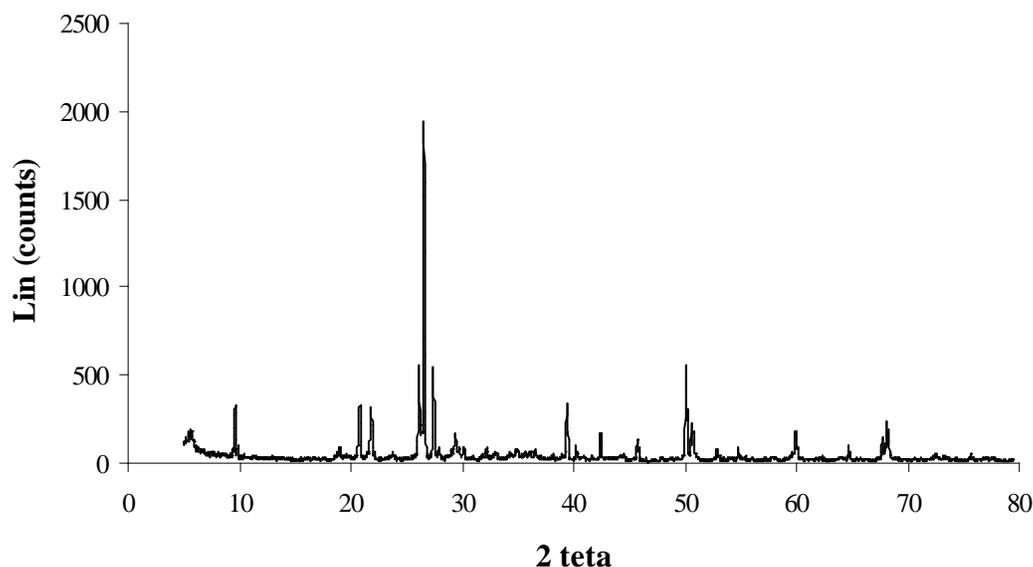


Figura 3.15. Difratograma da Zeólita natural 3.

3.3.6. Composição química das amostras de zeólitas naturais

Existem na literatura vários procedimentos para o preparo de amostras de materiais geológicos (VIEIRA et al., 2005; ZHANG et al., 2007). Algumas técnicas são desenvolvidas para aplicações específicas, sendo desta forma, limitadas a um determinado grupo de minerais e envolvem desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total. Vieira et al. (2005) propuseram um método de digestão assistido por radiação microondas para decomposição de amostras de solos. A aplicação deste método para amostras de zeólitas exigiu adaptações, uma vez que as amostras possuem um teor de silicato muito maior que o presente nas amostras de solos.

Na tabelas 3.9, 3.10 e 3.11 encontram-se os resultados da composição elementar das zeólitas 1, 2 e 3.

Tabela 3.7. Composição química da Zeólita 1.

Analito	Método 1 (mg g⁻¹)	Porcentagem	Método 2 (mg g⁻¹)	Porcentagem
Al	53572,82 ± 410,79	14,21	39359,52 ± 507,39	11,79
Si	253710,67 ± 3985,60	67,31	240589,19 ± 5127,62	72,09
Ca	24698,69 ± 253,08	6,55	18832,05 ± 713,12	5,64
K	8631,70 ± 89,52	2,29	6991,58 ± 305,76	2,09
Ba	813,60 ± 14,12	0,21	413,80 ± 21,16	0,12
Cu	14,74 ± 0,49	0,004	6,37 ± 5,42	0,002
Fe	12544,68 ± 332,06	3,33	13735,39 ± 293,69	4,11
Mg	2420,27 ± 35,74	0,64	2240,53 ± 301,51	0,67
Mn	321,89 ± 6,40	0,08	176,94 ± 35,71	0,05
Na	19927,86 ± 53,86	5,29	10913,20 ± 1792,73	3,27
P	224,01 ± 7,77	0,06	455,78 ± 9,87	0,14

Tabela 3.8. Composição química da Zeólita 2.

Analito	Método 1 (mg g⁻¹)	Porcentagem	Método 2 (mg g⁻¹)	Porcentagem
Al	57548,88 ± 252,89	15,53	41994,67 ± 1771,52	12,63
Si	254401,13 ± 4387,20	68,64	250049,80 ± 17262,90	75,19
Ca	23602,99 ± 292,707	6,37	18613,64 ± 1163,84	5,59
K	17472,03 ± 211,20	4,71	13964,03 ± 404,62	4,19
Ba	371,03 ± 14,24	0,10	164,59 ± 8,76	0,04
Fe	8652,36 ± 162,34	2,33	90,83 ± 2,57	0,03
Mg	5901,20 ± 103,22	1,59	5676,62 ± 127,41	1,71
Mn	233,02 ± 10,08	0,06	81,66 ± 13,75	0,02
Na	2271,01 ± 61,89	0,61	1420,91 ± 72,73	0,43
P	153,81 ± 8,98	0,04	512,57 ± 27,71	0,15

Tabela 3.9. Composição química da Zeólita 3.

Analito	Método 1 (mg g⁻¹)	Porcentagem	Método 2 (mg g⁻¹)	Porcentagem
Al	32923,74 ± 294,39	10,39	26787,84 ± 690,62	7,82
Si	229152,39 ± 8668,51	72,33	267254,51 ± 3535,94	77,98
Ca	18724,31 ± 143,17	5,91	15494,91 ± 543,21	4,52
K	7845,09 ± 49,07	2,48	6245,68 ± 32,10	1,82
Cr	92,88 ± 3,04	0,03	46,16 ± 16,88	0,01
Ba	553,67 ± 8,44	0,17	247,48 ± 32,05	0,07
Cu	36,23 ± 3,44	0,01	10,2 ± 3,96	0,003
Fe	16426,81 ± 342,27	5,18	15543,82 ± 480,00	4,53
Mg	9496,45 ± 129,51	2,99	9610,39 ± 93,37	2,80
Mn	307,60 ± 7,12	0,09	132,11 ± 8,20	0,04
Na	1131,75 ± 60,95	0,36	1023,18 ± 68,17	0,29
P	133,79 ± 1,23	0,04	321,68 ± 30,75	0,09

Para a comparação dos dois métodos de decomposição foi empregado o teste-t pareado. Na análise estatística aplicada a amostras iguais, é apropriado efetuar-se inicialmente o teste F, para avaliar se os desvios padrão são comparáveis. Quando o $F_{\text{calculado}}$ é menor que o F_{tabelado} os métodos empregados possuem desvios padrão comparáveis. O teste F é aplicado empregando-se a equação 3.5.

$$F = \frac{\sum (x_1 - x_{m1})^2 / GL_1}{\sum (x_2 - x_{m2})^2 / GL_2} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde: GL = graus de liberdade; x_1 e x_2 = concentração do analito determinada pelos métodos 1 e 2; x_{m1} e x_{m2} = concentração média dos analito determinada pelos métodos 1 e 2.

Quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ é menor que o valor de F_{tabelado} , os dados podem ser combinados para a obtenção de um desvio padrão global.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - x_{m1})^2 + \sum (x_2 - x_{m2})^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde: SD é o desvio padrão global e N é o número de amostras.

Com o valor de SD foi possível determinar o valor do $t_{\text{calculado}}$ segundo a equação 3.7.

$$t = \frac{(x_{m1} - x_{m2})}{SD} \times \sqrt{\frac{(N_1 \times N_2)}{(N_1 + N_2)}} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Quando o $t_{\text{calculado}}$ é maior que o t_{tabelado} pode-se concluir que há diferença significativa entre os valores, ou seja, entre os métodos de decomposição.

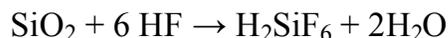
Devido à importância do Al e do Si na estrutura zeolítica, optou-se por aplicar os testes estatísticos para as concentrações desses analitos. A tabela 3.12 apresenta os parâmetros calculados nos testes F e t para as 3 amostras.

Tabela 3.10. Parâmetros estatísticos para comparação dos métodos de decomposição 1 e 2.

Alumínio	Silício
Zeólita 1	
$F_{\text{calculado}} = 1,54$	$F_{\text{calculado}} = 1,67$
$F_{\text{tabelado}} (2,2, 95\%) = 19$	$F_{\text{tabelado}} (2,2, 95\%) = 19$
$SD = 461,6$	$SD = 4592$
$T_{\text{calculado}} = 37,71$	$T_{\text{calculado}} = 3,490$
$T_{\text{tabelado}} (4, 95\%) = 2,776$	$T_{\text{tabelado}} (4, 95\%) = 2,776$
Zeólita 2	
$F_{\text{calculado}} = 50$	$F_{\text{calculado}} = 17$
$F_{\text{tabelado}} (2,2, 95\%) = 19$	$F_{\text{tabelado}} (2,2, 95\%) = 19$
$SD = 1265,35$	$SD = 12594,73$
	$T_{\text{calculado}} = 0,42$
	$T_{\text{tabelado}} (4, 95\%) = 2,776$
Zeólita 3	
$F_{\text{calculado}} = 5,60$	$F_{\text{calculado}} = 5,90$
$F_{\text{tabelado}} (2,2, 95\%) = 19$	$F_{\text{tabelado}} (2,2, 95\%) = 19$
$SD = 530,86$	$SD = 6619,89$
$T_{\text{calculado}} = 9,44$	$T_{\text{calculado}} = 7,05$
$T_{\text{tabelado}} (4, 95\%) = 2,776$	$T_{\text{tabelado}} (4, 95\%) = 2,776$

Os testes aplicados ao Al resultaram em valores de $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$. Para o Si, a zeólita 2 resultou no $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ e para as zeólitas 1 e 3 o $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$. Pode-se concluir que existe diferença significativa entre os métodos de decomposição, uma vez que para a maioria dos testes o $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$. A análise de todos os analitos determinados demonstra que os desvios padrões obtidos no método 2 são mais elevados que os obtidos no método 1. A longa etapa de preparo de amostra, como a envolvida no método 2, pode ocasionar contaminações, agregar erros e ainda elevar o custo da análise.

Em ambos os métodos houve total mineralização das amostras de zeólitas naturais. A adição de HF para a dissolução dos silicatos é uma etapa fundamental, uma vez o íon fluoreto é um ânion altamente complexante capaz de formar fluorcomplexos com vários elementos:



Desta forma, o que se observou, foi que à quantidade de HF adicionada e seu contato com o silicato remanescente, após a pré-decomposição do material com as misturas oxidantes, foi o fator primordial para a total decomposição do material. A complexação do íon fluoreto remanescente com ácido bórico foi necessária para evitar a posterior formação de precipitados e ainda adequar à solução com os componentes de quartzo da instrumentação empregada na determinação (VIEIRA et al., 2005).

MONTE et al. (2009) caracterizaram uma amostra do concentrado zeolítico procedente da Bacia do Parnaíba. A técnica empregada para a determinação da composição química foi a fluorescência de raios-X, técnica não destrutiva e amplamente utilizada na identificação e quantificação de elementos químicos em diversos materiais.

Na tabela 3.13 encontram-se os resultados da composição química obtidos por MONTE et al. (2009) por fluorescência de raios X e os obtidos pelo método 1, decomposição por micro-ondas e determinação por ICP OES, proposto no presente trabalho.

Tabela 3.11. Composição química da Zeólita 3 determinados por ICP OES após digestão por radiação micro-ondas e por Fluorescência de raios X.

Analito	Micro-ondas/ICP OES	Fluorescência de raios X
	(%)	(%)
Al	10,39	12,7
Si	72,32	64,7
Na	0,36	0,8
K	2,47	0,97
Ca	5,91	3,1
Mg	2,99	1,5
Mn	0,09	0,06
P	0,04	0,12
Ti	-	0,60
Ba	0,17	0,12
Co	-	0,02
Cu	0,01	-
Zn	-	< 0,01
Cr	0,02	0,05
Fe	5,18	3,3
Ni	-	< 0,01

* - valor não determinado

A comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho e os apresentados por MONTE et al. (2009) é prejudicada pela possibilidade de ocorrência de diferentes formações zeolíticas numa mesma região, uma vez que as amostras são provenientes de um grande depósito sedimentar que apresenta composições variadas. A dificuldade de beneficiamento da zeólita natural faz com que as amostras estejam sujeitas a formulações variadas e assim dificulta a obtenção de materiais com valores de referência certificados. A combinação de

diferentes técnicas de caracterização possibilita chegar o mais próximo possível dos constituintes do material.

3.3.7. Capacidade de troca catiônica

Alguns trabalhos na literatura propõem séries de seletividade de cátions na estrutura zeolítica. Segundo JHA et al. (2009) a ordem de seletividade em amostras de clinoptilolitas naturais é: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Tendo em vista a presença do K^+ nas estruturas das 3 amostras, optou-se pelo íon NH_4^+ como cátion de troca, já que desta forma o experimento foi conduzido em apenas uma etapa e todos os analitos trocáveis presentes nas estruturas das três amostras puderam ser determinados por ICP OES.

Na tabela 3.14 são apresentados os teores dos cátions passíveis de serem trocáveis e que estão presentes nas estruturas das três zeólitas. Os principais analitos de troca da zeólita 1 são o Na^+ , Ca^{2+} e K^+ . Apesar de o Ca^{2+} estar presente em maior concentração na estrutura zeolítica, estequiometricamente a troca do Na^+ é facilitada em função de sua carga unitária. Aplicando-se a equação 3.4 tem-se que a CTC da zeólita 1 é de $1,40 \text{ meq g}^{-1}$.

Tabela 3.12. Analitos trocáveis presentes nas estruturas das amostras de Zeólitas naturais.

Zeólita 1			
Analito	Concentração	Concentração	Concentração
	(mg L⁻¹)	(mmol L⁻¹)	(meq L⁻¹)
Ca	185,67 ± 3,21	4,63	2,32
K	79,15 ± 1,91	2,02	2,02
Mg	13,397 ± 0,14	0,55	0,27
Mn	2,698 ± 0,039	0,05	0,02
Na	216,701 ± 7,034	9,42	9,42
			Σ 14,05
Zeólita 2			
Analito	Concentração	Concentração	Concentração
	(mg L⁻¹)	(mmol L⁻¹)	(meq L⁻¹)
Ca	181,80 ± 3,63	4,53	2,26
K	212,95 ± 4,47	5,45	5,45
Mg	38,38 ± 0,45	1,58	0,79
Na	28,18 ± 0,69	1,23	1,23
			Σ 9,73
Zeólita 3			
Analito	Concentração	Concentração	Concentração
	(mg L⁻¹)	(mmol L⁻¹)	(meq L⁻¹)
Ca	175,64 ± 3,01	4,38	2,19
K	187,79 ± 0,39	4,80	4,80
Mg	36,07 ± 0,26	1,48	0,74
Na	28,37 ± 0,39	1,23	1,23
			Σ 8,96

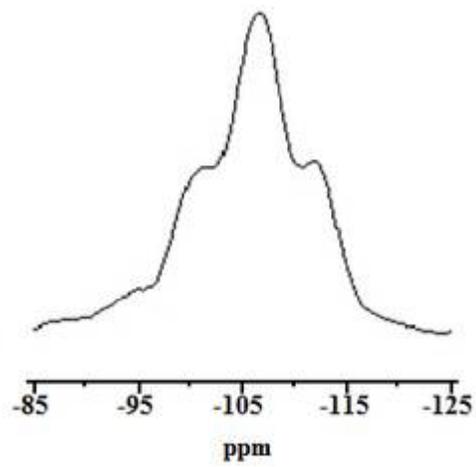
Os principais íons metálicos de troca da zeólita 2 são o K⁺ e o Ca²⁺, ambos presentes em grandes concentrações na estrutura zeolítica e a CTC da

zeólita é igual a $0,97 \text{ meq g}^{-1}$. O principais cátions de troca da zeólita 3 são o K^+ e o Ca^{2+} , e sua CTC é $0,89 \text{ meq g}^{-1}$.

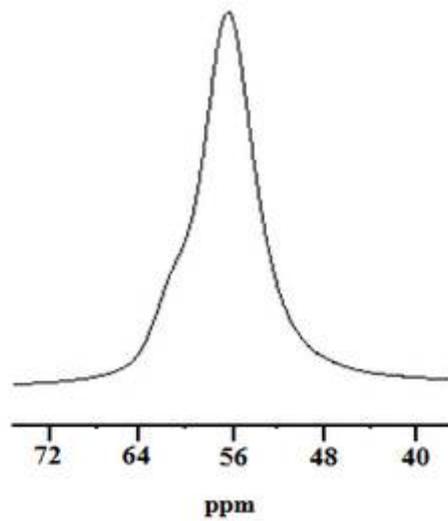
3.3.8. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido

O princípio da técnica MAS (Magic Angle Spinning) baseia-se no movimento giratório da amostra em velocidade da ordem de 10 KHz em um ângulo de $54,74^\circ$, considerado o ângulo mágico. Estes movimentos produzem a redução das larguras de linha e o aumento da resolução espectral (DO NASCIMENTO, 2006). Além do ^{13}C e do ^1H , diversos isótopos possuem momentos magnéticos e podem ser estudados por RMN. Os núcleos mais comumente estudados são ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F , ^2D , ^{11}B , ^{23}Na , ^{15}N , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{109}Ag , ^{199}Hg , ^{113}Cd . Neste trabalho, foram estudados os núcleos ^{29}Si e ^{27}Al , com a finalidade de caracterizar o arranjo estrutural desses metais nas estruturas cristalinas.

Na figura 3.16 encontram-se os espectros de ^{29}Si RMN MAS e ^{27}Al RMN MAS para a zeólita 1. O espectro de ^{29}Si apresentou 4 sinais: - 95 ppm, -102 ppm, -107 ppm, e -112 ppm. O sinal mais intenso no espectro de ^{27}Al , foi na posição 56 ppm e um pequeno ombro foi identificado na região de 61 ppm.



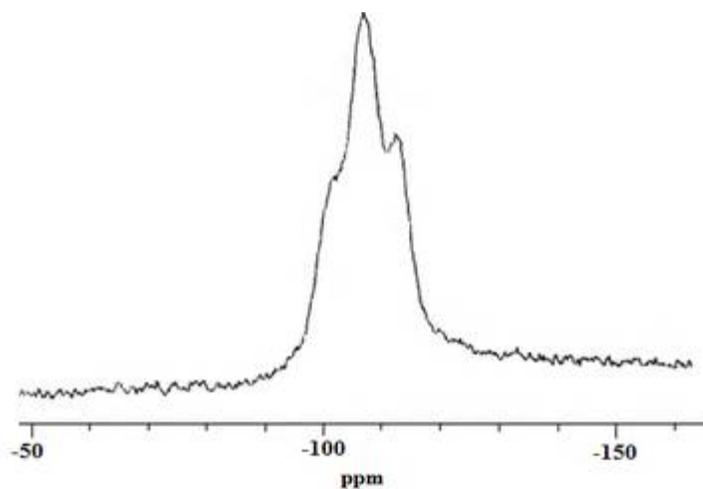
(a)



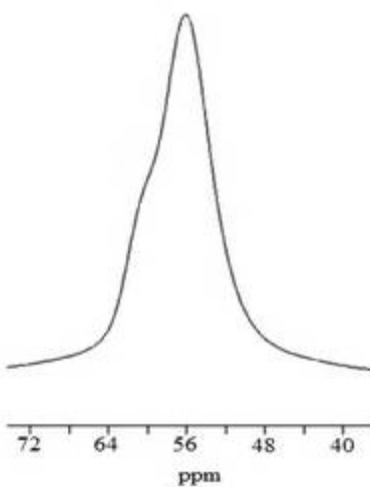
(b)

Figura 3.16. Espectro de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido da Zeólita 1: (a) ^{29}Si e (b) ^{27}Al .

Os espectros de ^{29}Si e ^{27}Al para a zeólita 2 encontram-se na figura 3.17. No espectro de ^{29}Si foram identificados também 4 sinais: -96 ppm, -101 ppm, -107 ppm, e -112 ppm. O espectro de ^{27}Al , mostrou a presença de uma banda acentuada na região de 56 ppm e um pequeno ombro em 61 ppm.



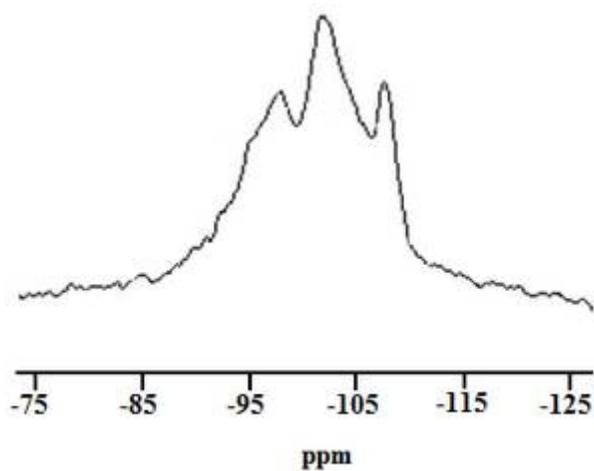
(a)



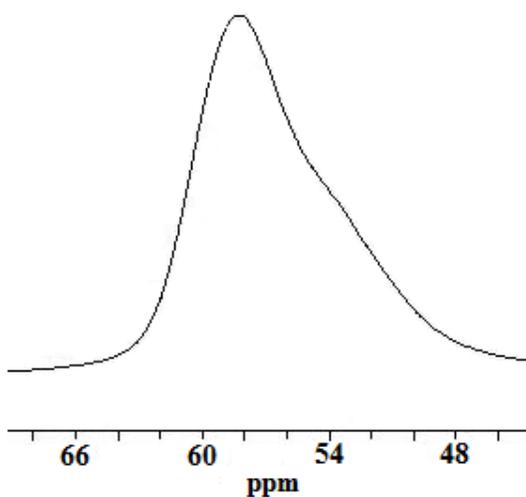
(b)

Figura 3.17. Espectro de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido da Zeólita 2 (a) ^{29}Si e (b) ^{27}Al .

O espectro de ^{29}Si RMN MAS da zeólita 3 (figura 3.18) apresentou sinais em: -92 ppm, -101 ppm, -102 ppm, e -106 ppm. No espectro de ^{27}Al , foi identificada uma banda acentuada na região de 56 ppm.



(a)



(b)

Figura 3.18. Espectro de ressonância magnética nuclear em alto campo no estado sólido da Zeólita 3 (a) ^{29}Si e (b) ^{27}Al .

A baixa resolução obtida nos espectros de ^{29}Si pode ser atribuída em parte à alta concentração de Fe nas amostras. O sinal em -112 ppm, presentes nas zeólitas 1 e 2, foi relacionado à ligação Si(OAl), configuração presente nas estruturas das clinoptilolitas e quartzo (BLANCO VARELA et al., 2006). Os outros sinais presentes no espectro de ^{29}Si podem ser atribuídos às seguintes configurações: 92-96 ppm - Si(3 ou 2Al); 100-102 ppm - Si(2 ou 1Al); 106-107 ppm – Si(1 ou 0Al).

Nos espectros de ^{27}Al das três amostras, um sinal intenso foi identificado na faixa de 56 ppm. De acordo com a literatura, esse sinal corresponde a átomos de Al com coordenação tetraédrica (MARTÍNEZ-RAMÍREZ et al., 2006). Um segundo sinal, na posição 61 ppm, nas zeólitas 1 e 2, também pode ser atribuído ao AlO_4 (MOZGAWA et al., 2001). A presença de mais de uma banda no espectro indica a ocorrência de átomos de Al em duas posições não equivalentes na estrutura zeolítica.

3.3.9. Principais características das três amostras de zeólitas naturais

O emprego das diferentes técnicas de caracterização proporcionou informações importantes a respeito da composição das três amostras de zeólitas naturais. As zeólitas 1 e 2 são caracterizadas pela predominância da zeólita clinoptilolita em sua composição. Já a zeólita 3 é constituída principalmente pela zeólita estilbita. Na tabela 3.15 são apresentados principais parâmetros estruturais das 3 amostras de zeólitas naturais estudadas neste trabalho.

Tabela 3.13. Parâmetros estruturais das amostras de Zeólitas Naturais.

Amostra	Espécie de zeólita predominante	Área superficial (m²g⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume do poro (cm³g⁻¹)	CTC (meqg⁻¹)	Principais cátions trocáveis	Razão Si/Al
Zeólita 1	Heulandita/ Clinoptilolita	22,62	120,03	0,07	1,40	Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺	4,75
Zeólita 2	Clinoptilolita	37,90	111,63	0,10	0,97	Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺	4,42
Zeólita 3	Estilbita	8,62	74,95	0,02	0,89	Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺	6,96

Capítulo 4

Integração da tecnologia LTCC com zeólitas naturais

4.1. Revisão bibliográfica

4.1.1. Sistemas analíticos miniaturizados

O avanço tecnológico resultante do severo controle de qualidade nas indústrias vem influenciando a química analítica e os métodos clássicos de análise. A necessidade de informações de qualidade em tempo real abriu o precedente para o desenvolvimento de uma nova geração de micro dispositivos integrados a diferentes etapas de uma análise química (MARTÍNEZ-CISNEROS et al., 2007).

O conceito de miniaturização-integração fundamenta-se na idéia da conectividade das etapas de um procedimento analítico automatizado, que minimiza ao máximo a intervenção humana, apresenta baixo consumo de reagentes e amostras, a diminuição de resíduos gerados e uma alta frequência analítica (VAN DE WALLE, 1998). Uma geração de instrumentos analíticos, que surgiu na década de 1990, ficou conhecida como *Micro total analysis systems* (μ TAS). Os μ TAS são dispositivos miniaturizados que integram diferentes etapas de um processo analítico, a partir da fusão da microeletrônica com os conceitos de análises em fluxo (IBAÑES-GARCIA et al., 2006).

Os sistemas de análises por injeção em fluxo - FIA (*Flow Injection Analysis*) oferecem uma maneira flexível e simples de conectividade, parcial ou total, de diferentes etapas de uma análise química. Inicialmente propostos por Ruzicka & Hansen na década de 70, os sistemas FIA baseiam-se na introdução sequencial de soluções da amostra em um sistema contínuo não-segmentado com subsequente detecção do analito (ZAGATTO et al., 1999).

Os componentes principais de um sistema FIA são: unidade propulsora de fluidos, unidade de introdução da amostra, unidade de mistura da amostra, unidade de detecção e unidade de coleta e armazenamento dos sinais obtidos. Dentre as principais vantagens deste tipo de sistema podem ser citados: automatização da análise, diminuição das fontes de contaminação da amostra,

baixo consumo de reagentes e conseqüentemente pequena produção de resíduos, grande frequência analítica, precisão, versatilidade e baixo custo operacional (RUZICKA & HANSEN, 1975).

Os sistemas de análises por injeção sequencial – SIA surgiu na década de 1990 como um novo conceito de sistemas de análises em fluxo. Proposto por RUZICKA & MARSHAL (1990), o SIA pode ser definido como processo mecanizado, no qual as soluções são inseridas no percurso analítico de forma sequencial e, em seguida, podem ser transportadas em direção ao detector. A dinâmica do sistema é distinta do sistema por injeção em fluxo, uma vez que foram implementadas válvulas eletrônicas destinadas à inserção de soluções no percurso analítico (VIEIRA, 2003). O uso de válvulas solenóide nos sistemas de análises em fluxo proporcionou maior independência do operador e a automatização completa da análise (LENEHAN, 2002).

O conceito da multicomutação surgiu como uma nova geração dos sistemas em fluxo. Nesse sistema, as válvulas solenóides comportam-se como interruptores disponibilizando uma seleção aleatória dos reagentes. Dentre as vantagens e as inovações proporcionadas pelos sistemas multicomutação cabe destacar: a miniaturização do sistema em fluxo, a redução do consumo de amostra e reagente e o aumento da reprodutibilidade (ZAGATTO et al., 1999).

Quartzo, vidro, plásticos e silício são frequentemente utilizados para a construção de dispositivos empregados na microfluídica analítica, devido à sua versatilidade, facilidade de manuseio e fácil integração aos sistemas de detecção (IBAÑES-GARCIA et al., 2006). A complexidade da tecnologia derivada da miniaturização dos diferentes componentes de um sistema analítico caminha em conjunto com diversos campos da ciência, como por exemplo, a engenharia que é responsável pelo desenvolvimento de novos materiais empregados na construção de equipamentos compatíveis com os micro- dispositivos.

A tecnologia IC (Circuitos integrados), baseada em silício como matéria prima principal, utiliza basicamente a infraestrutura pré-existente no

âmbito da micro-eletrônica. Essa tecnologia apresenta numerosas vantagens, tais como o elevado grau de padronização dos processos de construção, a possibilidade de fabricação em grande escala e o baixo custo unitário dos dispositivos. No entanto, alguns inconvenientes podem ser citados, entre os quais o tempo para o desenvolvimento dos protótipos e a bi-dimensionalidade das estruturas projetadas (VAN DE WALLE, 1998).

Uma alternativa à tecnologia IC seria o emprego da tecnologia baseada em cerâmicas verdes, ou LTCC. As cerâmicas verdes (não sinterizadas) apresentam-se muito mais versáteis do que qualquer dos materiais com os quais já se trabalhou até o momento no campo da miniaturização, dado que permitem a construção de dispositivos tridimensionais, muito mais versáteis (GONGORA-RUBIO et al., 2001).

4.1.2. A tecnologia LTCC

A tecnologia LTCC (*Low temperature co-fired ceramics*) foi desenvolvida originalmente por Hughes & Dupont para aplicações militares. No campo da eletrônica, a demanda por equipamentos de tamanhos cada vez menores, originou os típicos dispositivos de LTCC, compostos por multicamadas de cerâmica, conectores, condutores e componentes passivos (SMETANA et al., 2007).

O termo “*co-fired*” faz referência à possibilidade de integração, de maneira totalmente compatível, das cerâmicas verdes com pastas condutoras serigráficas (*screen-printing*). As LTCC são denominadas “cerâmicas verdes” devido ao fato de que são trabalhadas em seu estado não sinterizado, por isso a denominação “verde”. Apesar do adjetivo “verde”, as cerâmicas são na verdade azuis, devido aos sais de cobalto incorporados em sua estrutura.

Na figura 4.1 é apresentado um esquema do processo de construção de um típico dispositivo LTCC.

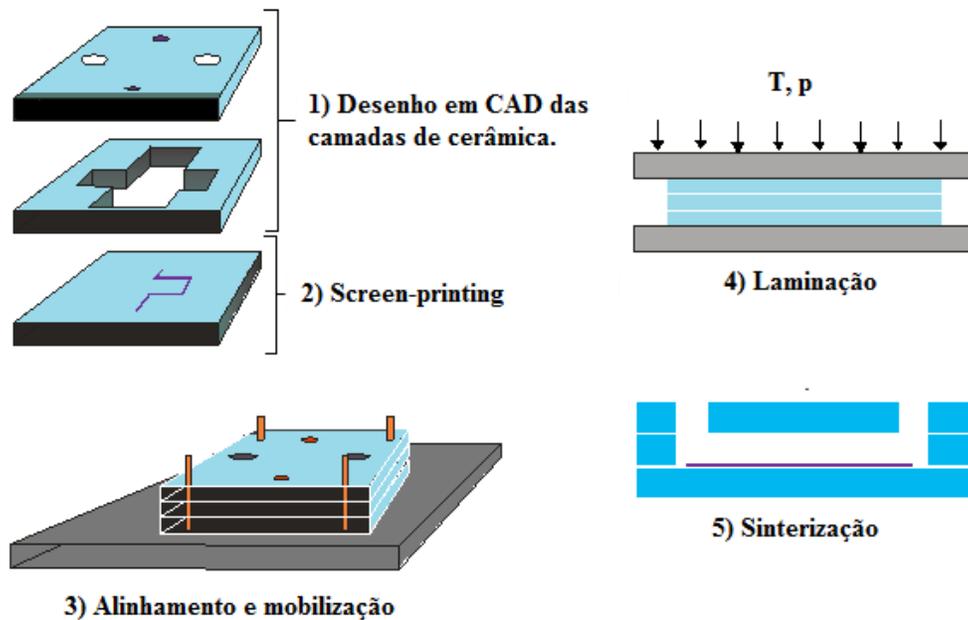


Figura 4.1. Processo de fabricação de um dispositivo baseado em tecnologia LTCC.

O principal componente da cerâmica verde é a alumina (Al_2O_3). Porém, qualquer outro material cerâmico, como o BeO , pode ser utilizado desde que possua alta condutividade térmica. A composição mais frequentemente encontrada desse material compreende 45% de Al_2O_3 , 40% de vidro e 15% de compostos orgânicos. As cerâmicas são produzidas e comercializadas em camadas com espessuras que variam entre 100 e 300 μm (GONGORA-RUBIO et al., 2004).

O projeto das camadas é executado a partir de um programa computacional, sendo que o *Grupo de Sensores e Biossensores da Universidade Autônoma de Barcelona (GSB-UAB)*, onde esta etapa do trabalho foi desenvolvida, optou pelo software AutoCAD para esta finalidade. Na figura 4.2 (a) são apresentados os desenhos executados nas diferentes camadas utilizadas para o projeto de um dos analisadores já fabricados pelo *GSB-UAB*. A superposição das camadas representadas na figura 4.2 (a) é apresentada na figura 4.2 (b), sendo a superior a nº 1 e a inferior a nº 9, da esquerda para a direita.

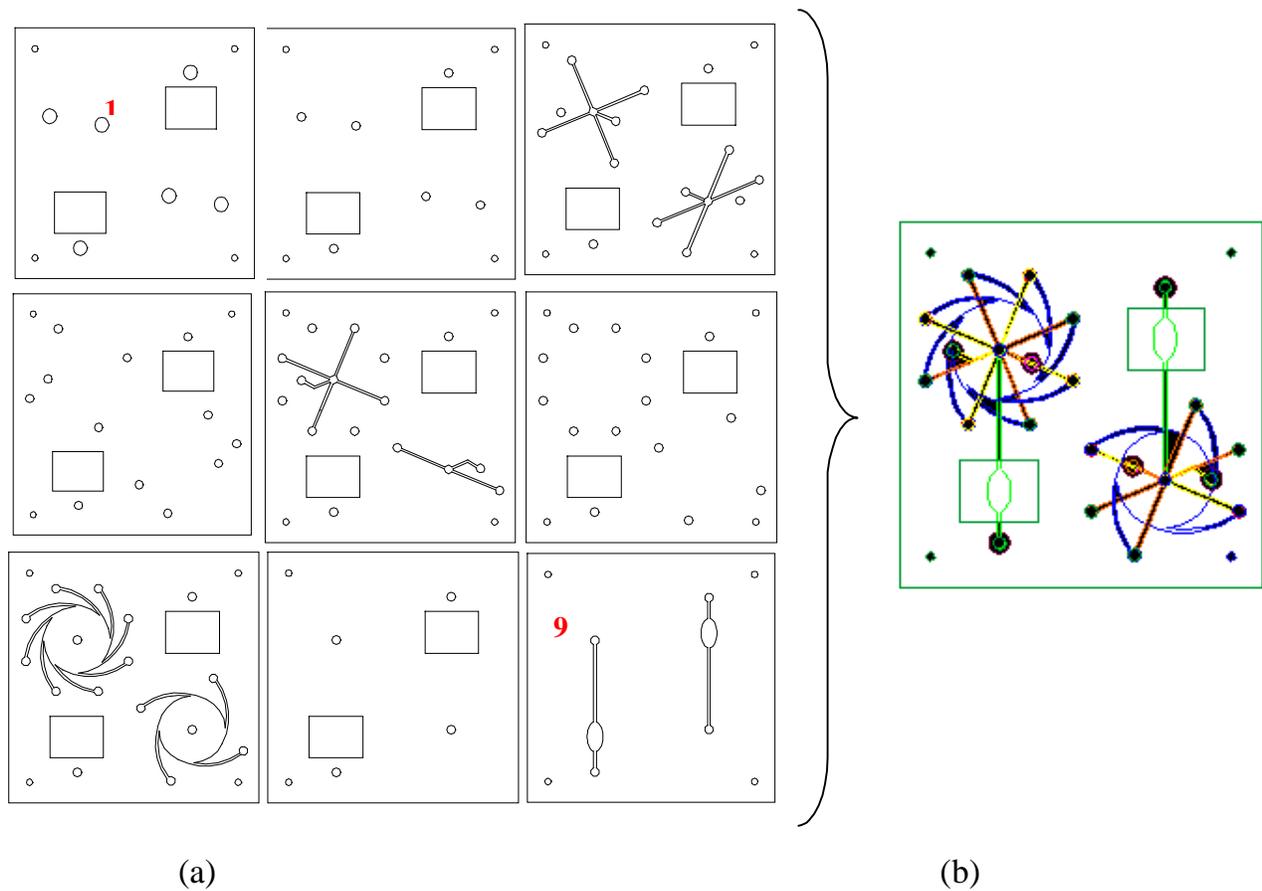


Figura 4.2. (a) Camadas constituintes de um dos dispositivos fabricados e (b) Superposição das camadas representadas em (a) (IBAÑES-GARCIA, 2007).

Uma das etapas de fabricação de um dispositivo LTCC é o processo de sinterização, ou seja, a conversão da camada de cerâmica maleável em um material rígido. Uma das características mais importantes a ser verificada é a alta temperatura a que o sistema é submetido (800°C), visto que para a sinterização dos materiais constituintes da cerâmica verde existe uma grande quantidade de calor. O aquecimento é conduzido em rampas de temperatura, o primeiro estágio (300 - 400°C) são eliminados os compostos orgânicos presentes na camada de cerâmica e no segundo estágio (750 - 850°C) acontece a interpenetração da alumina na camada vítrea da cerâmica (figura 4.3).

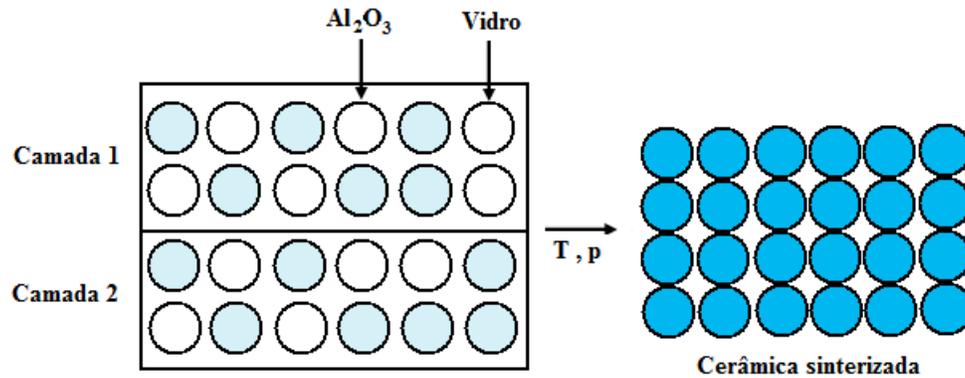


Figura 4.3. União de duas camadas de cerâmica durante o processo de sinterização (GONGORA-RUBIO, 2001).

A principal vantagem, que impulsionou o desenvolvimento da tecnologia LTCC, foi a facilidade de construção de sistemas complexos constituídos por multicamadas e que permitem a integração de outros componentes durante o processo de fabricação. Adicionalmente, o custo da infra-estrutura necessária é relativamente baixo e possibilita a construção de protótipos de forma bastante rápida, além de permitir a fabricação semi-automatizada de dispositivos (GOLANKA et al., 2005, KANNA et al., 2005).

A utilização de sistemas LTCC na química está presente em artigos recentes na literatura. Dispositivos LTCC já foram propostos como micro-válvulas (NGUYEN et al., 2001), micro-eletrodos (MERKOÇI et al., 2006), misturadores (YANG et al. 2001), etc. Na tabela 4.1 são apresentados alguns dispositivos e suas respectivas aplicações.

Tabela 4.1. Exemplos de aplicações de dispositivos LTCC na química analítica.

Aplicação	Características	Referência
Detecção de metais em fluidos biomédicos e ambientais	Detecção amperométrica de Hg e Cu por de redissolução anódica	GONGORA-RUBIO et al., 2004
Determinação de nitrito em águas	Detecção espectrofotométrica	GOLANKA et al., 2005
Monitoramento de compostos coloridos e/ou fluorescentes	Integração de fibra ótica no dispositivo para determinação da transmitância e da fluorescência	GOLANKA et al., 2005
Determinação de paracetamol em compostos farmacêuticos	Inibição da reação de quimioluminescência do luminol.	IBAÑEZ-GARCIA et al., 2006
Detecção de íon cloreto em águas	Dispositivo que integra uma serpentina tridimensional e um eletrodo íon seletivo para Cl ⁻	IBAÑEZ-GARCIA et al., 2006
Detecção de íon cloreto	Dispositivo que integra a gestão de fluidos com a detecção amperométrica e a aquisição eletrônica de dados.	MARTÍNEZ-CISNEROS et al., 2007
Biosensores para gases	Dispositivo que se baseia na conversão enzimática do NAD ⁺ /NADH e subsequente detecção amperométrica.	ACHMANN et al., 2008
Controle de temperatura	Integração de um sensor e um resistor para o controle de temperatura	MARTÍNEZ-CISNEROS et al., 2007

O GSB-UAB estudou a possibilidade de integração de etapas de pré-tratamento de amostras mediante o emprego da tecnologia LTCC. No trabalho foi proposto um sistema com a integração de uma pequena coluna de pré-concentração com resinas de troca iônica. Para fixar o material no bloco cerâmico foi necessário estudar a compatibilidade entre as camadas cerâmicas e partículas de aço

sinterizado (que suportam altas temperaturas). A integração de outros materiais aos dispositivos cerâmicos é afetada por fatores como: pressão, dilatação, resistência a várias temperaturas e estabilidade térmica do sistema (IBAÑES-GARCÍA et al., 2008). Devido à baixa resistência térmica das resinas de troca iônica, os modelos fabricados contêm em seu interior um canal destinado à sua inserção, não sendo possível a fabricação de um modelo com a resina já incorporada em seu interior (figura 4.4).

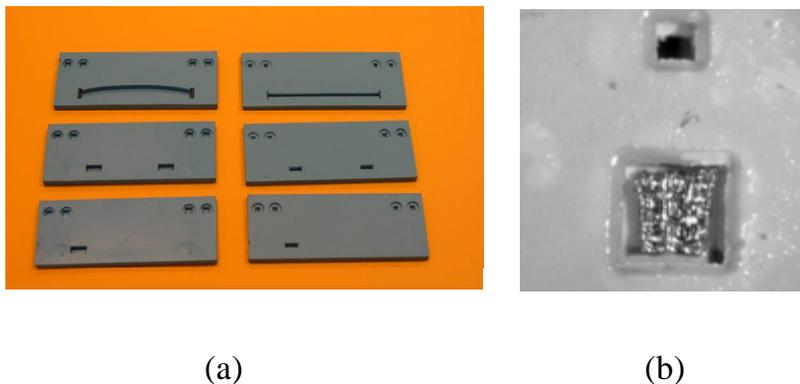


Figura 4.4. (a) Fotografia dos dispositivos que integram a etapa de pré-concentração e (b) Orifício onde é implantada a malha metálica para contenção da resina de troca iônica (IBAÑES-GARCÍA, 2007).

4.1.3. Integração de zeólitas/LTCC

Considerando as propriedades térmicas das zeólitas, o registro de patente número 6.881.691 (EUA), emprega este material no preparo da própria cerâmica. O processo de preparo da cerâmica envolve a mistura dos componentes em um molde e, em seguida, a calcinação a uma temperatura de cerca de 1000°C por aproximadamente 24 h. MORENO et al. (2004) empregaram zeólitas naturais na construção de membranas para o clareamento de cerveja. A estabilidade estrutural da zeólita quando sujeita a temperaturas acima de 800°C foi o fator determinante no processo de construção das membranas.

Desta forma, nesta etapa do trabalho o objetivo foi integrar no interior de um dispositivo LTCC, durante seu processo de fabricação, amostras de zeólita natural. Fatores como: grande área superficial, baixo custo, capacidade de troca iônica, simplicidade de aplicação e principalmente sua estabilidade térmica foram determinantes para o acoplamento desses dois materiais.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Instrumentação

O desenho dos motivos nas camadas de cerâmica verde foi feito no sistema computacional AutoCAD 2004 (Microsoft, EUA).

Para a mecanização da cerâmica foram utilizados os equipamentos ProtoMat C100/HF (CNC-Computer Numerically Controlled) e o laser (Protolaser, LPKF).

Para o processo de laminação foi utilizado uma prensa hidráulica (Talleres Francisco Camps S.A., Espanha). No processo de sinterização foi utilizado o forno CARBOLITE CBCWF11/23P16 (Afora, Espanha).

4.2.2. Amostras de zeólitas naturais

Foram integradas aos dispositivos LTCC as amostras 1 e a amostra 3.

4.2.3. Metodologia de fabricação

A construção de um dispositivo utilizando as cerâmicas verdes baseia-se na superposição de camadas contendo diferentes motivos mecanizados. Na tecnologia LTCC a estrutura tridimensional de grande complexidade se dá mediante o emprego de diferentes camadas que, uma vez superpostas na ordem correta, dão lugar à geometria desejada. Os passos executados para a fabricação do dispositivo completo proposto no presente trabalho são adaptações de um protocolo proposto pelo *GSB-UAB*. As etapas básicas, desde o projeto das camadas até a etapa de sinterização do dispositivo, encontram-se resumidamente esquematizados na figura 4.5.

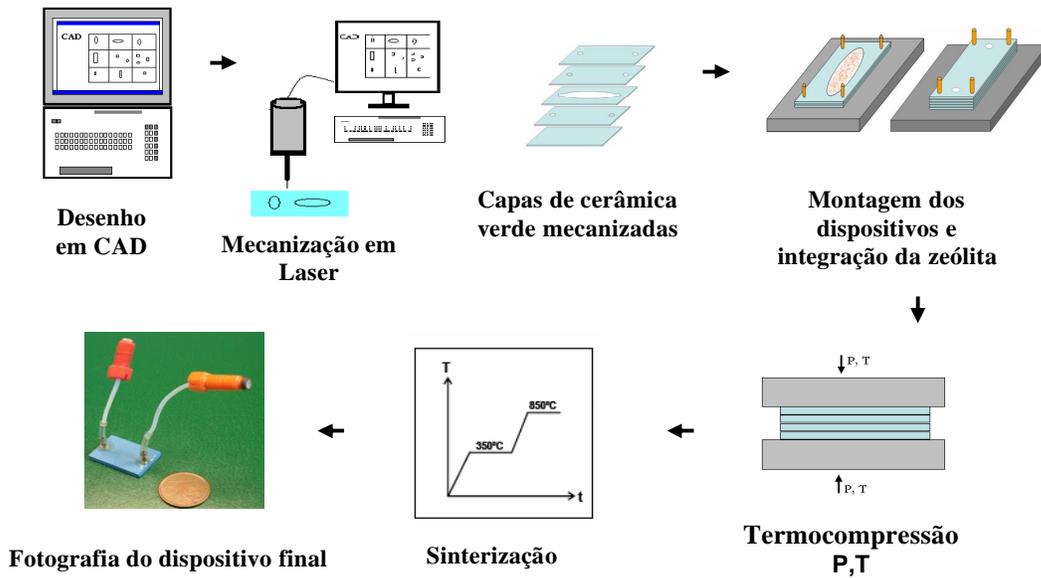


Figura 4.5. Esquema do processo de fabricação dos dispositivos cerâmicos baseados na tecnologia LTCC.

4.2.3.1. Desenho do dispositivo no autoCAD

Como o dispositivo é constituído por múltiplas camadas é preciso ter uma idéia previa da tridimensionalidade em seu interior. O que se imaginou a principio foi cavidade contendo a amostra de zeólita natural com canais de entrada e saída da solução (figura 4.6).

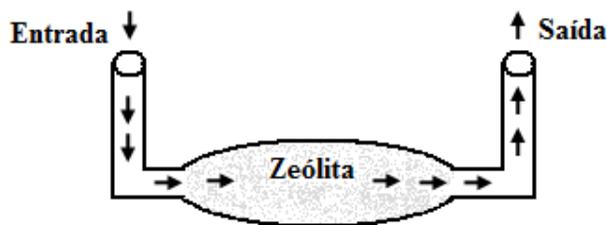


Figura 4.6. Esboço do primeiro dispositivo LTCC com zeólita natural integrada em seu interior.

Na figura 4.7 são apresentados os desenhos CAD executados nas diferentes camadas constituintes do dispositivo. Para garantir a permanência da zeólita no interior da cavidade do dispositivo foram desenhados filtros com uma porosidade de 50 μm nas camadas superior e inferior à cavidade.

O número médio de camadas em um dispositivo oscila entre 6 e 12. O uso de um número elevado de camadas (superior a 20) não é aconselhável, já que exige um tempo elevado de laminação o que pode alterar a estrutura interna do dispositivo.

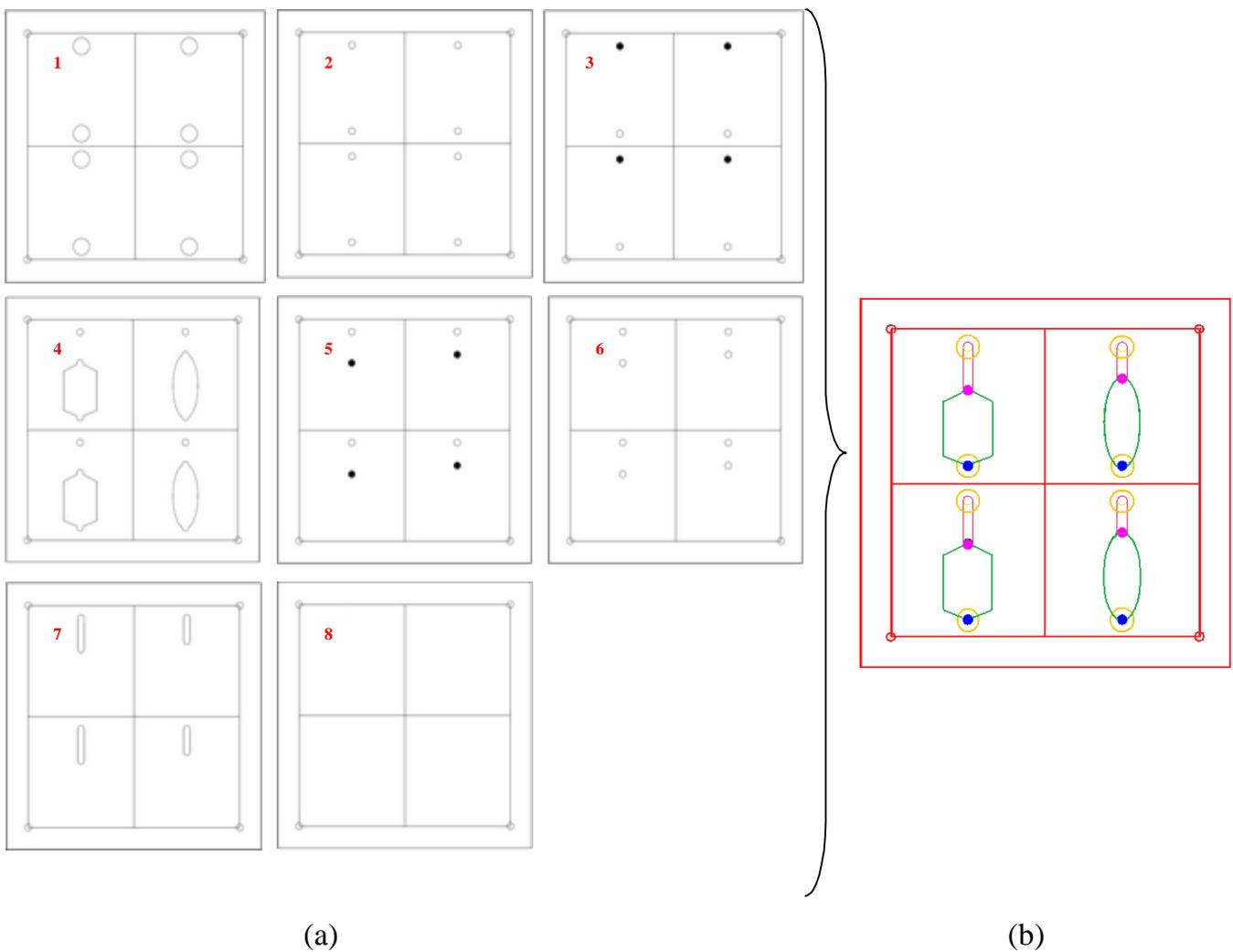


Figura 4.7. (a) Camadas constituintes do dispositivo fabricado e (b) Superposição das camadas representadas em (a).

Tabela 4.2. Número de camadas constituintes do dispositivo LTCC.

Tipo de camada	Número
1	2
2	2
3	1
4	5
5	1
6	1
7	1
8	3
Total	16

Para aproveitar ao máximo a cerâmica, cada camada foi dividida em 4 dispositivos. As camadas 1 e 2 ($\varnothing = 4$ mm) definem os canais de entrada e saída do líquido. A camada 3 ($\varnothing = 4$ mm) contém um canal de passagem de líquido e o microfiltro cerâmico superior ($\varnothing = 50$ μm) retém as partículas superiores à essa porosidade, evitando perdas de material zeolítico. A camada 4 é responsável pela formação da cavidade onde será acomodada a amostra de zeólita natural. A camada 5 contém o microfiltro cerâmico inferior ($\varnothing = 50$ μm) e um canal ($\varnothing = 4$ mm) de passagem de líquido. A camada 6 ($\varnothing = 4$ mm) possui 2 canais de passagem de líquido. A camada 7 possui uma cavidade responsável pela conexão dos canais da camada 6. Finalmente, a camada 8 funciona como suporte para as demais camadas.

4.2.3.2. Mecanização das camadas de cerâmica verde

Nessa etapa, foi projetada a estrutura final do dispositivo sobre as camadas de cerâmica, maleáveis a ponto de poderem ser cortadas com tesoura ou mesmo com as mãos.

Para a microfabricação dos dispositivos LTCC foram utilizados dois equipamentos diferentes. O primeiro, CNC (*Computer Numerically Controlled*), é capaz de definir estruturas de largura mínima de 100 μm com grande precisão. Uma das principais vantagens deste tipo de máquina é a possibilidade de regular a

velocidade de seu motor de 3 fases, sendo capaz de operar a uma rotação máxima de 100.000 rpm, o que possibilita a obtenção de geometrias altamente precisas, além de aumentar o tempo de vida médio das ferramentas de trabalho. Para estruturas menores que 50 μm , foi utilizado o equipamento que opera a laser (Protolaser, LPKF), útil na obtenção de filtros micro-porosos para partículas.

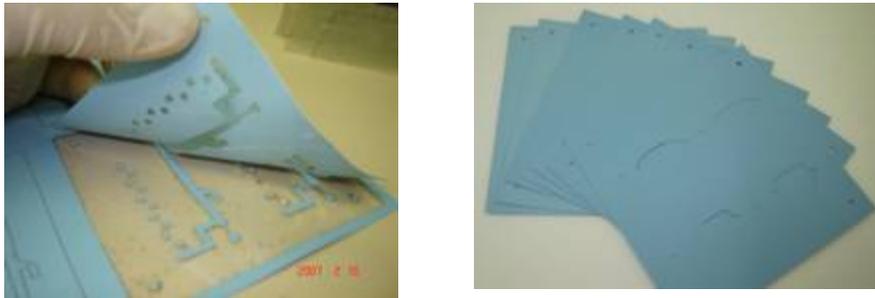


Figura 4.8. Fotografia das camadas de cerâmica verde mecanizadas durante o processo de preparo dos dispositivos.

4.2.3.3. Laminação e sinterização

A laminação é uma etapa crítica no processo de fabricação de um dispositivo LTCC. Sua adequada realização evita possíveis deformações na estrutura interna do dispositivo, o que poderia causar obstrução dos canais.

O processo consiste no alinhamento das camadas de cerâmica verde sobre um bloco metálico. Um segundo bloco é colocado acima das camadas de cerâmica e, com o auxílio de uma prensa hidráulica aquecida (70 - 150°C) o sistema é submetido a uma pressão de aproximadamente 3000 psi por 4 min (figura 4.9).

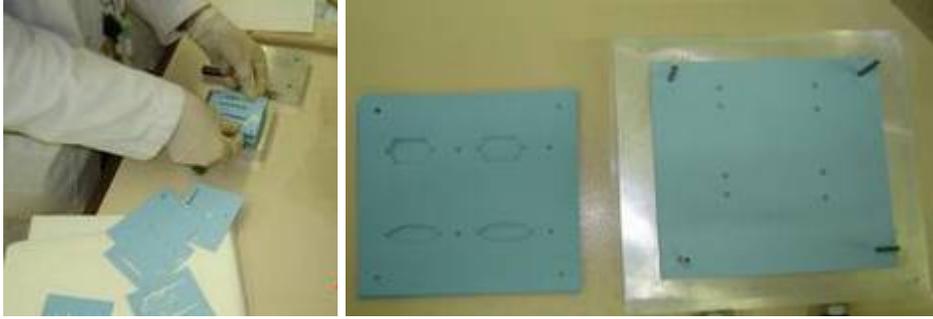


Figura 4.9. Camadas de cerâmicas alinhadas para o processo de laminação.

Para a acomodação das amostras de zeólita no interior da cavidade adicionou-se uma etapa de pré-laminação das camadas 7, 6, 5 e 4 (figura 4.10).



Figura 4.10. Integração das amostras de zeólitas naturais durante a etapa de laminação da cerâmica verde.

As camadas de cerâmica verde utilizadas neste trabalho são comercializadas na forma de placas quadradas de aproximadamente 20 x 20 cm. Com a finalidade de se aproveitar ao máximo a cerâmica, foram projetados 4 dispositivos por camada. Ao fim do processo de laminação os dispositivos foram cortados individualmente com o auxílio do equipamento CNC (figura 4.11).



Figura 4.11. Fotografia do processo de corte dos dispositivos após a etapa de laminação.

O último passo do processo de construção é a sinterização, com o qual se obtém um material cerâmico completamente rígido. Os dispositivos são submetidos a uma temperatura de 850 °C, sendo observada uma rampa de aquecimento (figura 4.12).

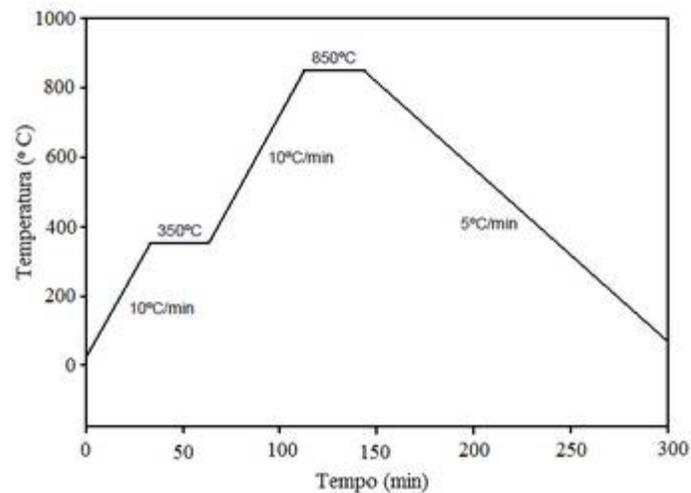


Figura 4.12. Rampa de aquecimento adotada para o processo de sinterização dos dispositivos LTCC.

Para utilização dos dispositivos em sistemas FIA são fixados conectores metálicos na superfície da cerâmica (figura 4.13).

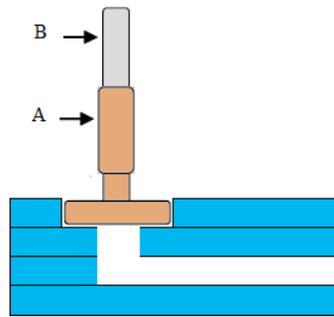


Figura 4.13. Dispositivo LTCC com o (a) conector metálico fixo na superfície da cerâmica e (b) tubo de teflon para passagem das soluções líquidas.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Dispositivo LTCC com zeólita natural integrada em seu interior

Inicialmente foram construídos dispositivos com o objetivo de se avaliar o comportamento das zeólitas no interior das cavidades dos sistemas. A principal dúvida era como as amostras do mineral iriam reagir ao aquecimento ao qual são submetidas as camadas de cerâmica verde durante o processo de sinterização.

A quebra de um dos dispositivos LTCC demonstrou que as partículas da zeólita resistiram bem ao aquecimento e mantiveram sua integridade (figura 4.15). Foi possível perceber ainda que a cavidade acomodou adequadamente a zeólita, tendo essa um aspecto semelhante ao de uma coluna cromatográfica empacotada.



Figura 4.14. Zeólita natural no interior do dispositivo LTCC quebrado após etapa de sinterização.

Foram avaliados dois tipos de geometria para as cavidades, com a finalidade de evitar a formação de caminhos preferenciais na passagem das soluções no interior dos dispositivos (figura 4.15). Os resultados obtidos foram semelhantes para ambas as configurações, mostrando desta forma a eficiência do sistema de fluidos construído.



Figura 4.15. Geometrias das cavidades presentes no interior do dispositivo LTCC.

Uma das principais dificuldades na confecção dos dispositivos foi garantir a permanência das amostras de zeólita no interior das cavidades. Para tanto, foram construídos filtros com uma porosidade de 50 μm na capa superior à entrada da cavidade e na capa anterior à saída (figura 4.16).

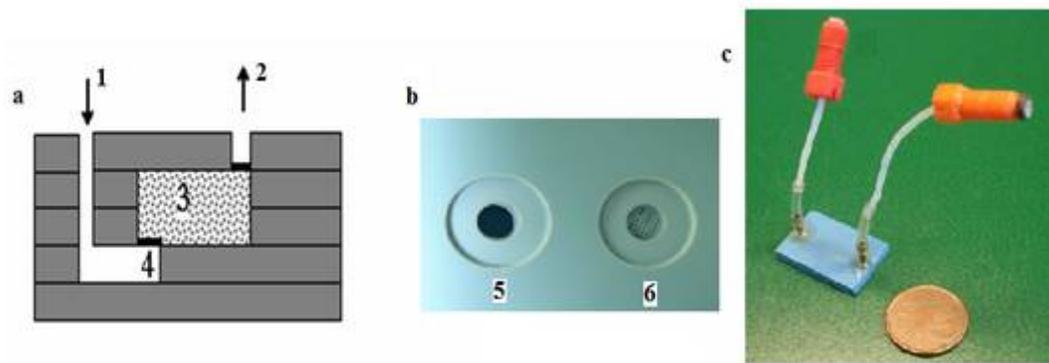


Figura 4.16. (a) Visão axial da estrutura tridimensional do dispositivo, onde 1: orifício de entrada de líquido, 2: orifício de saída, 3: amostra de zeólita e 4: filtro cerâmico inferior. (b) Fotografia da camada que contém o filtro cerâmico, onde 5: canal de passagem de líquido ($\text{Ø} = 4\text{mm}$) e 6: filtro cerâmico 6 ($\text{Ø} = 50\ \mu\text{m}$). (c) Fotografia do dispositivo final.

Juntamente com o sucesso na integração das zeólitas naturais no interior dos dispositivos LTCC cabe destacar também a fabricação de micro-filtros ($\text{Ø} = 50\ \mu\text{m}$) mediante a perfuração da cerâmica verde. Essa nova proposta foi possível graças à utilização do laser no corte da cerâmica.

Visando testar a aplicabilidade dos dispositivos LTCC com zeólita natural integrada em seu interior, foram feitos testes de capacidade de adsorção de cátions e ânions presentes em soluções aquosas. Os procedimentos adotados e os resultados obtidos são apresentados no capítulo 5.

Capítulo 5

Zeólitas naturais na adsorção de elementos tóxicos presentes em soluções aquosas

5.1. Revisão bibliográfica

5.1.1. Contaminação por espécies químicas

A geração indiscriminada de poluição química de natureza orgânica ou inorgânica proveniente de resíduos industriais é um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente (TARLEY et al., 2004). A preocupação com a análise de elementos potencialmente tóxicos deve-se à sua presença em biossólidos, fertilizantes, corretivos, defensivos e ainda nos efluentes industriais. Existe uma tendência mundial, devido a uma forte pressão exercida por ambientalistas, que foca as pesquisas na química limpa.

No Brasil, as legislações ambientais proíbem o descarte de efluentes diretamente nos cursos dos rios, lagos, oceanos e até mesmo em solos de forma aleatória, sem os devidos cuidados como o tratamento físico-químico e a normalização do produto para perfeita adequação à capacidade de absorção de solos e os cuidados com a contaminação de cursos de água e mananciais subterrâneos (RAMALHO et al., 2001).

Estudos relativos a metais nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas desses elementos em muitas áreas próximas a complexos industriais urbanos e também nas áreas de agricultura altamente tecnificada. Nessas regiões, concentrações críticas de metais como Pb, Cd, Ni, Hg, Cr, Zn e As vêm sendo relatadas (WANG et al., 2009).

Na tabela 5.1 encontram-se alguns analitos comumente empregados em atividades industriais e os riscos que oferecem a saúde humana.

Tabela 5.1. Analitos potencialmente tóxicos, aplicações industriais e os riscos oferecidos aos seres humanos.

Analito	Aplicações industriais	Efeitos tóxicos
Cádmio	Eletrodeposição sobre outros metais, fotocélulas e células solares, fios de transmissão de energia, pigmentos para tintas.	- Pressão alta, destruição do tecido testicular, danos aos rins, acumulação no fígado, osteomalacia (BAIRD, 2002).
Níquel	Utilizado para o preparo de várias ligas metálicas e na melhoria a resistência mecânica e química do aço.	- Hiperniquemia (aumento na concentração de níquel no plasma sanguíneo; - Alergias, câncer e indução de aberrações cromossomais em células (CARRAPATOSO et al., 2004).
Cromo	Aplicação em curtumes, pigmentação, inibidor de corrosão, produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas.	O Cr(VI) está relacionado a problemas clínicos como câncer no pulmão, irritação nasal, dermatites (BUENO, 2007).
Arsênio	Conservante de couro e madeira, empregado na fabricação de circuitos integrados e ligadas metálicas.	- Feridas na pele que não cicatrizam, danos a órgãos vitais e câncer (BAIRD, 2002).
Chumbo	Mineração, fundição, produção de pigmentos,	Encefalopatia, neuropatia motora, convulsões, cólica abdominal aguda (SILVA et al., 1987)

A remoção de íons metálicos de soluções aquosas baseia-se em métodos físicos, químicos e/ou biológicos, tais como: precipitação química, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, uso de membranas porosas, etc (WANG et al., 2009).

Processos baseados na adsorção de contaminantes presentes em soluções aquosas vêm se tornando cada vez mais populares devido a vantagens como: alta eficiência, simples operação, fácil recuperação e reutilização do adsorvente. Um exemplo de adsorvente já consolidado em processos industriais é o carvão ativado, devido à sua eficácia na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. No entanto, a utilização deste adsorvente no tratamento de águas residuais é ainda limitada devido ao seu alto custo e dificuldade de regeneração (VIMONSES et al., 2009).

As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons de água potável ou de águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas (TARLEY et al., 2003).

Materiais naturais, disponíveis em grandes quantidades, que sejam economicamente viáveis e que possam ser empregados como adsorventes para o tratamento de efluentes, vem sendo o alvo de inúmeras pesquisas (GUPTA et al., 2009).

Na tabela 5.2 encontram-se exemplos de adsorventes naturais e algumas aplicações relatadas na literatura.

Tabela 5.2. Exemplos de adsorventes naturais e algumas aplicações.

Adsorvente	Aplicação	Referência
Alumina	Adsorção de F ⁻ de soluções aquosas	KU et al., 2004
Carvão ativado	Remoção de surfactantes de águas residuais da lavagem de roupa	SCHOUTEN et al., 2007
Quitosana	Remoção de clorofenol de águas subterrâneas	ZHENG et al., 2004
Bentonita	Adsorção de Sr de efluentes	WANG et al., 2005
Casca de laranja	Remoção de Pb(II) de soluções aquosas	LIANG et al., 2009
Silica	Tratamento de petróleo	DAUGHNEY, 2000
Esponja natural (Luffa cylindrica)	Remoção de Pb(II) em efluentes laboratoriais	TARLEY et al., 2003
Bagaço de cana-de-açúcar	Remoção de Cd(II) e Pb(II) de soluções aquosas	PETERNELE et al., 1999
Casca de arroz	Sorção Cd(II) e Se(IV) de soluções aquosas	EL-SHAFFEY, 2007
Argilas	Remoção de corantes e pigmentos de soluções aquosas	VIMONSES et al., 2009
Paspalum	Remoção de Ni(II), Cu(II), Al(III) e Fe(III) de soluções aquosas	ARAÚJO et al., 2007
Diatomita	Remoção de Cr(III) de soluções aquosas	DANTAS et al., 2001
Zeólitas naturais	Remoção de metais tóxicos de solos contaminados	SHI et al., 2009

5.1.2. Eutrofização dos corpos d'água

A escassez de águas superficiais de qualidade, aptas tanto para o consumo humano como para outras aplicações, é um problema não somente associado ao volume disponível cada vez mais limitante, mas também à contaminação provocada por determinadas atividades industriais e agropecuárias (TARLEY et al., 2003). O controle de processos de eutrofização de algas em lagos e reservatórios e o controle da qualidade em redes de distribuição de águas de consumo é necessário para garantir água saudável para a população e sua adequada utilização e aproveitamento.

A implementação de legislações cada vez mais restritivas em termos de controle ambiental e saúde pública, estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento e institui mecanismos e instrumentos para divulgação de informação ao consumidor sobre a qualidade da água para consumo humano.

O aumento da concentração de nutrientes no corpo d'água, particularmente o nitrogênio e o fósforo, favorecem o crescimento e a multiplicação do fitoplâncton (CHEN et al., 2006). A dinâmica do fósforo interfere drasticamente na qualidade das águas superficiais, visto que mesmo em concentrações baixas, como $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, esta espécie contribui para o processo de eutrofização.

No Brasil (CONAMA 357) e nos Estados Unidos (EPA), as legislações indicam como critério para o controle da eutrofização das águas superficiais que o teor máximo de fósforo total permitido não pode passar de $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, razão da necessidade do desenvolvimento de métodos sensíveis (PELEGRINI, 2005). Atualmente, os sistemas de detecção de fosfatos baseados em sensores potenciométricos têm como principal limitação os limites de detecção, razão da necessidade de uma etapa de pré-concentração do analito.

5.1.3. Processos de adsorção

Dentre as técnicas físico-químicas de tratamento de efluentes, o processo de adsorção sólido/líquido é um dos mais promissores na remoção de elementos potencialmente tóxicos. A adsorção pode ser definida como a remoção seletiva de um componente ou de uma impureza em solução, por contato do fluido com uma superfície sólida (GUPTA et al., 2009). O material adsorvido é comumente conhecido como adsorvato e a interface sólida, onde ocorre a retenção superficial, é chamado de adsorvente. O processo inverso é chamado de dessorção e ocorre em condições distintas da adsorção (TARLEY et al., 2003). Existem duas formas de ligação entre os átomos e uma superfície sólida: adsorção física, também chamada de fisissorção, e a adsorção química, conhecida como quimissorção (ATKINS, 2008).

Na adsorção física, há uma interação de van de Waals entre o adsorbato e o adsorvente. A energia liberada no processo de adsorção física é insuficiente para romper ligações químicas, por isso a molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade, sendo afetada pela presença dos campos de força da superfície. Na adsorção química, ligações químicas o adsorbato à superfície do adsorvente. Os sítios de adsorção propiciam o maior número de coordenação possível com o substrato e a entalpia neste caso é muito maior que na adsorção física (ATKINS, 2008).

O processo de adsorção pode ser influenciado por fatores como: temperatura, pH, concentração e natureza do adsorvato. A influência de qualquer fator é estudada através da variação deste durante o processo, enquanto as demais propriedades permanecem constantes. Algumas características do adsorvente, como grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, área superficial, tamanho e volume dos poros também interferem significativamente no processo de adsorção (GUPTA et al., 2009).

Pré-concentração, termo também empregado neste trabalho, pode ser definido como o processo de adsorção de íons metálicos com o objetivo de concentrar os analitos em um volume menor de solução (ARAÚJO, 2004).

5.1.4. Zeólitas naturais como adsorventes

A imobilização de cátions em silicatos pode acontecer segundo dois mecanismos: troca iônica e a quimiossorção (SHINZATO, 2007). O processo de troca iônica está relacionado com a presença de cargas negativas na estrutura do mineral geradas pela substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} e é consequência de ligações fracas, interações de Van der Waals, entre a estrutura do aluminossilicato e os cátions metálicos presentes na solução, processo totalmente reversível (MOZGAWA et al., 2009). A quimiossorção envolve a interação química entre o adsorbato e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico estável. Isso se deve ao fato dos grupos funcionais do adsorvente formarem ligações químicas fortes, fora da esfera de hidratação (MOZGAWA et al., 2009). No caso das zeólitas, a adsorção geralmente obedece ao processo de troca iônica.

Diversos autores demonstram a viabilidade de aplicação das zeólitas naturais no tratamento de efluentes industriais. Isso se deve à distribuição uniforme dos poros na sua estrutura cristalina (ROSTAMPOUR et al., 2008). A clinoptilolita, por exemplo, apresenta uma grande afinidade pelos cátions NH_4^+ e Pb^{2+} (WINGENELDER et al., 2005).

Em sistemas complexos, onde mais de um cátion está presente em solução, a estrutura zeolítica tende a estabelecer uma ordem de seletividade de remoção desses cátions. O pH da solução, concentração dos íons, temperatura, tamanho e carga do íon, características do adsorbato, podem interferir significativamente na ordem de seletividade de adsorção pela zeólita.

Segundo HUI et al. (2005), a ordem de seletividade na adsorção de íons metálicos pelas zeólitas depende principalmente do sistema empregado, da concentração inicial dos íons e do pH da solução. DAL BOSCO et al. (2005) concluíram que vários fatores influenciam na competitividade de adsorção entre dois cátions presentes em solução de zeólita natural do tipo escolecita, destacando-se que a valência elevada e o raio iônico hidratado reduzido favorecem a adsorção, o que

está de acordo com o comportamento de trocadores iônicos com elevada carga estrutural.

HAN et al. (2006) estudaram a remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas por colunas de zeólitas naturais. Os autores relataram que ocorre uma competição na adsorção de íons em sistemas binários, sendo que para amostras em estudo, houve maior tendência na adsorção do Pb^{2+} em relação ao Cu^{2+} .

As zeólitas apresentam grande afinidade por cátions monovalentes, uma vez que apresentam baixa densidade de carga. Para cátions bivalentes, a afinidade é determinada pelas energias de hidratação (KLEINUBING, 2007). As energias de hidratação e o raio iônico hidratado dos cátions estudados neste trabalho encontram-se na tabela 5.3.

Segundo BLANCHARD et al. (1984) a capacidade de troca catiônica máxima das zeólitas naturais não ultrapassa o valor de $2,6 \text{ meq g}^{-1}$ e a ordem de seletividade para cátions bivalentes é: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. ÇULFAZ et al. (2004) ressaltam a afinidade das zeolitas clinoptilolitas pelo NH_4^+ e por alguns elementos radioativos, como o Sr^{2+} e o Cs^+ .

Tabela 5.3. Raio iônico hidratado e a energia de hidratação dos cátions estudados.

Cátion	Raio hidratado (Å)	Energia de hidratação (kJ mol⁻¹)
Cd (II)	4,26	1806
Co (II)	4,23	2054
Cr (III)	4,61	4402
Cu (II)	4,19	2100
K (I)	3,31	321
Ni (II)	4,04	2106
Pb (II)	4,01	1480
Zn (II)	4,30	2044

5.1.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem um aspecto quantitativo do processo de adsorção. A interpretação dos dados obtidos nas isotermas ajuda a classificar se a adsorção é física ou química. As relações entre a concentração de adsorbato na fase fluida e na fase sólida, a uma determinada temperatura, geram modelagens matemáticas que são representadas graficamente. As várias formas apresentadas refletem o comportamento da adsorção.

GILES et al. (1960) classificam de forma qualitativa as isotermas dos sistemas líquido/sólido (figura 5.1). As isotermas foram subdivididas em 4 classes principais: S ("Spherical" - esférica), L (Langmuir), H ("High affinity" - alta afinidade) e C ("Constant partition" - partição constante). As classes são ainda subdivididas nos grupos 1, 2, 3, 4 ou Max, referentes à presença de patamares, aclives, pontos de inflexão, pontos de máximo ou pontos de mínimo (BUENO, 2006).

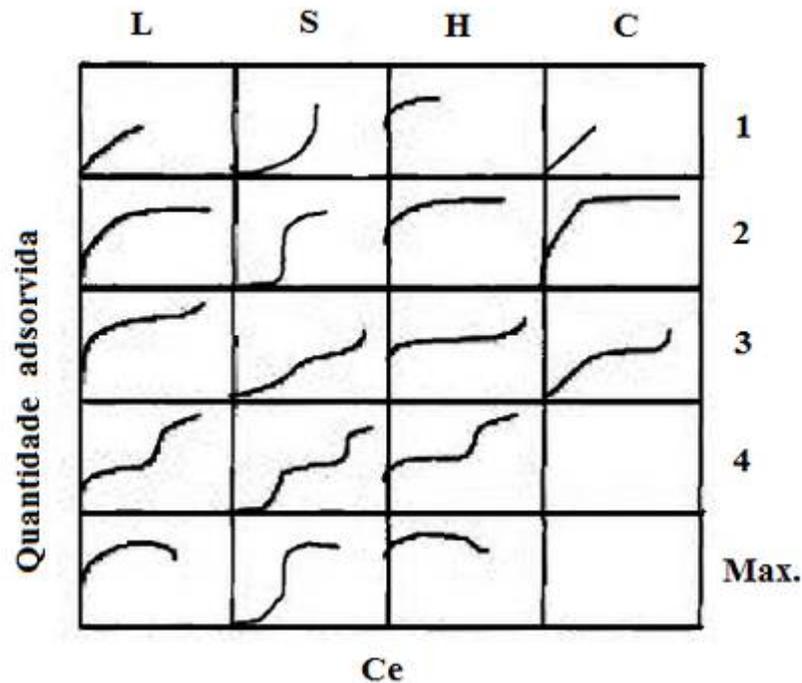


Figura 5.1. Classificação qualitativa das isotermas de adsorção segundo GILES et al. (1960).

Existem vários modelos de isotermas baseados em diferentes definições dos processos adsortivos. Porém, não existe um modelo universal ou mais adequado para um determinado experimento. O procedimento padrão adotado é a avaliação das diferentes propostas e a escolha daquela que melhor se ajuste aos dados experimentais obtidos. Os modelos de Langmuir e Freundlich são frequentemente utilizados para a descrição matemática da adsorção em minerais (SARIOGLU, 2005; VIMONSES et. al., 2009). A seguir são apresentadas as características desses modelos.

5.1.5.1. Isoterma de Langmuir

Modelo de isoterma mais simples, o modelo proposto por Langmuir considera que a superfície do adsorvente é homogênea e que a adsorção acontece em uma monocamada, sendo que todas as moléculas são adsorvidas em sítios equivalentes e definidos existentes na superfície do adsorvente e que cada sítio é ocupado por uma única molécula por vez (ATKINS, 2006). A relação de equilíbrio segundo Langmuir é descrita pela equação 5.1.

$$q_e = \frac{Q^\circ b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{equação 5.1})$$

Nesta equação, q_e (mmol g^{-1}) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_e (mmol L^{-1}) é a concentração da fase líquida no equilíbrio, Q° (mmol g^{-1}) é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa do adsorvente até a formação de uma monocamada e b (L mmol^{-1}) é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (VIMONSES et al., 2009). O valor negativo para a constante de Langmuir demonstraria a insuficiência deste modelo para explicar o processo de adsorção.

A linearização da equação de Langmuir (equação 5.1) é descrita na equação 5.2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ b} + \frac{C_e}{Q^\circ} \quad (\text{equação 5.2})$$

As constantes Q° e b são obtidas em um gráfico que correlaciona C_e/q_e versus C_e . O termo $(1/ Q^\circ b)$ corresponde ao coeficiente linear e $1/ Q^\circ$ é obtido a partir do coeficiente angular. São considerados bons adsorventes aqueles que possuem um alto valor de Q° e uma isoterma íngreme, ou seja, um baixo valor de b (BUENO, 2007).

O cálculo de um fator adimensional (R_L), através da equação 5.3, permite estimar se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável na isoterma de Langmuir (BUENO, 2007).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (\text{equação 5.3})$$

Na equação 5.3, C_0 (mmol L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato na solução. A adsorção é considerada favorável se $0 < R_L < 1$, desfavorável se $R_L > 1$, linear se $R_L = 1$ e irreversível se $R_L = 0$.

O modelo de Langmuir pode ser estendido para a aplicação em sistemas onde existe o equilíbrio entre mais de um tipo de analito em solução (equação 5.4).

$$q_1 = \frac{Q_1^\circ \cdot b_1 \cdot C_{eq1}}{1 + b_1 C_{eq1} + b_2 C_{eq2} + \dots} \quad (\text{equação 5.4})$$

Onde: q_1 é a concentração do analito removida pelo adsorvente (mmol/g), C_{eq1} e C_{eq2} são as concentrações dos analitos 1 e 2 (mmol/L) e Q_1° é a constante de Langmuir referente à isoterma monoelementar do analito.

5.1.5.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é expresso por meio de uma equação exponencial empírica que considera as energias de superfície heterogêneas e a formação de multicamadas (ATKINS, 2006). A isoterma de Freundlich é expressa pela equação 5.5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{equação 5.5})$$

Nesta equação, q_e (mmol g^{-1}) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_e (mmol L^{-1}) é a concentração da fase líquida no equilíbrio K_F (L g^{-1}) e n são as constantes de Freundlich e indicam respectivamente a capacidade e a intensidade de adsorção (VIMONSES et al., 2009). Em geral, K_F fornece um parâmetro do aumento da capacidade de adsorção do adsorvente para um aumento na concentração do adsorvato. As constantes K_F e n são obtidas através da linearização da equação 5.4 demonstrada na equação 5.6.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{equação 5.6})$$

Os valores de K_F e n podem ser obtidos no gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ através dos coeficientes linear e angular, respectivamente. O fator $1/n$ indica o grau de heterogeneidade do adsorvente. Quanto mais baixo for o valor de $(1/n)$, mais heterogênea será a superfície.

A equação 5.7 refere-se ao modelo de Freundlich aplicado em sistemas multi-elementares. As constantes de Freundlich são obtidas em estudos individuais (ARAÚJO, 2004).

$$q_1 = \frac{n \left(\frac{K_{F1}}{n1} \right)^n C_{e1}}{\left[\left(\frac{K_{F1}}{n1} \right)^{n1} C_{e1} + \left(\frac{K_{F2}}{n2} \right)^{n2} C_{e2} \right]^{1-n}} + \Delta F_2 \quad (\text{equação 5.7})$$

Onde: ΔF é o termo que correlaciona K_{F1} e K_{F2} .

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Reagentes e soluções

Toda vidraria utilizada neste trabalho foi lavada e em seguida recebeu tratamento para desmineralização, que consiste em imersão por um período de 12 h em banho de ácido nítrico 10% (v/v).

Todas as soluções utilizadas foram preparadas empregando-se reagentes de pureza analítica e água desionizada de alta pureza (resistividade 18,2 MΩcm) obtida à partir de um sistema Millipore Milli-Q (Millipore, Redford, MA, EUA).

Os ensaios de adsorção foram realizados a partir de soluções padrão de referência de Cd, Co, Cr, Cu, K, Ni, Pb e Zn com concentrações de 1000 mg L⁻¹ (Teclab, Brasil).

Para o preparo das soluções em meio ácido foi utilizado HCl (36% v/v) (J.T. Baker, Holanda).

Para aferir os valores de pH, quando necessário, foram utilizadas soluções HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Para os testes de pré-concentração de fosfato nos dispositivos LTCC foram utilizados os seguintes reagentes:

- | | |
|--|------------------------|
| - Hidrogenofosfato de sódio (Na ₂ HPO ₄) | (J.T. Baker, Holanda) |
| - Molibdato de amônio (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O | (Fluka Chemika, Suíça) |
| - Ácido ascórbico (C ₆ H ₈ O ₆) | (Fluka Chemika, Suíça) |
| - Sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄) | (Fluka Chemika, Suíça) |
| - Cloreto de sódio (NaCl) | (Fluka Chemika, Suíça) |
| - Nitrato de sódio (NaNO ₃) | (Fluka Chemika, Suíça) |
| - Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) | (Fluka Chemika, Suíça) |

5.2.2. Instrumentação

Os experimentos de adsorção foram realizados em uma mesa agitadora MA140 (Marconi, Brasil) e a centrifugação em uma centrífuga 5417R (Eppendorf, Alemanha).

Um potenciômetro com eletrodo combinado (Metler 355, Inglaterra) foi utilizado para o ajuste dos valores de pH das soluções.

Para a determinação elementar dos analitos constituintes das amostras de zeólitas e dos cátions trocáveis foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão radial (Vista-RA, Varian, Austrália).

Para os testes de pré-concentração de íons fosfato foi utilizada uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA), uma válvula de distribuição de seis canais (Hamilton MVP, EUA) e tubos de Tygon com diâmetro interno de 0,8 e 1,02 mm (Ismatec, Suíça).

5.2.3. Amostras

Os estudos de adsorção foram conduzidos empregando-se as três amostras de zeólitas naturais caracterizadas no capítulo 3 do presente trabalho.

5.2.4. Procedimento experimental

5.2.4.1. Avaliação da influência do pH na capacidade de adsorção das amostras de zeólitas naturais

Foram preparadas soluções mono-elementares dos analitos Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) na concentração de 4 mg L^{-1} e em valores de pH 1,5; 4,0; 6,0; 7,0 e 8,0. Agitou-se por 4 horas em mesa horizontal, aproximadamente 100 mg de uma amostra de zeólita natural com 25 mL de cada solução padrão mono-elementar com os diferentes valores de pH. Ao final do intervalo de agitação as soluções foram centrifugadas por 4 min a 3000 rpm. Os sobrenadantes foram analisados por ICP OES e por TS-FF-AAS segundo os parâmetros apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5. A partir dos resultados foram obtidos gráficos que demonstraram a faixa de pH ideal de adsorção para cada analito em estudo.

5.2.4.2. Avaliação da influência do tempo na capacidade de adsorção das zeólitas naturais

Preparou-se soluções mono-elementares dos analitos Cd (II), Co (II), Cr (III), Cu (II), K (I), Ni (II), Zn (II) e Pb (II) em uma concentração de 4 mg L^{-1} e pH 5,0.

Agitou-se em mesa horizontal, aproximadamente 100 mg de uma amostra de zeólita natural com 25 mL de cada solução padrão mono-elementar em tempos variáveis de 30 min a 24 h. Ao final do intervalo de agitação as soluções foram centrifugadas por 4 min a 3000 rpm e os sobrenadantes foram analisados por ICP OES e por TS-FF-AAS segundo os parâmetros apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5. A partir dos resultados foram obtidas curvas que demonstraram a influência do tempo na adsorção para cada analito.

5.2.4.3. Avaliação da capacidade de adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais

Preparou-se soluções mono-elementares e multi-elementares dos analitos Cd, Co, Cr, Cu, K, Ni, Zn e Pb em concentração crescentes ($0 - 25 \text{ mg L}^{-1}$) e pH 5,0.

Agitou-se em mesa horizontal, aproximadamente 100 mg de uma amostra de zeólita natural com 25 mL de cada solução padrão mono-elementar e multielementar por 2 h. Ao final do intervalo de agitação as soluções foram centrifugadas por 4 min a 3000 rpm e os sobrenadantes foram analisados por ICP OES e por TS-FF-AAS segundo os parâmetros apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5.

5.2.4.4. Estudos de dessorção

Para os estudos de dessorção foram avaliadas as soluções de NaCl 1 mol L^{-1} e HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Agitou-se em mesa horizontal, aproximadamente 100 mg de uma amostra de zeólita natural com 25 mL de soluções padrão mono-elementares de Cd (II), Co (II), Cr (III), Cu (II), K (I), Ni (II) e Zn (II) em uma concentração de 4 mg L^{-1} e pH 5,0 por um período de 3 h. Ao final do intervalo de agitação as soluções foram centrifugadas por 4 min a 3000 rpm e o sobrenadante foi descartado. Amostras de zeólitas remanescentes no frasco foram agitadas por um período de 2 h com as soluções dessorvedoras, NaCl 1 mol L^{-1} ou HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Ao final da agitação as soluções foram centrifugadas por 4 min a 3000 rpm e os sobrenadantes foram analisados por ICP OES.

5.2.4.5. Adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), e Zn(II) nos dispositivos LTCC

Os experimentos nos dispositivos LTCC foram realizados com soluções padrão de Cd (II), Co (II), Cr (III), Cu (II) e Zn (II).

Inicialmente fez-se um estudo da influência do tempo na capacidade de adsorção dos dispositivos LTCC. Para isso, procedeu-se à passagem de 10 mL de uma solução padrão de Cd (II), Co (II), Cr (III), Cu (II) e Zn (II) na concentração de 4 mg L^{-1} pelos dispositivos LTCC contendo a amostra Klinolith e a amostra CZB. O experimento durou 1 h, sendo que foram feitas coletas de alíquotas a cada 5 min. A solução foi colocada para recircular pelo dispositivo num fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

Para os experimentos da capacidade de remoção de Cd (II), Co (II), Cr (III), Cu (II) e Zn (II) procedeu-se a passagem de 10 mL de soluções padrão multielementares em concentrações crescentes ($0 - 10 \text{ mg L}^{-1}$) pelos dispositivos LTCC. A solução foi colocada para recircular pelo dispositivo num fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

As determinações foram efetuadas por ICP OES segundo os parâmetros apresentados na tabela 5.5.

5.2.4.6. Determinação elementar dos analitos

As leituras das soluções sobrenadantes dos experimentos de adsorção foram efetuadas por ICP OES, para determinação do Cd (II), Co (II), Cr (III), K (I), Ni (II) e Zn (II). A determinação do Pb (II) foi efetuada TS-FF-AAS devido a baixa sensibilidade do ICP OES para este analito. As condições experimentais para as determinações encontram-se nas tabelas 5.4 e 5.5.

Os resultados obtidos nestas determinações referem-se aos analitos que não foram removidos das soluções pelas amostras de zeólita, ou seja, são os analitos remanescentes na solução de equilíbrio.

Tabela 5.4. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação das soluções sobrenadantes nos estudos de adsorção por ICP OES.

Modo de observação	Radial
Gerador de frequência (MHz)	40
Altura de observação (mm)	8
Sistema de difração	Policromador Littrow com grade Echelle
Detector	Dispositivo de carga acoplada (CCD)
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Nebulizador	V-Groove
Câmara de nebulização	Sturman Master
Vazão do gás de geração do plasma (L min⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L.min⁻¹)	1,05
Vazão do gás de nebulização (L min⁻¹)	0,60
Analitos e seus respectivos comprimentos de onda (nm)	Cd(II) 226,502; Co(II) 238,892; Cr(III) 267,716; Cu(II) 324,754; K(I) 344,637; Ni(II) 231,604 e Zn(II) 213,857

Tabela 5.5. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de Pb(II) por TS-FF-AAS.

Vazão do carregador (mL min⁻¹)	0,5
Volume da amostra (µL)	200
Vazão de ar (L min⁻¹)	13,5
Vazão de acetileno (L min⁻¹)	2,0
Resolução espectral (nm)	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	10,0
Comprimento de onda (nm)	283,3
Altura do tubo (cm)	1,5
Carregador	HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹

5.2.4.7. Pré-concentração de íons fosfato nos dispositivos cerâmicos miniaturizados

Visando testar a aplicabilidade dos dispositivos contendo a zeólita natural, foram feitos testes de capacidade de pré-concentração de íons fosfato presentes em soluções aquosas. Essa etapa do trabalho também foi executada nos laboratórios do GSB-UAB.

Foram aplicadas nos módulos cerâmicos soluções padrão de PO_4^{3-} em concentrações crescentes ($0 - 1 \text{ mg L}^{-1}$ de PO_4^{3-}), procedendo-se a seguir uma etapa de eluição. As determinações foram efetuadas espectrofotometricamente com o reagente colorimétrico molibdato de amônio a 660 nm.

Os parâmetros experimentais otimizados para o experimento encontram-se na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Parâmetros experimentais otimizados para a pré-concentração de íons PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC.

Tempo de pré-concentração	90 s (1,5 mL)
Tempo de eluição	30 s (0,5 mL)
Eluente	Água
Tempo de limpeza do dispositivo	20 min
Solução de limpeza	água e HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)

Na figura 5.2 encontra-se esquematizado o sistema empregado na pré-concentração de íons fosfato.

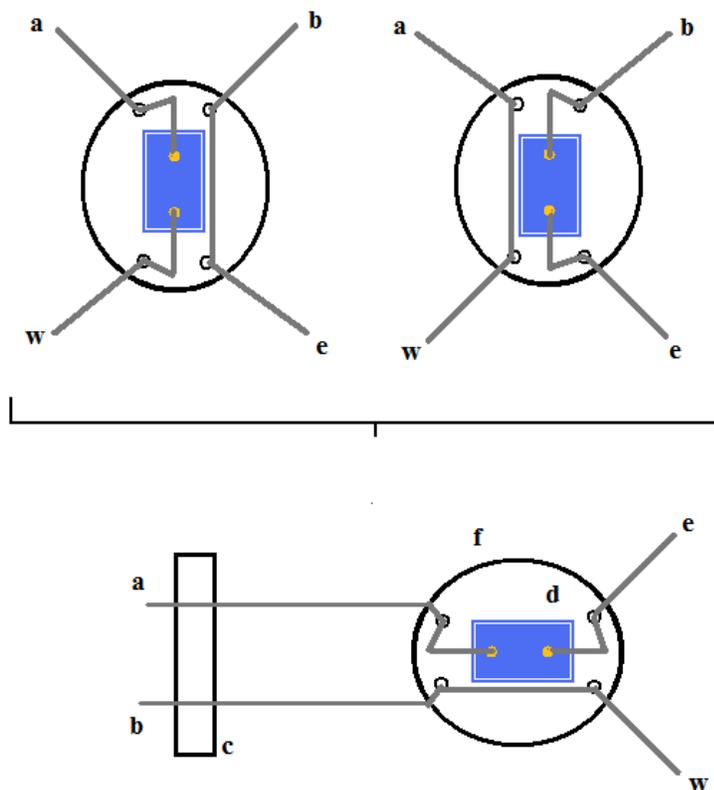


Figura 5.2. Sistema pré-concentrador de PO_4^{3-} : (a) solução padrão de PO_4^{3-} , (b) eluente: H_2O , (c) bomba peristáltica, (d) dispositivo LTCC, (e) eluição, (f) válvula seis canais (w) descarte.

A solução transportadora e os padrões foram inseridos na válvula de seis canais. Na posição 1, a solução padrão passa dentro do dispositivo para a imobilização do PO_4^{3-} . Na posição 2, o carregador passa pelo interior do dispositivo, eluindo o fosfato que ficou imobilizado. Os seguintes parâmetros experimentais foram otimizados: vazão da solução padrão de fosfato, vazão de pré-concentração, eluente, vazão de eluição, solução de limpeza, vazão da solução de limpeza.

Foram verificados também efeitos de íons interferentes comumente presentes em amostras de águas superficiais. Visando simular as concentrações próximas a de uma água de rio, foram preparadas soluções contendo SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e HCO_3^- em concentrações variáveis (tabela 5.7).

Tabela 5.7. Interferentes estudados e suas respectivas concentrações.

Possíveis interferentes	Concentração (mg L⁻¹)
SO ₄ ²⁻	20 – 80
Cl ⁻	20 – 80
NO ₃ ⁻	2 – 10
HCO ₃ ⁻	20 – 110

Foram aplicados nos dispositivos LTCC padrões mistos contendo o analito de interesse (PO₄³⁻) e um fundo de íons interferentes. Foi testado um fundo com soluções contendo cada íon interferente individualmente e ainda uma solução contendo simultaneamente todos os íons (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e HCO₃⁻).

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Influência do pH na capacidade de adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais 1, 2 e 3

Uma das variáveis mais importantes que afetam o processo de adsorção é o valor do pH da solução. A acidez do meio pode influenciar tanto no caráter dos íons presentes na solução quanto na estrutura da própria zeólita (BASALDELLA et al., 2007). Para valores de pH baixos, os sítios de adsorção da zeólita encontram-se protonados e conseqüentemente ocorre a competição entre os prótons e os íons metálicos por esses sítios de adsorção (SARIOGLU, 2005). Sob condições de extrema acidez, o risco é de degradação da estrutura zeolítica.

Por outro lado, a grande maioria dos metais, dependendo da concentração em que se encontram na solução, podem precipitar com valores de pH superiores a 5,5 (HUI et al., 2005). A relação entre as formas químicas de uma espécie em função da variação do pH da solução pode ser melhor visualizada graficamente tomando o Cr (III) como exemplo (figura 5.3). No diagrama de distribuição de espécies em função do pH é possível perceber que dentro da faixa de pH de 4,0 a 12,0 podem estar presentes em solução diferentes espécies de Cr^{3+} . Por isso, o controle do pH, durante os testes de adsorção, deve ser rigoroso para que se possa fazer distinção entre a remoção efetuada pelo adsorvente e a precipitação causada pela possível hidrólise do analito de interesse.

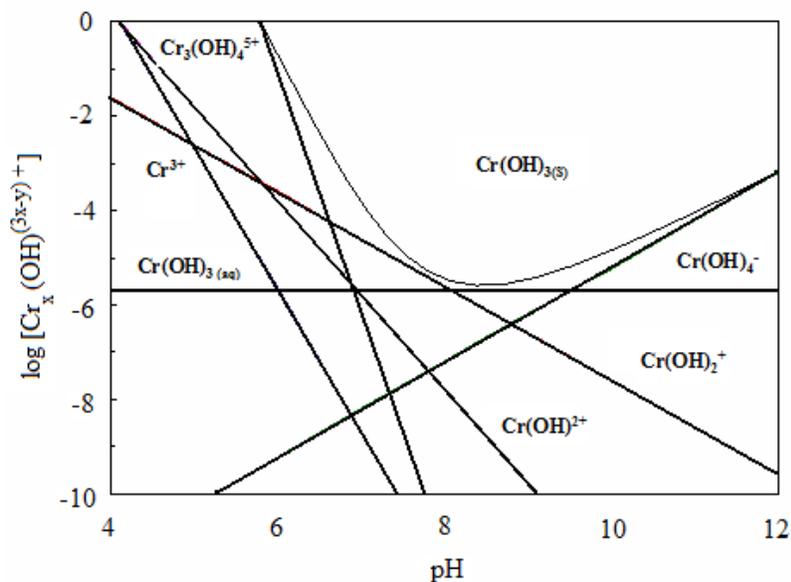


Figura 5.3. Diagrama de distribuição de espécies de Cr (III) em função do pH a 25°C e $I = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (BAES & MESMER, 1924).

Nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 encontram-se o perfil da adsorção das amostras de zeólitas 1, 2 e 3 e o valor de pH ótimo para a remoção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foi estimado.

Para a zeólita 1 (figura 5.4), foi observado que os melhores resultados obtidos foram na faixa de pH entre 5,0 e 7,0; onde cerca de 95% das espécies de Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} e 80% das espécies de Co^{2+} , Cu^{2+} , K^+ e Ni^{2+} foram absorvidas.

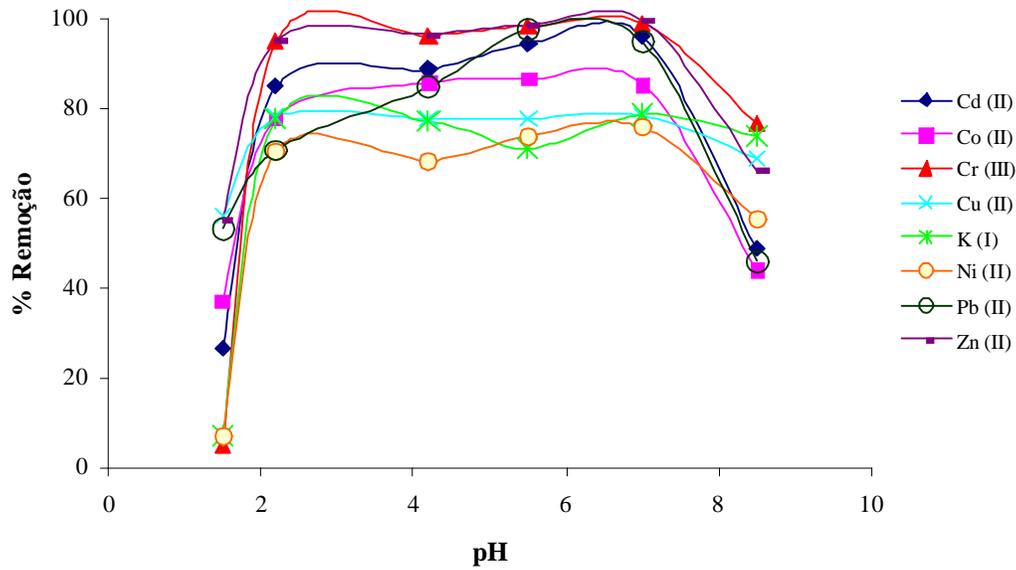


Figura 5.4. Adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 1 em diferentes valores de pH.

A zeólita 2 (figura 5.5), apresentou melhor desempenho na adsorção na faixa de pH entre 4,5 e 7,0. Praticamente 98% das espécies de Pb (II) presentes na solução foram adsorvidas, sendo obtidos os melhores valores de adsorção para este analito. Já para o Ni (II) a remoção foi de aproximadamente 40 % das espécies em solução, sendo este o analito que apresentou o pior desempenho na adsorção.

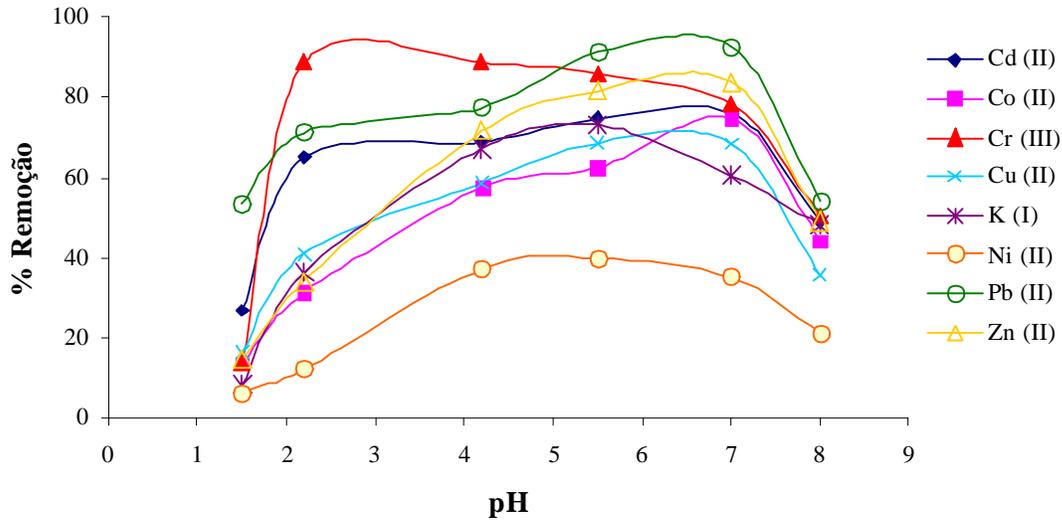


Figura 5.5. Adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 2 em diferentes valores de pH.

O melhores valores de adsorção dos analitos para a zeólita 3 foi na faixa de pH entre 5,5 e 7,0. A remoção do Cr^{3+} e do Pb^{2+} no valor de pH próximo de 5,5 chegou a aproximadamente 80 %. A adsorção máxima do Cu^{2+} , analito que apresentou menor porcentagem de adsorção para esta amostra, foi de aproximadamente 40 % das espécies em solução na faixa de pH entre 4,0 e 8,0 (figura 5.6).

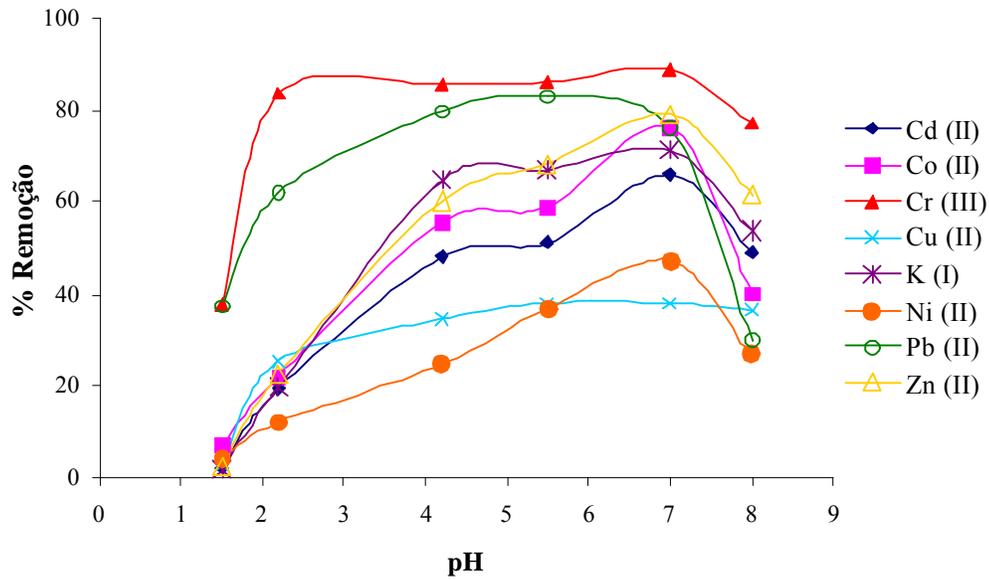


Figura 5.6. Adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 3 em diferentes valores de pH.

Tendo em vista os resultados obtidos para as 3 amostras de zeólitas naturais, foi estabelecido como valores ótimos de pH entre 4,5 e 5,5. A escolha desse intervalo tem como finalidade garantir que as espécies em estudo não precipitem como seus hidróxidos.

5.3.2. Influência do tempo na adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais

Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 encontram-se as curvas referentes à influência do tempo necessário para o equilíbrio na adsorção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} pelas amostras 1, 2 e 3.

Pode-se supor que a adsorção em função do tempo de contato aconteceu em 2 estágios para as 3 amostras:

1º Estágio – adsorção instantânea: que acontece logo no contato inicial entre o analito e o adsorvente.

2º Estágio – adsorção no equilíbrio: quando se estabelece equilíbrio entre o adsorvente e a solução.

Um terceiro estágio, relacionado com fenômenos de dessorção e re-adsorção dos analitos, também pode acontecer. Porém, como os experimentos foram realizados sem a coleta de alíquotas não foi possível correlacionar os resultados obtidos com este tipo de situação.

No caso da zeólita 1, a adsorção instantânea variou de cerca de 5% para o K^+ , Ni^{2+} e Cr^{3+} , de 30 a 50% para o Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e chegou a cerca de 80% de remoção do Pb^{2+} presentes em solução. O equilíbrio, para todos os analitos, foi estabelecido em cerca de 2 h de contato adsorbato/adsorvente (figura 5.7).

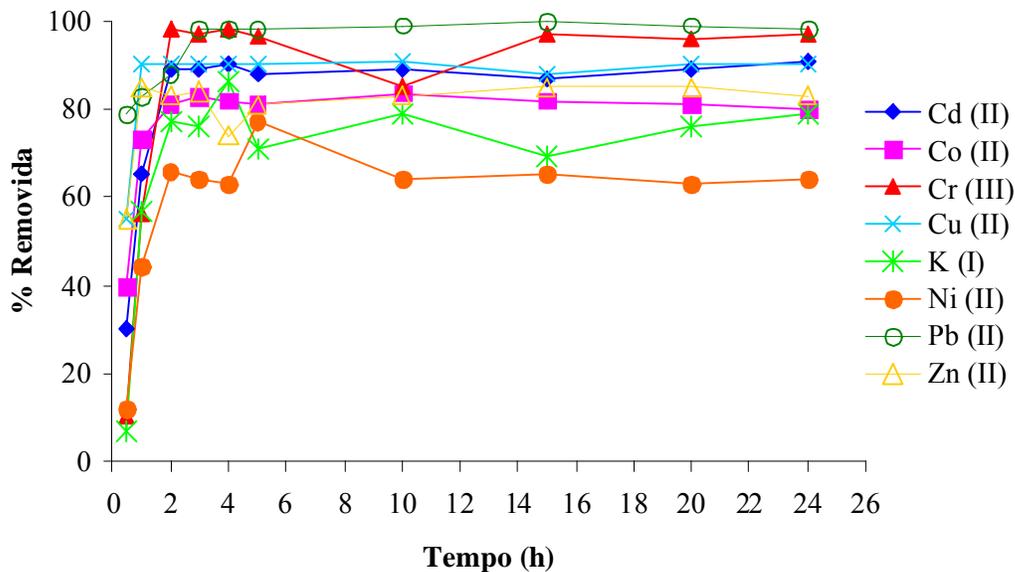


Figura 5.7. Influência do tempo na capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 1.

Na zeólita 2, não foi observada a adsorção imediata para o K^+ , possivelmente devido à grande concentração desse cátion na composição da amostra. Para os demais cátions em estudo, a adsorção no primeiro contato variou

entre 15% para o Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e chegaram a cerca 60 % de remoção do Pb^{2+} (figura 5.8).

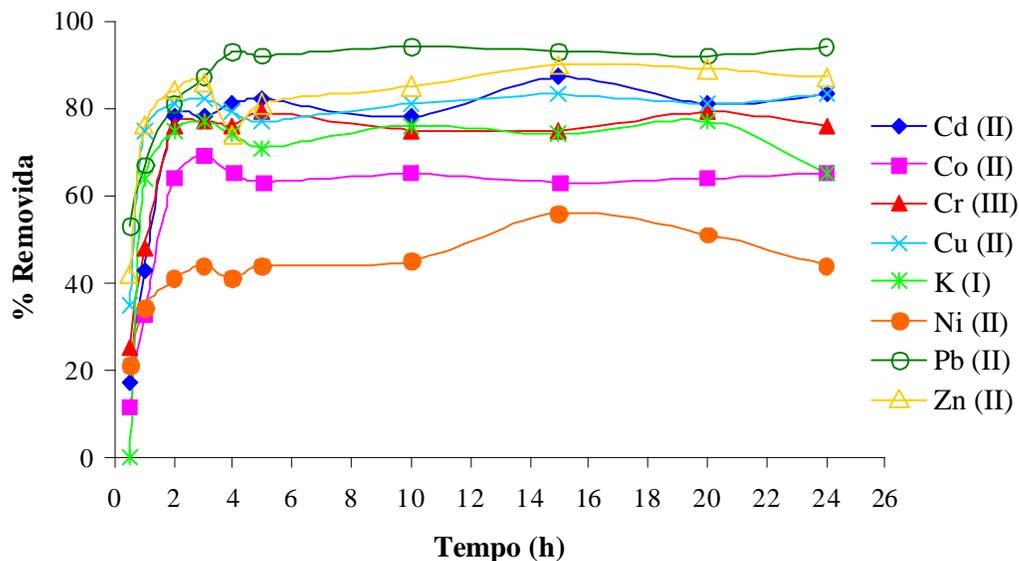


Figura 5.8. Influência do tempo na capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 2.

Nos resultados de adsorção do K^+ obtidos para a zeólita 3, foi observado que no contato imediato entre a amostra e a solução ocorreu uma liberação de K^+ para a solução. Como as soluções se encontravam em meio ácido ($\text{pH} = 5,0$) houve uma troca dos cátions K^+ da estrutura da zeólita pelos H^+ da solução. Porém, com um tempo maior de contato, o equilíbrio foi estabelecido e a remoção de K^+ chegou a cerca de 60 %. A remoção instantânea de Pb^{2+} foi de cerca de 80 %, enquanto que para os demais analitos variou entre 10 e 40 % (figura 5.9).

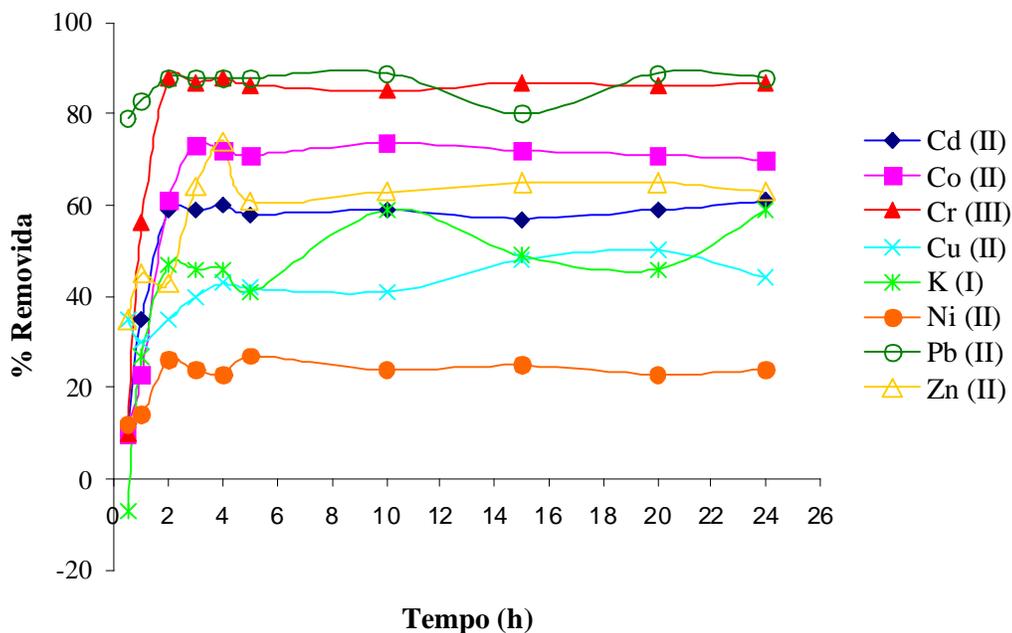


Figura 5.9. Influência do tempo na capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita natural 3.

Tendo em vista os resultados obtidos para as 3 amostras de zeólitas naturais avaliadas, foi estabelecido 2 h como o tempo mínimo de contato entre as amostras e a solução para que se estabeleça o equilíbrio de adsorção. Nos ensaios posteriores optou-se por trabalhar com um tempo de 3 h, visando garantir a remoção máxima dos analitos das soluções.

5.3.3. Avaliação da capacidade de adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção em função do aumento da concentração dos analitos em solução demonstraram que as 3 amostras de zeólitas naturais apresentaram grande capacidade de adsorção de Pb^{2+} e Cr^{3+} .

WINGENFELDER et al. (2005) relataram a grande afinidade das clinoptilolitas por Pb^{2+} e NH_4^+ , por outro lado, a remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} presentes

em soluções multi-elementares é limitada. SHINZATO (2007) apresentou em um levantamento de seletividade de metais por zeólitas naturais a baixa preferência pelo Ni^{2+} em relação a outros cátions em solução, o que foi confirmado pelos experimentos aqui relatados.

Os dados obtidos neste trabalho mostram que as 3 zeólitas apresentam maior afinidade pelo Cr^{3+} do que para os demais cátions em estudo. Também foi observada grande afinidade das zeólitas pelo Pb^{2+} , que dentre os analitos bivalentes é o que possui menor raio iônico, fator este que pode ter contribuído para a grande capacidade de adsorção. Os resultados de remoção do Cd^{2+} e do Ni^{2+} mostraram baixa afinidade das zeólitas por estes analitos, confirmando os dados da literatura.

A seguir encontram-se representados os resultados detalhados para as 3 amostras de zeólita.

5.3.3.1. Zeólita 1

A influência do aumento da concentração dos cátions presentes em soluções padrão, mono-elementares e multi-elementares, na capacidade de adsorção da zeólita 1 podem ser visualizadas nas figuras 5.10 e 5.11.

A zeólita 1 apresentou grande afinidade pelos cátions Cr^{3+} e Pb^{2+} à medida em que suas concentrações aumentaram nas soluções mono e multi-elementares a remoção desses 3 analitos permaneceu próxima a 100%. A adsorção do Zn^{2+} também foi bastante significativa, chegando a aproximadamente 50% nas concentrações mais altas. Por outro lado, a capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , K^+ e Ni^{2+} foi significativamente afetada pelo aumento da concentração das soluções contendo os adsorvatos, sendo que este efeito foi mais pronunciado na solução multielementar, devido à competição entre os cátions pelos sítios de adsorção.

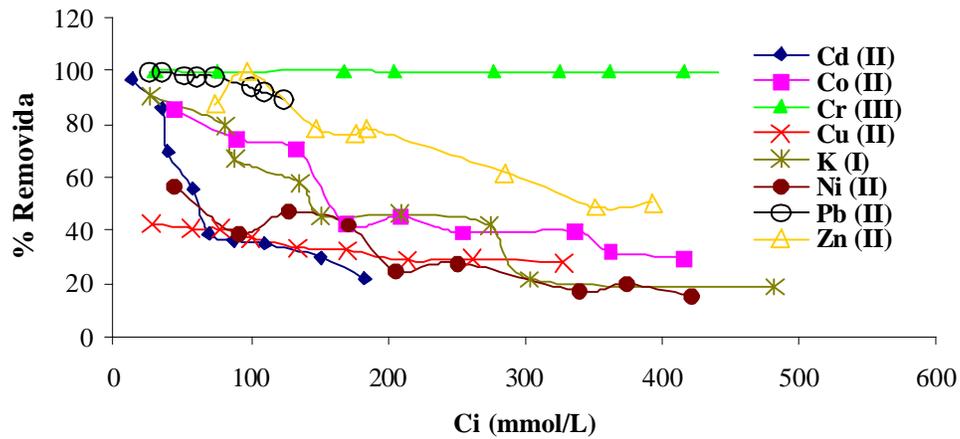


Figura 5.10. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 1 (soluções mono-elementares).

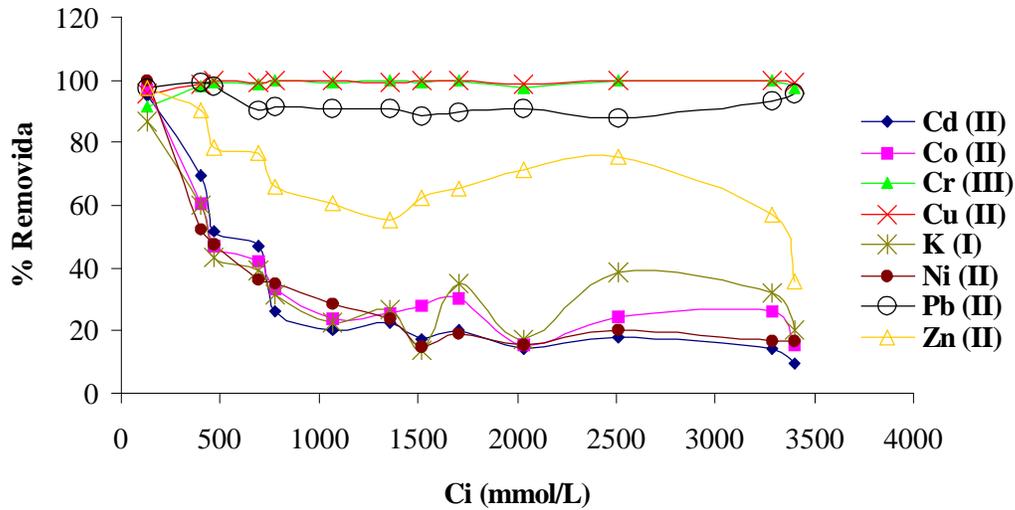


Figura 5.11. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 1 (solução multi-elementar).

A interpretação dos resultados sugere que a ordem de seletividade para a zeólita 1, baseando-se nos resultados das soluções mono-elementares, é: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Por outro lado, a tendência de adsorção no meio multi-elementar sugere a seguinte ordem de seletividade: $\text{Cr}^{3+} \cong \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+ \cong \text{Co}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+}$. Esse resultado confirma que em meio de soluções complexas existe competição entre os cátions na adsorção e que nesse caso a competição favoreceu a adsorção do Cu^{2+} .

5.3.3.2. Zeólita 2

Os resultados da capacidade de adsorção da zeólita 2 nos experimentos em que foram avaliadas diferentes concentrações dos analitos nas soluções padrão, mono- e multi-elementares, encontram-se representadas nas figuras 5.12 e 5.13.

A zeólita 2, assim como a amostra 1, apresentou grande afinidade pelos cátions Cr^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} . Mesmo em concentrações mais elevadas das soluções a adsorção do Pb^{2+} manteve-se próxima de 100%, enquanto que as adsorções do Cr^{3+} e do Cu^{2+} apresentaram diminuição para 60 e 80% respectivamente. As adsorções de Cd^{2+} , Co^{2+} , K^+ , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram afetadas pelo aumento das concentrações das soluções, ficando entre 20 – 40% para as concentrações mais elevadas das soluções mono- e multi-elementares.

Os resultados obtidos para a zeólita 2 sugerem que a ordem de seletividade, para a adsorção das soluções mono-elementares, é: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. No meio multi-elementar, a adsorção tende a seguinte ordem de seletividade: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \cong \text{K}^+ \cong \text{Co}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$.

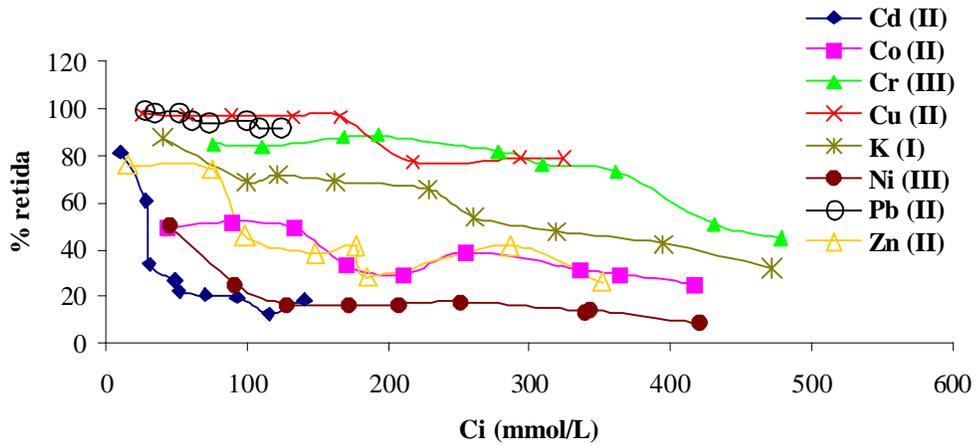


Figura 5.12. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 2 (soluções mono-elementares).

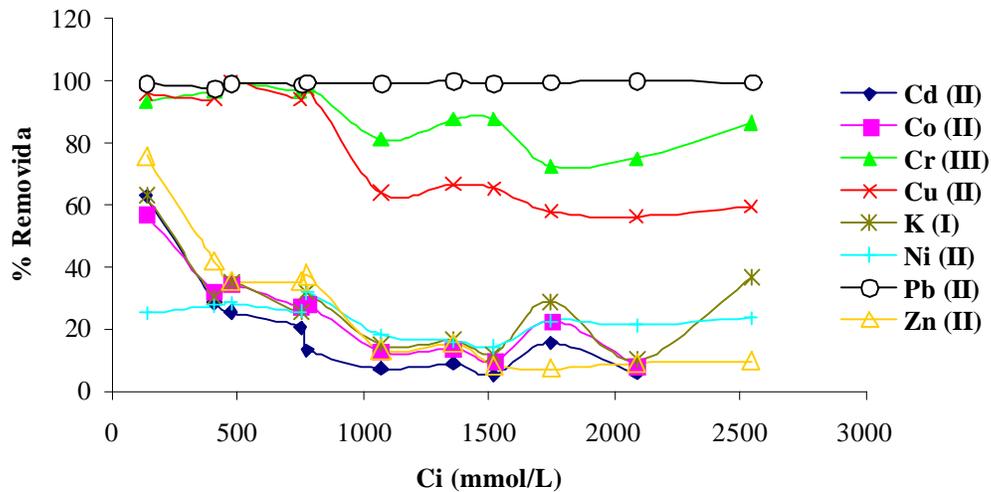


Figura 5.13. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 2 (solução multi-elementar).

5.3.3.3. Zeólita 3

Nas figuras 5.14 e 5.15 encontram-se os resultados da influência do aumento da concentração dos cátions presentes nas soluções mono- e multi-elementares, na capacidade de adsorção do concentrado zeolítico brasileiro.

A zeólita 3 apresentou maior afinidade pelos cátions Cr^{3+} e Pb^{2+} . A capacidade de adsorção do K^+ da solução mono-elementar foi bastante expressiva, porém, na solução multielementar o mesmo efeito não foi observado. Os cátions Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} também foram afetados pelo aumento da concentração das soluções e pela presença de outros cátions.

Para a zeólita 3, a seguinte ordem de seletividade, baseada nos resultados das soluções mono-elementares, pode ser proposta: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Por outro lado, a tendência de adsorção no meio multielementar sugere a seguinte ordem de seletividade: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \cong \text{K}^+ \cong \text{Co}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+}$.

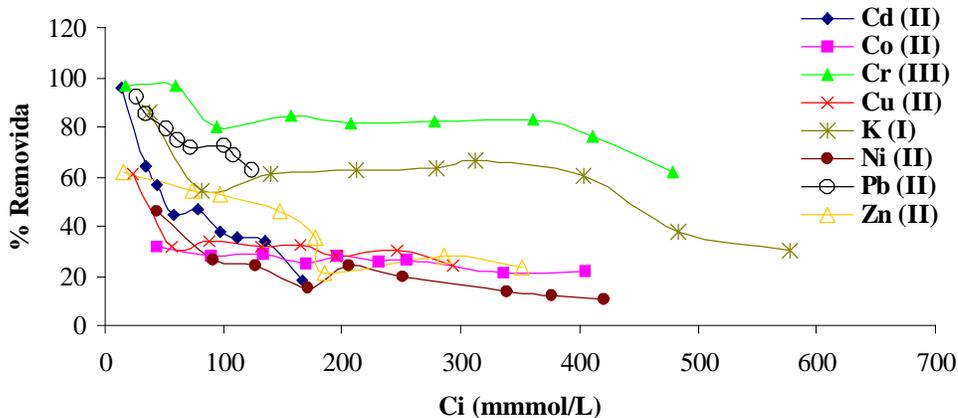


Figura 5.14. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 3 (soluções monoelementares).

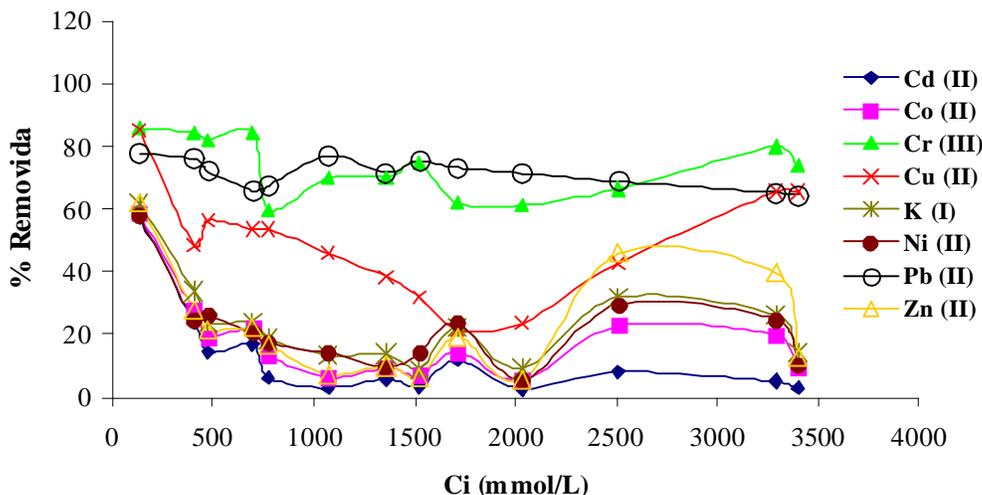


Figura 5.15. Perfil da capacidade de retenção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela Zeólita 3 (solução multielementar).

5.3.4. Isotermas de adsorção do Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelas zeólitas naturais

Visando descrever a condição de equilíbrio entre os cátions presentes em solução e o material zeolítico, fez-se a relação entre a quantidade de adsorbato removido por unidade de peso da zeólita, q_e , em função da concentração de equilíbrio da solução do adsorbato remanescente em solução, C_e . A interpretação desses dados foi feita empregando-se os modelos de Langmuir e Freundlich e o programa computacional utilizado foi o Microcal Origin, versão 6.0.

5.3.4.1. Isotermas de adsorção do Cd(II)

Na tabela 5.8 encontram-se os parâmetros teóricos dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para os ensaios de adsorção do Cd^{2+} nas 3 amostras de zeólitas naturais.

Tabela 5.8. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cd^{2+} para as amostras de zeólitas naturais.

Modelo	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Langmuir			
Q° (mmol g^{-1})	$0,107 \pm 0,007$	$0,054 \pm 0,010$	$0,086 \pm 0,009$
b (L mg^{-1})	$0,117 \pm 0,076$	$0,057 \pm 0,054$	$0,9709 \pm 0,751$
R^2	0,9646	0,7948	0,9250
R_L	0,39	0,64	0,07
Freundlich			
K_F (L g^{-1})	$0,042 \pm 0,011$	$0,018 \pm 0,002$	$0,035 \pm 0,003$
n	$5,475 \pm 0,941$	$5,263 \pm 1,936$	$4,651 \pm 0,823$
R^2	0,8302	0,5161	0,8216

Na figura 5.16 estão representadas as isotermas de adsorção do Cd^{2+} pelas 3 zeólitas naturais.

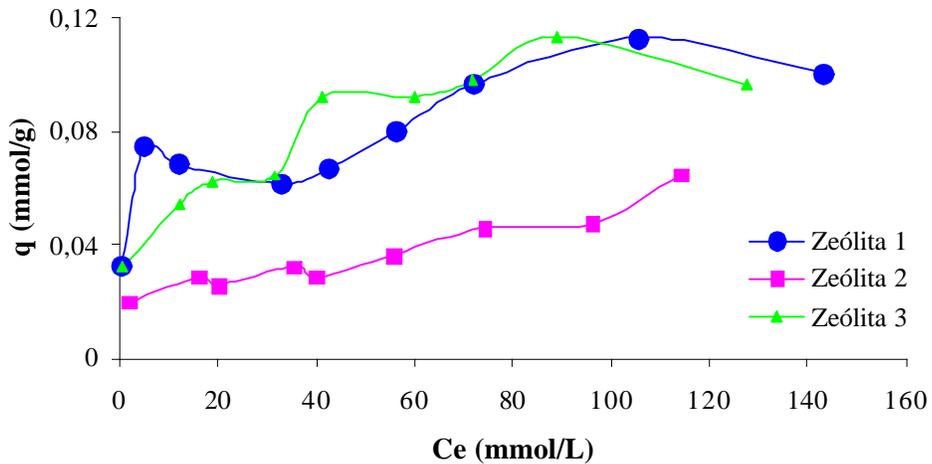


Figura 5.16. Isotermas de adsorção do Cd^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3.

Os resultados apresentados nas isotermas (figura 5.16) demonstram que a capacidade de adsorção do Cd^{2+} é semelhante para as amostras zeólita 1 e zeólita 3 e menor para a zeólita 2.

Os parâmetros de adsorção calculados para as 3 amostras apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir. A constante de Langmuir, Q° , que está relacionada com a capacidade de remoção dos cátions da solução, indica que a adsorção do Cd^{2+} foi maior na amostra zeólita 1, com um Q° correspondente a $0,107 \text{ mmol g}^{-1}$, seguida das amostras zeólita 3, $0,086 \text{ mmol g}^{-1}$ e zeólita 2, $0,054 \text{ mmol g}^{-1}$.

O coeficiente R_L indicou uma adsorção favorável para as 3 amostras, sendo que a zeólita 3 está no limite desta classificação, já que para $R_L = 0$ a adsorção é classificada como irreversível.

As linearizações das isotermas de adsorção do Cd^{2+} para as 3 zeólitas encontra-se representadas nas figura 5.17, 5.18 e 5.19.

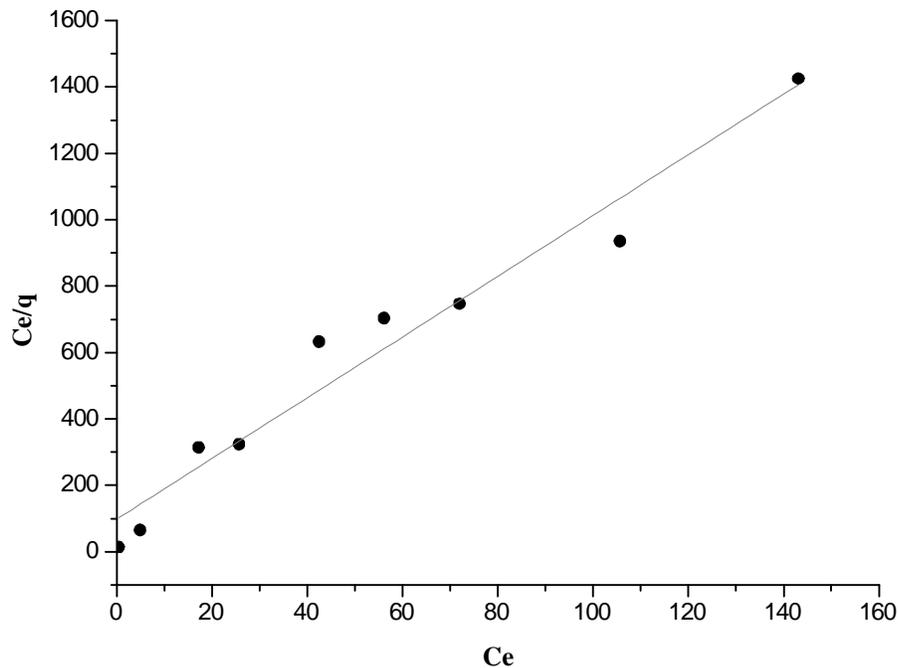


Figura 5.17. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção de Cd^{2+} na Zeólita 1.

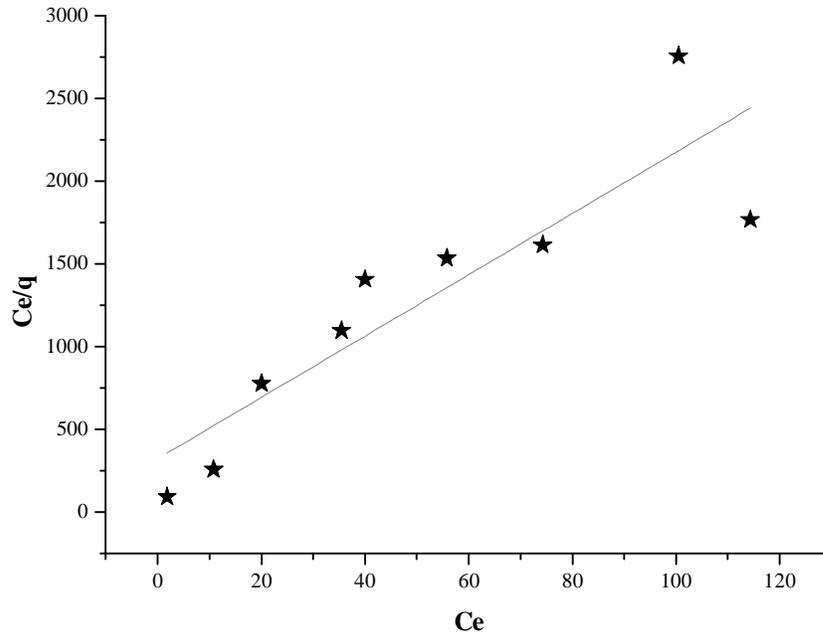


Figura 5.18. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção de Cd^{2+} na Zeólita 2.

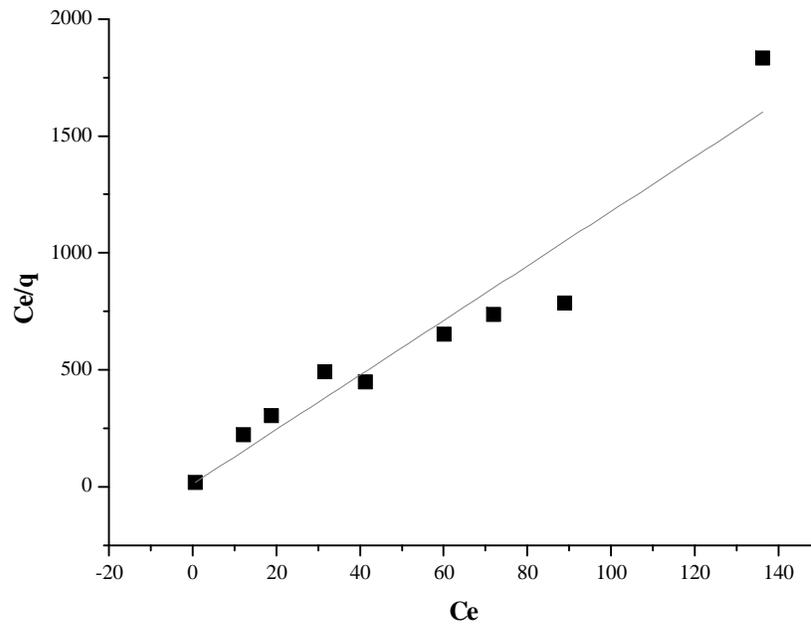


Figura 5.19. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção de Cd^{2+} na Zeólita 3.

5.3.4.2. Isotermas de adsorção do Co(II)

Os parâmetros teóricos dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para os ensaios de adsorção do Co^{2+} encontram-se representados na tabela 5.9.

Tabela 5.9. Parâmetros das isotermas de adsorção do Co^{2+} para as amostras de zeólitas naturais.

Modelo	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Langmuir			
Q° (mmol g^{-1})	$0,334 \pm 0,031$	$0,382 \pm 0,071$	$0,495 \pm 0,084$
b (L mg^{-1})	$0,029 \pm 0,016$	$0,007 \pm 0,003$	$0,002 \pm 0,001$
R^2	0,9408	0,8084	0,8335
R_L	0,44	0,77	0,92
Freundlich			
K_F (L g^{-1})	$0,063 \pm 0,002$	$0,012 \pm 0,004$	$0,002 \pm 0,0001$
n	$3,52 \pm 0,572$	$1,78 \pm 0,266$	$1,27 \pm 0,067$
R^2	0,8452	0,8659	0,9809

As isotermas de adsorção do Co^{2+} pelas 3 zeólitas naturais encontram-se representadas na figura 5.20.

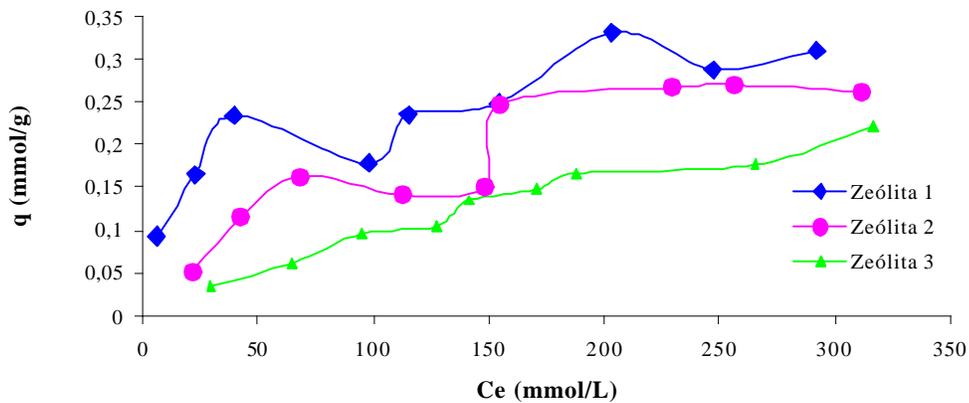


Figura 5.20. Isotermas de adsorção do Co^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3.

A representação das isotermas do Co^{2+} indica que a capacidade de adsorção segue a ordem: zeólita 3 > zeólita 2 > zeólita 1. Os coeficientes de correlação das retas (R^2) mostraram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir para a amostra zeólita 1. Já as amostras zeólita 2 e zeólita 3 se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. Os coeficientes R_L indicam que a adsorção do Co^{2+} é favorável nas 3 zeólitas. A linearização das isotermas de adsorção do Co^{2+} para as 3 amostras encontra-se representadas nas figura 5.21, 5.22 e 5.23.

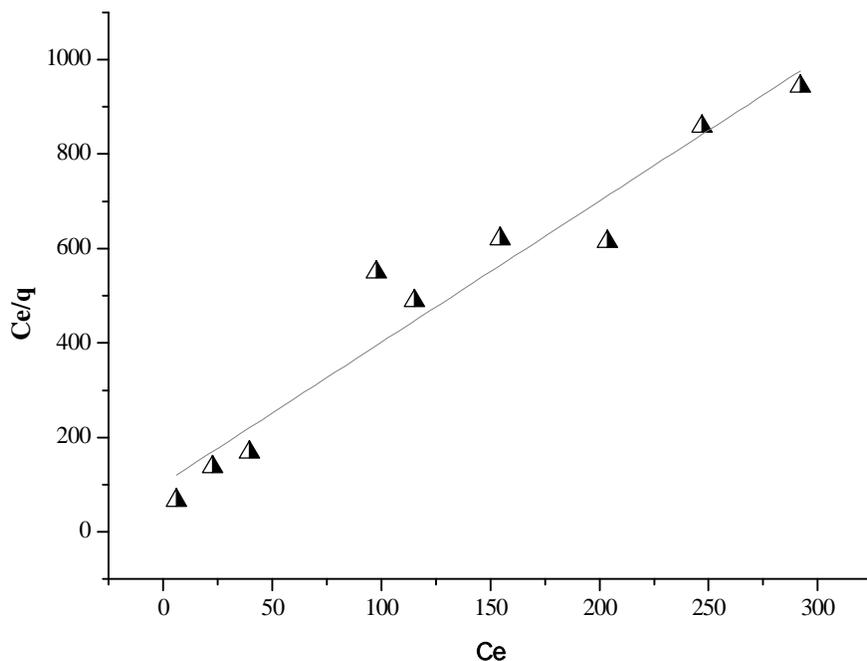


Figura 5.21. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Co^{2+} na Zeólita 1.

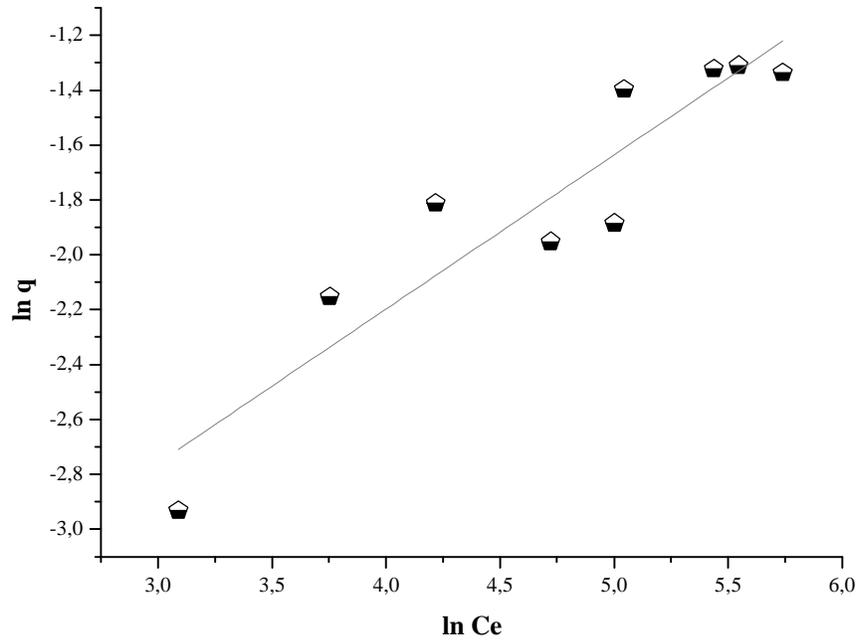


Figura 5.22. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Co^{2+} na Zeólita 2.

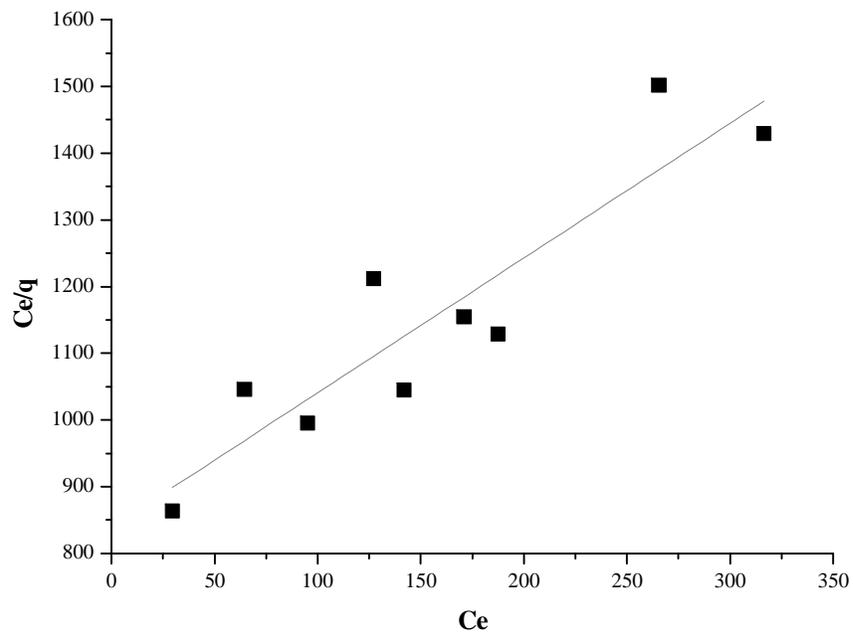


Figura 5.23. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Co^{2+} na Zeólita 3.

5.3.4.3. Isotermas de adsorção do Cr(III)

Os parâmetros teóricos dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para os ensaios de adsorção do Cr³⁺ encontram-se na tabela 5.10.

Tabela 5.10. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cr³⁺ para as amostras de zeólitas naturais.

Parâmetros	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Modelo de Langmuir			
Q° (mmol g ⁻¹)	1,30 ± 0,118	0,580 ± 0,001	0,883 ± 0,012
b (L mg ⁻¹)	1,53 ± 0,443	0,094 ± 0,001	0,034 ± 0,001
R ²	0,9460	0,9785	0,9053
R _L	0,02	0,12	0,63
Modelo de Freundlich			
K _F (L g ⁻¹)	0,680 ± 0,065	0,115 ± 0,004	0,068 ± 0,019
n	1,86 ± 0,011	3,03 ± 0,929	1,98 ± 0,214
R ²	0,9764	0,8352	0,9249

Na figura 5.24 encontram-se representadas as isotermas de adsorção do Cr³⁺ pelas 3 zeólitas naturais.

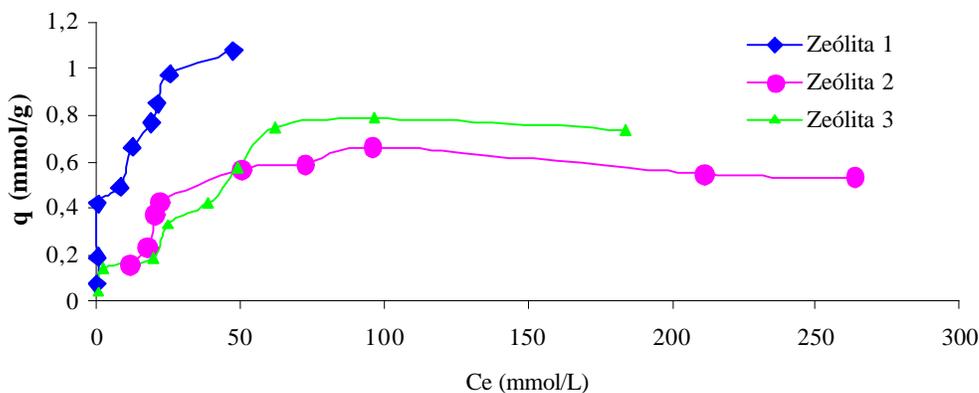


Figura 5.24. Isotermas de adsorção do Cr³⁺ para as Zeólitas 1, 2 e 3.

Pela representação das isotermas (figura 5.24) é possível afirmar que a adsorção do Cr^{3+} obedece a seguinte ordem: zeólita 1 > zeólita 3 > zeólita 2. Os valores de Q° confirmam a grande capacidade de adsorção de Cr^{3+} pelas 3 zeólitas naturais, sendo que a amostra zeólita 1 apresentou o melhor resultado, com o Q° correspondente a $1,302 \text{ mmol g}^{-1}$.

Devido aos valores altos de desvio observados na constante K_F das zeólitas 1 e zeólita 2, optou-se por considerar o modelo de Langmuir como o que melhor se ajusta aos seus resultados. O modelo de Freundlich ajustou-se melhor aos resultados obtidos para a zeólita CZB. O coeficiente R_L indicou uma adsorção favorável para as 3 amostras, sendo que a amostra zeólita 1 está no limite desta classificação, já que apresentou o valor de R_L próximo a 0.

A linearização das isotermas de adsorção do Cr^{3+} para as 3 zeólitas encontra-se representadas nas figura 5.25, 5.26 e 5.27.

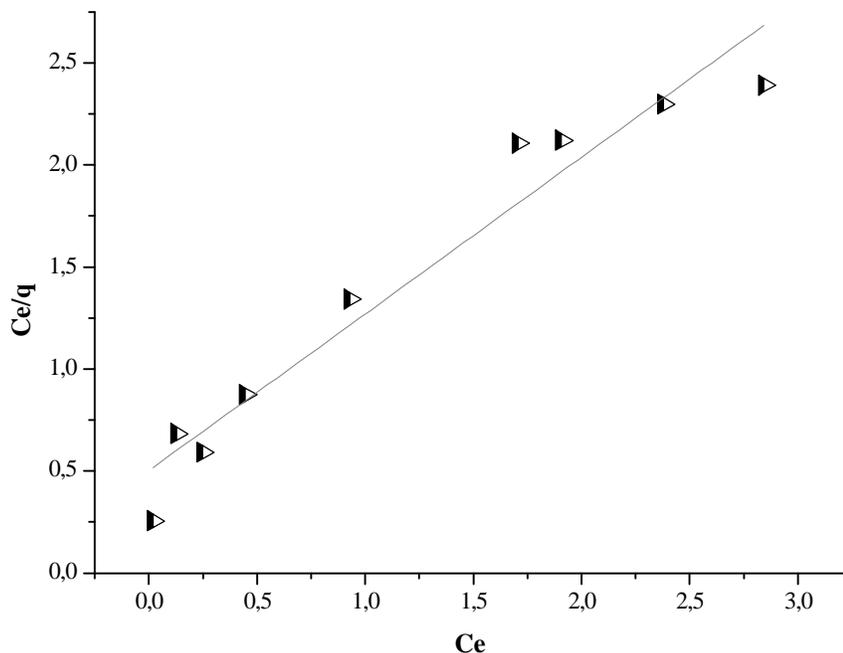


Figura 5.25. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 1.

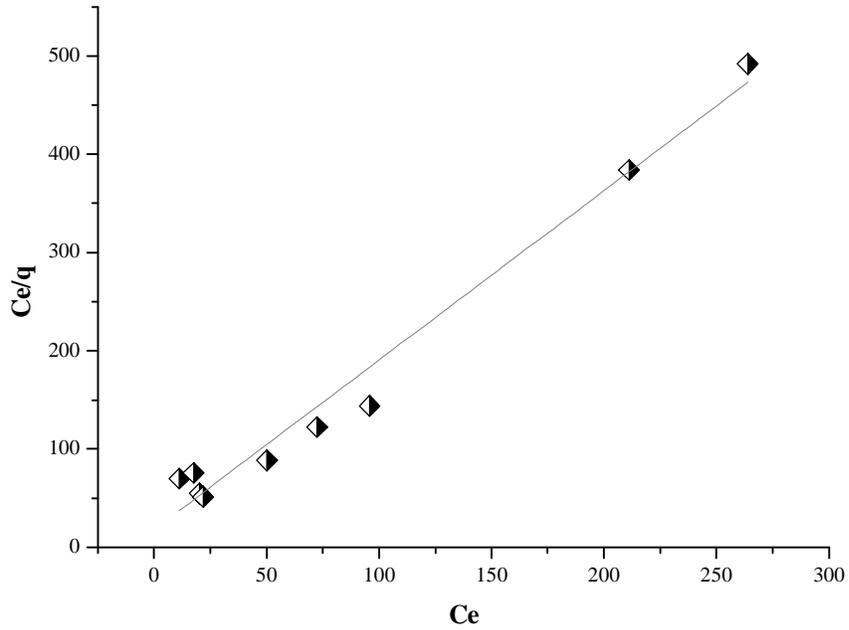


Figura 5.26. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 2.

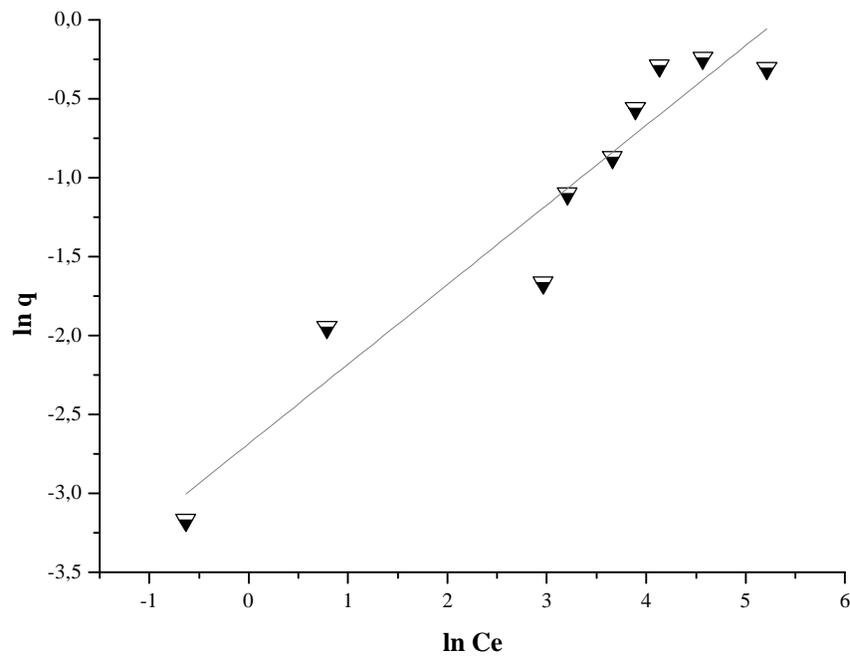


Figura 5.27. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 3.

5.3.4.4. Isotermas de adsorção do Cu(II)

Na tabela 5.11 encontram-se os parâmetros referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para os ensaios de adsorção do Cu²⁺.

Tabela 5.11. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cu²⁺ para as amostras de zeólitas naturais.

Parâmetros	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Modelo de Langmuir			
Q° (mmol g ⁻¹)	0,400 ± 0,041	0,604 ± 0,059	0,301 ± 0,076
b (L mg ⁻¹)	0,005 ± 0,001	0,200 ± 0,159	0,007 ± 0,003
R ²	0,9298	0,9454	0,7129
R _L	0,88	0,18	0,86
Modelo de Freundlich			
K _F (L g ⁻¹)	0,004 ± 0,0001	0,130 ± 0,001	0,008 ± 0,0003
n	1,39 ± 0,057	2,58 ± 0,491	1,74 ± 0,221
R ²	0,9886	0,8229	0,9127

Na figura 5.28 encontram-se representadas as isotermas de adsorção do Cu²⁺ para as três zeólitas.

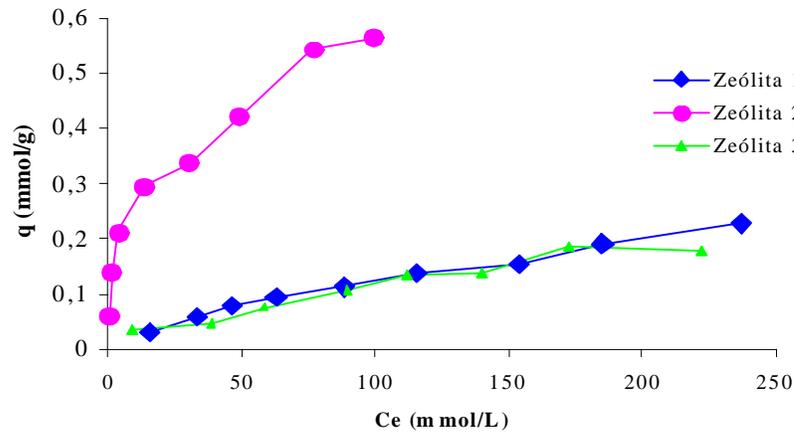


Figura 5.28. Isotermas de adsorção do Cu²⁺ para as Zeólitas 1, 2 e 3.

A adsorção do Cu^{2+} das soluções foi significativa para as 3 amostras, sendo que a zeólita 2 possui a maior capacidade de retenção desse analito. Os resultados obtidos nas isotermas de adsorção são concordantes com os valores de Q° calculados: zeólita 2 ($Q^\circ = 0,604 \pm 0,059 \text{ mmol g}^{-1}$), zeólita 1 ($Q^\circ = 0,400 \pm 0,041 \text{ mmol g}^{-1}$), zeólita 3 ($Q^\circ = 0,301 \pm 0,076 \text{ mmol g}^{-1}$).

Os coeficientes de correlação das retas (R^2) mostraram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Freundlich para as zeólitas 1 e 3. Para a zeólita 2, optou-se também pelo modelo de Freundlich, visto que os desvios padrão referentes ao modelo de Langmuir são superiores a 10%.

Os gráficos referentes a linearização das isotermas de adsorção do Cu^{2+} encontram-se representados nas figuras 5.29, 5.30, 5.31.

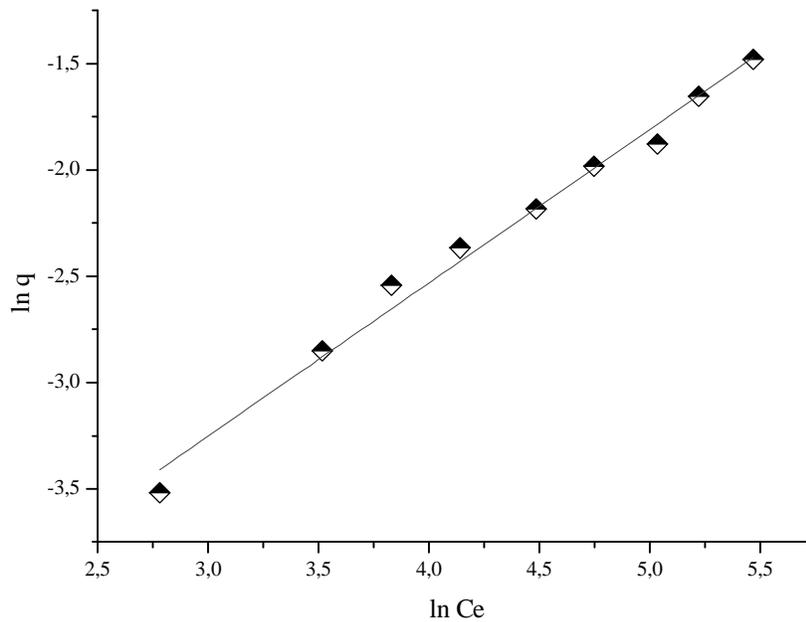


Figura 5.29. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cu^{2+} na Zeólita 1.

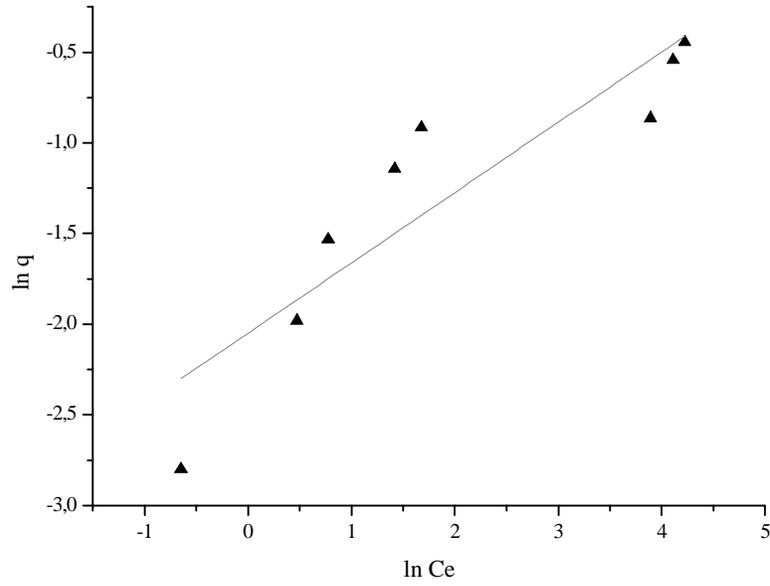


Figura 5.30. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cr^{3+} na Zeólita 2.

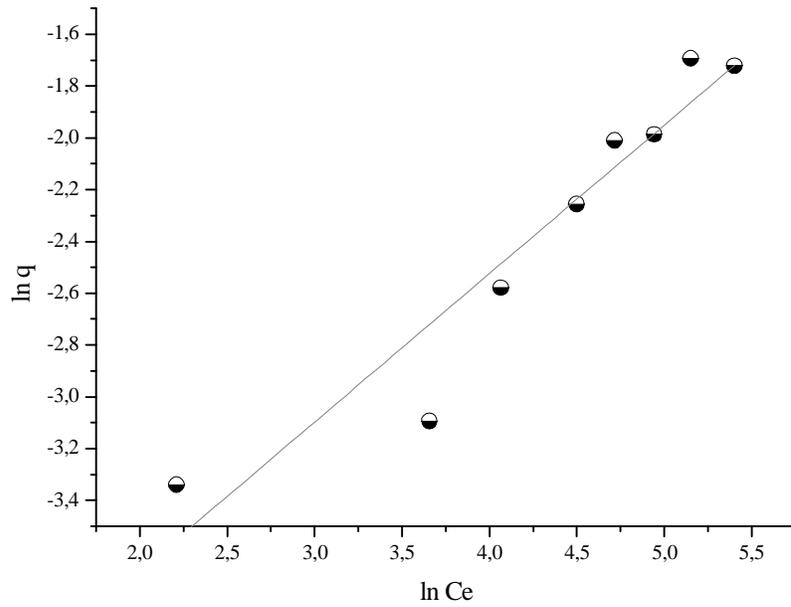


Figura 5.31. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Cu^{2+} na Zeólita 3.

5.3.4.5 Isotermas de adsorção do K(I)

Na figura 5.32 encontram-se representadas as isotermas de adsorção do K^+ .

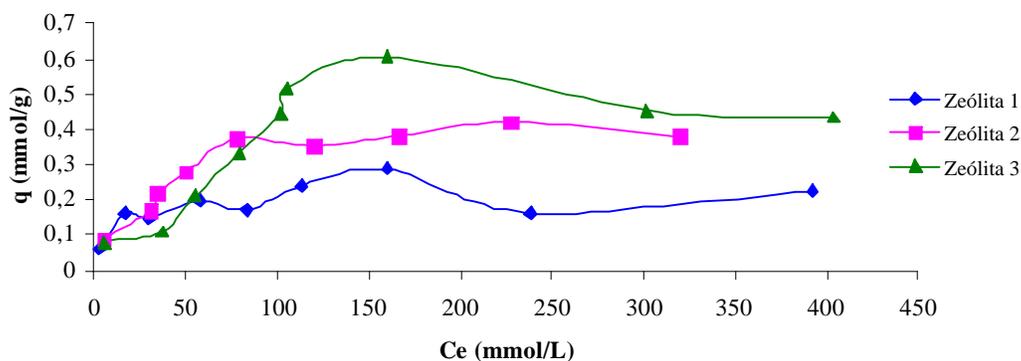


Figura 5.32. Isotermas de adsorção do K^+ para as Zeólitas 1, 2 e 3.

Os resultados referentes aos estudos de adsorção do K^+ indicaram que o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos parâmetros de adsorção das 3 amostras (tabela 5.12).

A adsorção do K^+ foi mais eficiente na zeólita 3 ($Q^{\circ} = 0,519 \text{ mmol g}^{-1}$) seguida pela zeólita 2 ($Q^{\circ} = 0,431 \text{ mmol g}^{-1}$) e zeólita 1 ($Q^{\circ} = 0,217 \text{ mmol g}^{-1}$). Os coeficientes RL indicam que a adsorção do K^+ é favorável nas 3 amostras. Por ser o único cátion monovalente em estudo, de acordo com a literatura, esperava-se a adsorção preferencial do K^+ com relação aos demais cátions bi e trivalentes. Porém, este fato não foi observado para as zeólitas 1, 2 e 3 que apresentaram maior eficiência na remoção do Cr^{3+} .

Tabela 5.12. Parâmetros das isotermas de adsorção do K^+ para as amostras de zeólitas naturais.

Parâmetros	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Modelo de Langmuir			
Q° (mmol g ⁻¹)	0,217 ± 0,021	0,431 ± 0,021	0,519 ± 0,072
b (L g ⁻¹)	0,130 ± 0,020	0,038 ± 0,001	0,022 ± 0,015
R ²	0,9381	0,9837	0,8815
R _L	0,22	0,40	0,66
Modelo de Freundlich			
K _F (L g ⁻¹)	0,061 ± 0,001	0,053 ± 0,002	0,035 ± 0,001
n	4,14 ± 0,101	2,61 ± 0,323	2,06 ± 0,453
R ²	0,7070	0,9038	0,7495

As linearizações das isotermas de adsorção do K^+ estão representadas nas figuras 5.33, 5.34, 5.35.

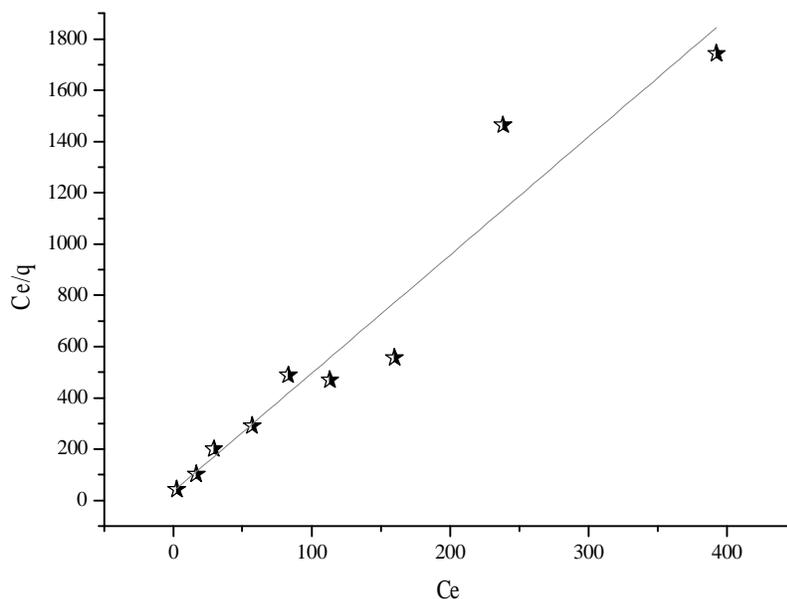


Figura 5.33. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do K^+ na Zeólita 1.

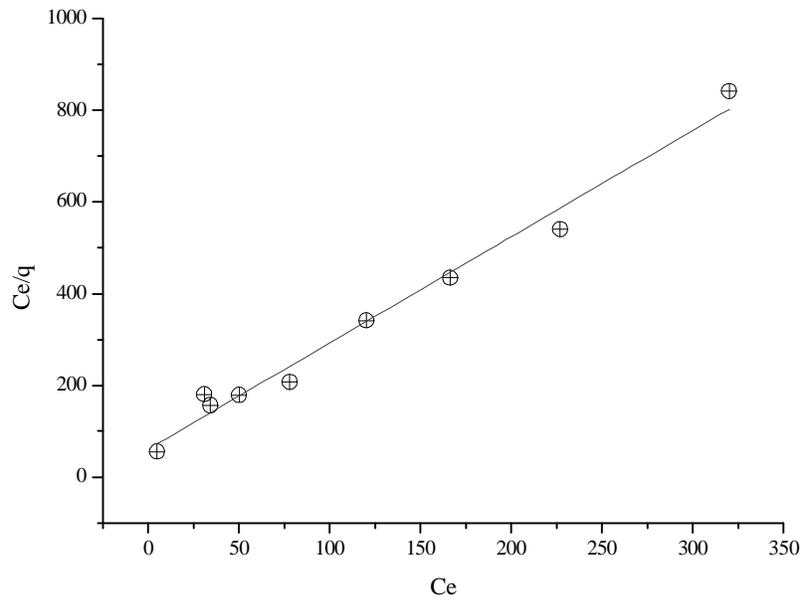


Figura 5.34. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do K^+ na Zeólita 2.

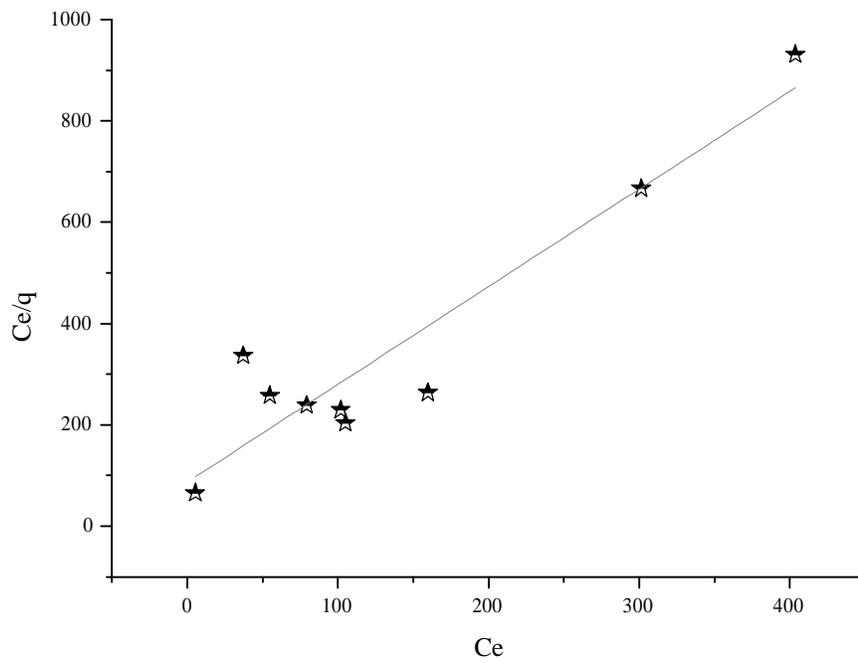


Figura 5.35. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do K^+ na Zeólita 3.

5.3.4.6. Isotermas de adsorção do Ni(II)

Na tabela 5.13 encontram-se os parâmetros de Langmuir e Freundlich referentes à adsorção do Ni²⁺ pelas 3 zeólitas naturais.

Tabela 5.13. Parâmetros das isotermas de adsorção do Ni²⁺ para as amostras de zeólitas naturais.

Parâmetros	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Modelo de Langmuir			
Q° (mmol g ⁻¹)	0,209 ± 0,019	0,126 ± 0,022	0,140 ± 0,010
b (L g ⁻¹)	1,53 ± 0,045	0,014 ± 0,009	0,014 ± 0,008
R ²	0,8874	0,8227	0,8776
R _L	0,02	0,64	0,67
Modelo de Freundlich			
K _F (Lg ⁻)	0,110 ± 0,002	0,018 ± 0,004	0,016 ± 0,002
n	6,59 ± 2,234	3,35 ± 0,964	2,88 ± 0,673
R ²	0,5564	0,6353	0,7264

As isotermas de adsorção do Ni²⁺ encontram-se representadas na figura 5.36.

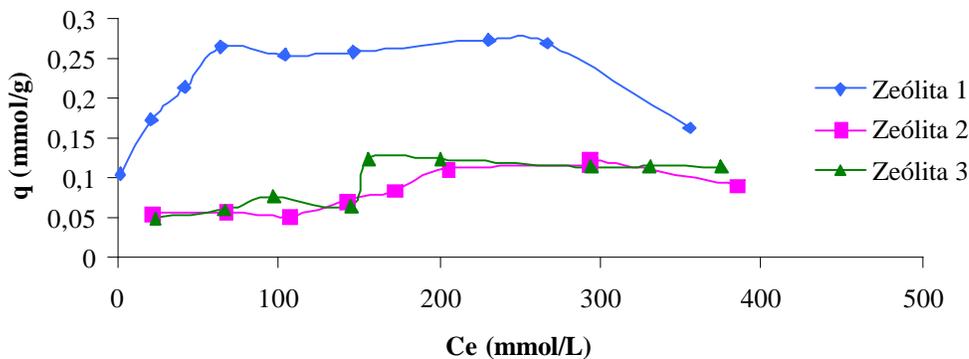


Figura 5.36. Isotermas de adsorção do Ni²⁺ para as Zeólitas 1, 2 e 3.

Assim como relatado na literatura por SHINZATO (2007), os resultados obtidos demonstram a menor afinidade de adsorção do Ni^{2+} em relação aos demais analitos, fato este confirmado pelos baixos valores de Q° e do R^2 para as 3 amostras. Os melhores ajustes foram obtidos pelo modelo de Langmuir, sendo que a zeólita 1 apresentou a maior capacidade de remoção de Ni^{2+} ($Q^\circ = 0,209 \text{ mmol g}^{-1}$).

Os gráficos referentes à linearização das isotermas de adsorção do Ni^{2+} encontram-se representados nas figuras 5.37, 5.38 e 5.39.

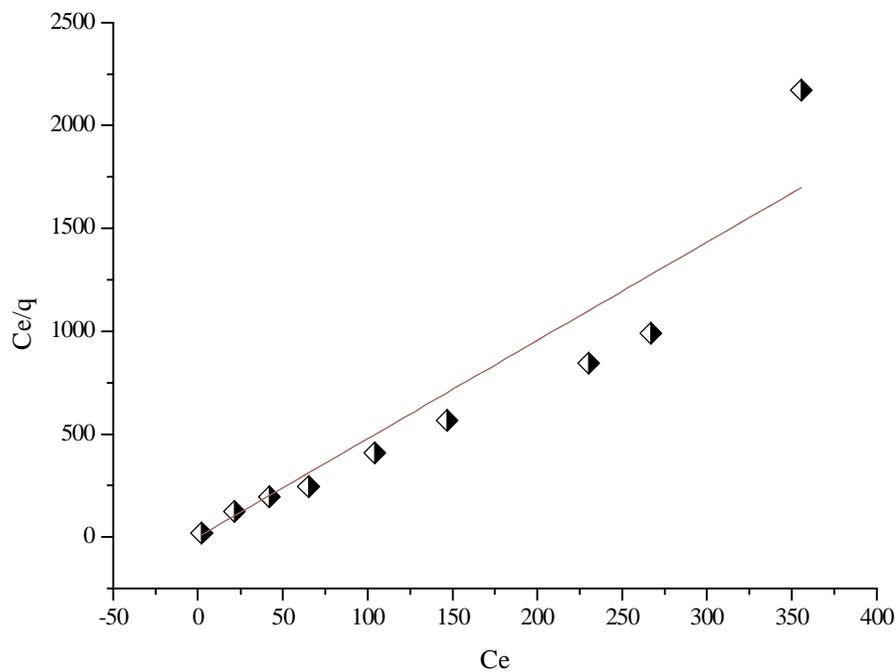


Figura 5.37. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Ni^{2+} na Zeólita 1.

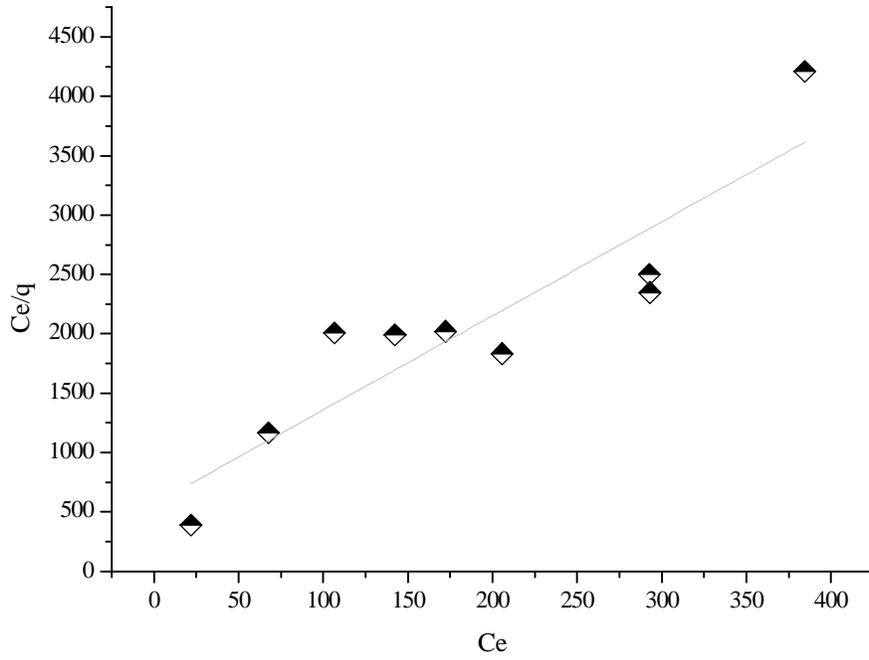


Figura 5.38. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Ni^{2+} na Zeólita 2.

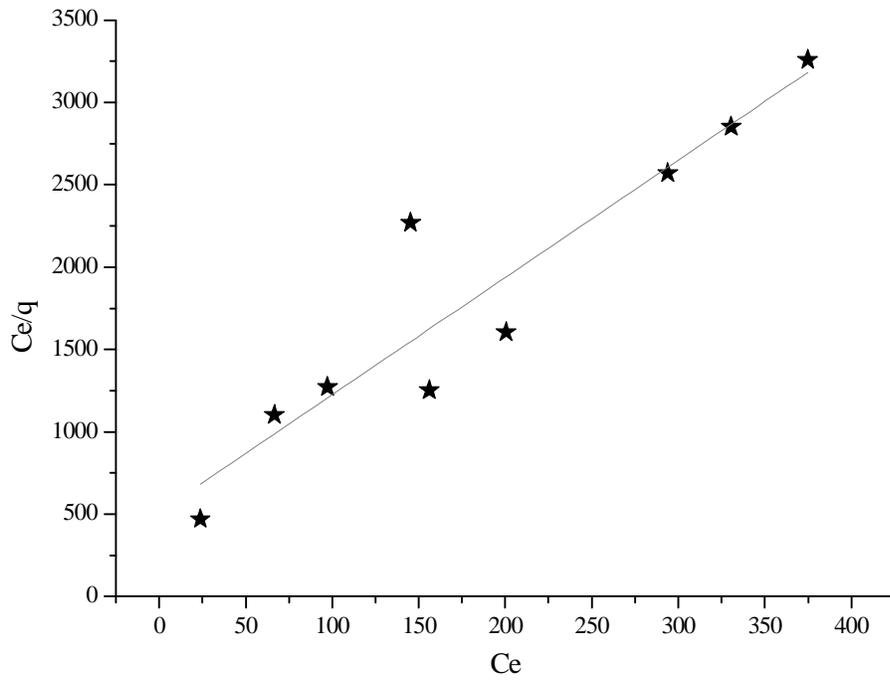


Figura 5.39. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Ni^{2+} na Zeólita 3.

5.3.4.7. Isotermas de adsorção do Pb(II)

As isotermas de adsorção do Pb^{2+} encontram-se representadas na figura 5.40.

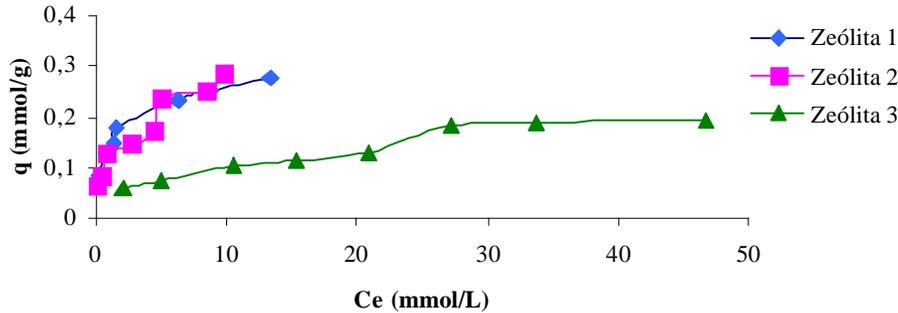


Figura 5.40. Isotermas de adsorção do Pb^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3.

As três zeólitas apresentaram boa afinidade pelo Pb^{2+} , devido principalmente aos seus baixos valores de raio iônico e energia de hidratação. Os parâmetros referentes à aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Pb^{2+} encontram-se na tabela 5.14. Os resultados de adsorção sugerem que a ordem de seletividade do Pb^{2+} nas zeólitas é: zeólita 2 \cong zeólita 1 > zeólita 3.

Os coeficientes de correlação das retas (R^2) mostraram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Freundlich para as 3 amostras. Apesar do valor maior de R^2 na zeólita 1, o alto valor do desvio padrão do Q° sugere que o modelo de Freundlich se enquadra melhor aos resultados.

Tabela 5.14. Parâmetros das isotermas de adsorção do Pb^{2+} para as amostras de zeólitas naturais.

Parâmetros	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Modelo de Langmuir			
Q° (mmol g^{-1})	$0,285 \pm 0,032$	$0,241 \pm 0,026$	$0,301 \pm 0,113$
b (L g^{-1})	$1,16 \pm 0,032$	$0,083 \pm 0,003$	$0,631 \pm 0,305$
R^2	0,9925	0,9321	0,9243
R_L	0,03	0,32	0,06
Modelo de Freundlich			
K_F (gL^{-1})	$0,140 \pm 0,002$	$0,040 \pm 0,001$	$0,128 \pm 0,003$
n	$3,42 \pm 0,199$	$2,45 \pm 0,220$	$2,924 \pm 0,284$
R^2	0,9802	0,9541	0,9469

As curvas que representam as linearizações das isotermas de adsorção para o Pb^{2+} estão representadas nas figuras 5.41, 5.42, 5.43.

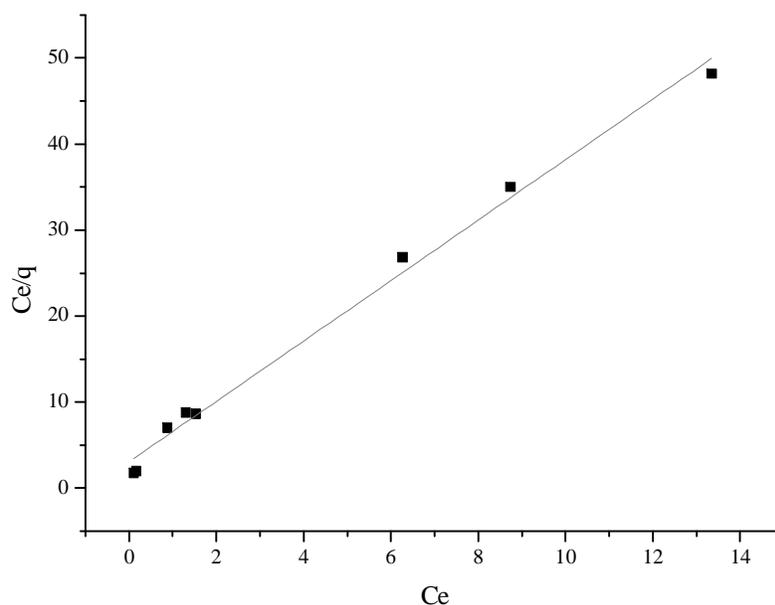


Figura 5.41. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Pb^{2+} na Zeólita 1.

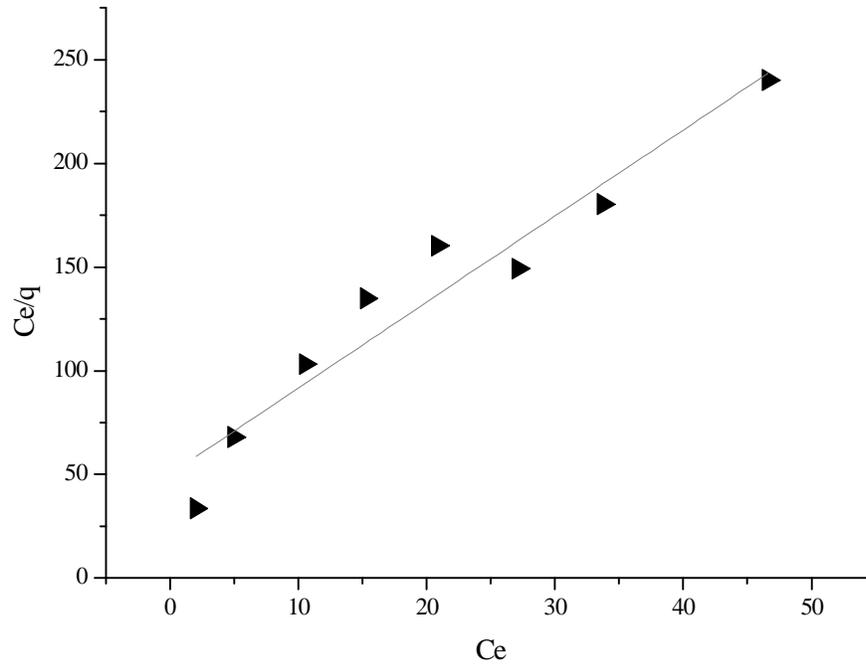


Figura 5.42. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Pb^{2+} na Zeólita 2.

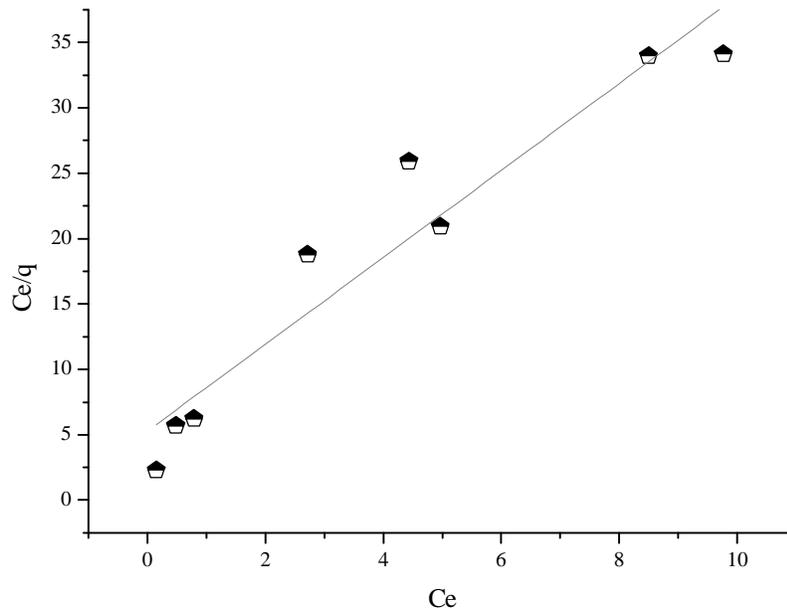


Figura 5.43. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Pb^{2+} na Zeólita 3.

5.3.4.8. Isotermas de adsorção do Zn(II)

As isotermas de adsorção do Zn^{2+} encontram-se representadas na figura 5.44.

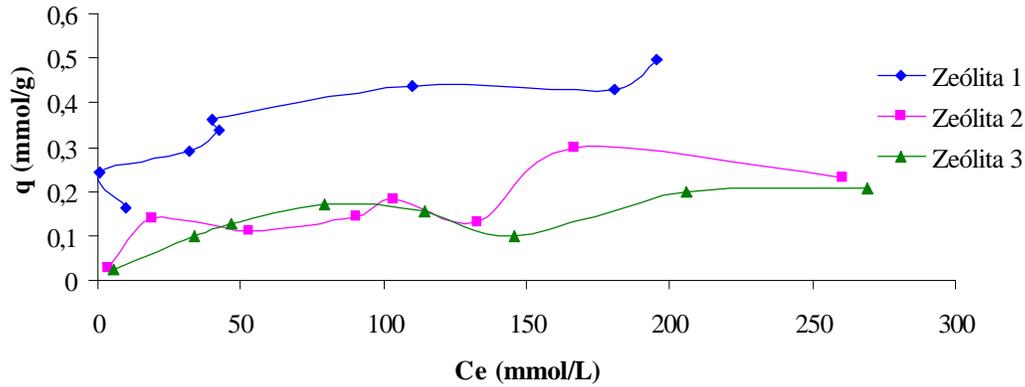


Figura 5.44. Isotermas de adsorção do Zn^{2+} para as Zeólitas 1, 2 e 3.

Na tabela 5.15 encontram-se os parâmetros referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para os ensaios de adsorção do Zn^{2+} .

Tabela 5.15. Parâmetros das isotermas de adsorção do Zn^{2+} para as amostras de zeólitas naturais.

Parâmetros	Zeólita 1	Zeólita 2	Zeólita 3
Modelo de Langmuir			
Q° (mmol g ⁻¹)	0,497 ± 0,027	0,265 ± 0,059	0,221 ± 0,019
b (L g ⁻¹)	0,065 ± 0,027	0,020 ± 0,001	0,019 ± 0,002
R ²	0,9824	0,7699	0,7435
R _L	0,17	0,76	0,77
Modelo de Freundlich			
K _F (L g ⁻¹)	0,201 ± 0,005	0,021 ± 0,001	0,013 ± 0,002
n	7,14 ± 2,666	2,22 ± 0,455	1,96 ± 0,447
R ²	0,5469	0,8003	0,8056

Os dados apresentados na figura 5.42 juntamente com os valores de Q° calculados sugerem que a adsorção de Zn^{2+} das soluções foi mais eficiente na zeólita 1 ($Q^\circ = 0,497 \pm 0,027$), seguida da zeólita 2 ($Q^\circ = 0,265 \pm 0,059$) e zeólita 3 ($Q^\circ = 0,221 \pm 0,019$).

Os coeficientes de correlação das retas (R^2) mostraram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir para a zeólita 1, já as zeólitas 2 e 3 ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich. O coeficiente R_L indicou uma adsorção favorável para as 3 amostras.

As linearizações das isotermas de adsorção do Zn^{2+} encontram-se representadas nas figuras 5.45, 5.46 e 5.47.

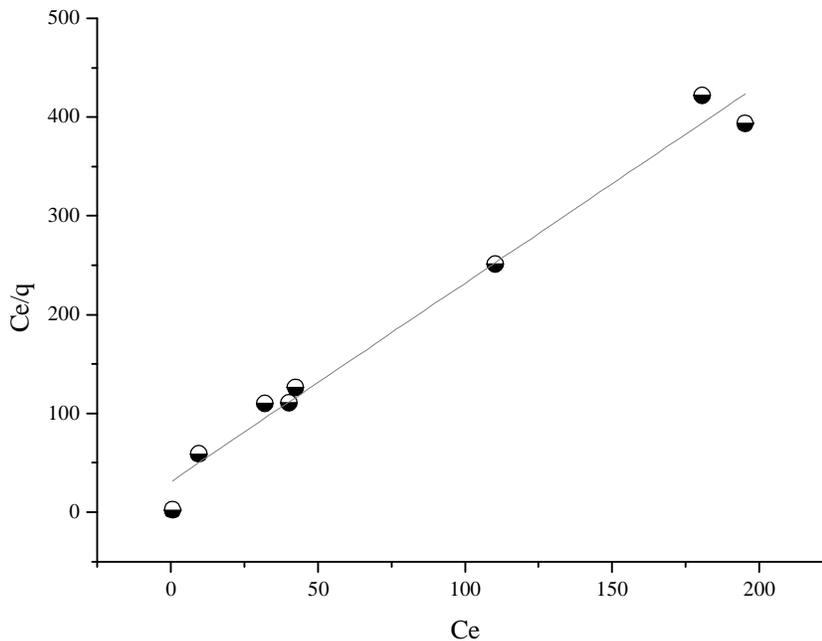


Figura 5.45. Linearização, segundo o modelo de Langmuir, para a adsorção do Zn^{2+} na Zeólita 1.

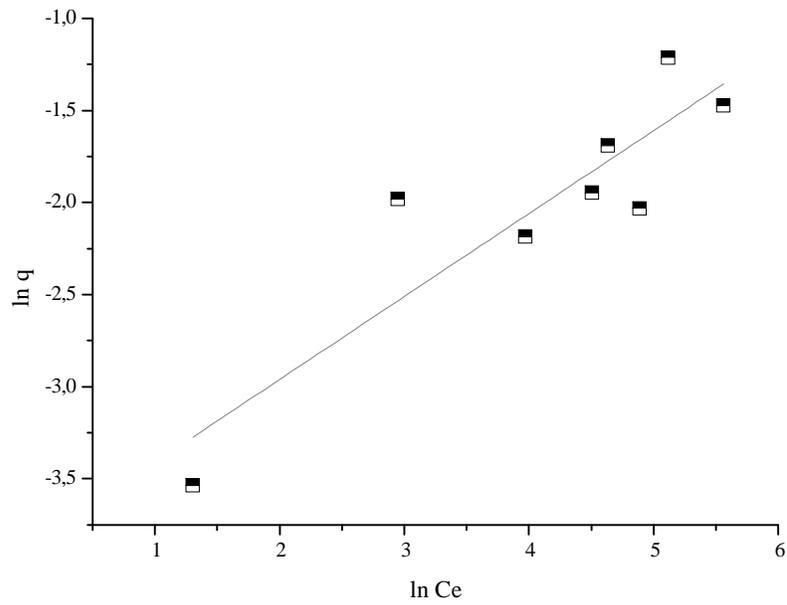


Figura 5.46. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Zn^{2+} na Zeólita 2.

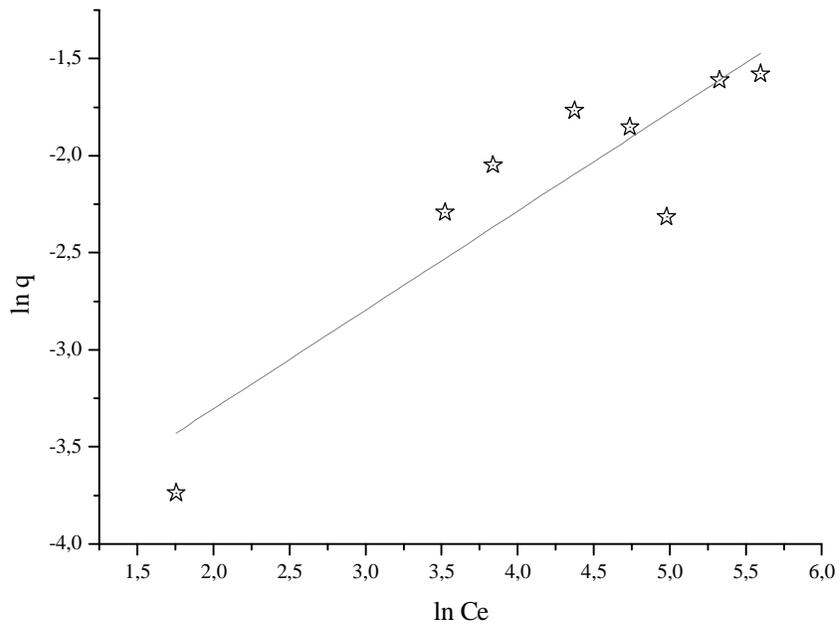


Figura 5.47. Linearização, segundo o modelo de Freundlich, para a adsorção do Zn^{2+} na Zeólita 3.

5.3.5. Adsorção de Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), K(I), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) nos dispositivos LTCC

Foram feitos testes de adsorção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} nos dispositivos LTCC contendo as Zeólitas 2 e 3. Foram avaliadas a influência do tempo e da concentração dos analitos na capacidade de adsorção.

Os resultados da influência do tempo na capacidade de adsorção dos dispositivos contendo as Zeólitas 2 e 3 encontram-se representados nas figuras 5.48 e 5.49. Foi estabelecido um tempo total de análise de 1 h, sendo feitas coletas de alíquotas a cada 5 min. Esse tempo foi escolhido supondo que a passagem do fluxo da solução contendo os analito pelo dispositivo proporcionaria um tempo de equilíbrio menor do que o estabelecido nos experimentos apresentados na seção 5.3.2.

Os resultados obtidos para a Zeólita 2 demonstraram que próximo a 50 min a adsorção dos analitos tende a se estabilizar, porém não é possível dizer que se estabeleceu o equilíbrio de adsorção. Os resultados referentes aos dispositivos contendo a Zeólita 3 demonstraram que no intervalo de 1 h não houve alterações significativas para as concentrações adsorvidas do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Somente para o Cr^{3+} foi notada, próximo de 40 min, uma inflexão, que indicaria aumento de adsorção desse analito.

Devido a limitação do número de dispositivos disponíveis para a realização dos demais experimentos e aos resultados inconclusivos do estudo da influência do tempo na adsorção dos dispositivos LTCC, optou-se por trabalhar com um tempo de adsorção maior. Foi estabelecido para os experimentos que avaliariam a influência da concentração na adsorção o período de 2 h de passagem das soluções pelos dispositivos.

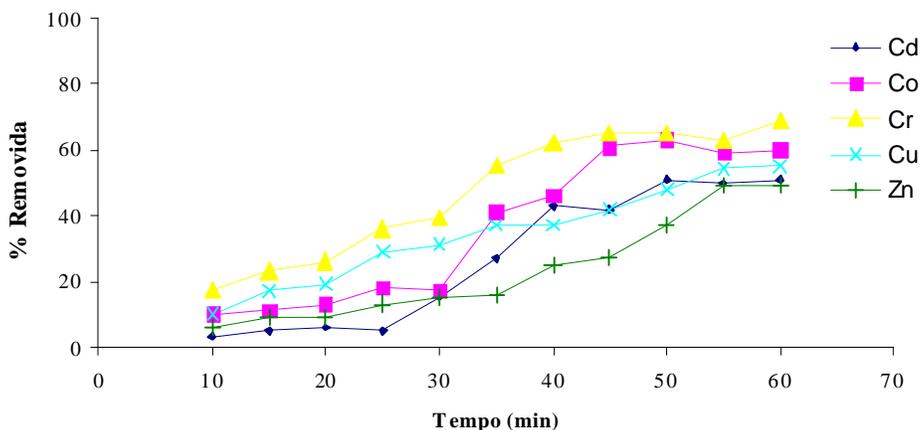


Figura 5.48. Influência do tempo na capacidade de adsorção da Zeólita 2 integrada ao dispositivo LTCC.

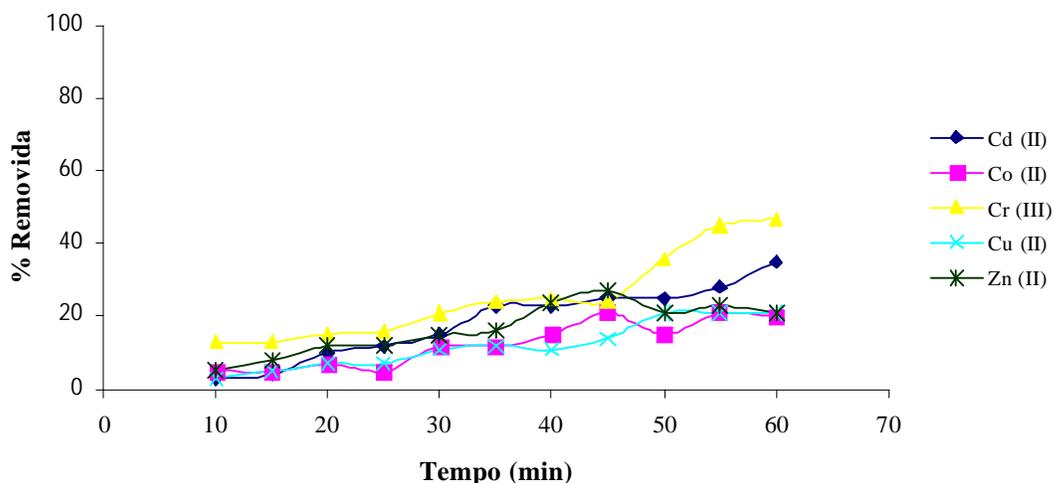


Figura 5.49. Influência do tempo na capacidade de adsorção da Zeólita 3 integrada ao dispositivo LTCC.

Assim como nos experimentos anteriores, o aumento da concentração dos analitos em solução influenciou na capacidade de adsorção das Zeólitas 2 e 3 integradas nos dispositivos LTCC.

Os melhores resultados de adsorção para todos os analitos foram observados no dispositivo LTCC com a Zeólita 2 integrada. Os resultados da

capacidade de adsorção do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em função das concentrações crescentes das soluções encontram-se nas figuras 5.50 e 5.51.

Comparando os resultados obtidos com os resultados nas seções 5.3.3.2 e 5.3.3.3, pode-se concluir que é viável a aplicação de zeólitas naturais em colunas para a remoção dos analitos estudados no presente trabalho. A dificuldade, no entanto, é inerente ao longo tempo necessário para que se estabeleça o equilíbrio de adsorção.

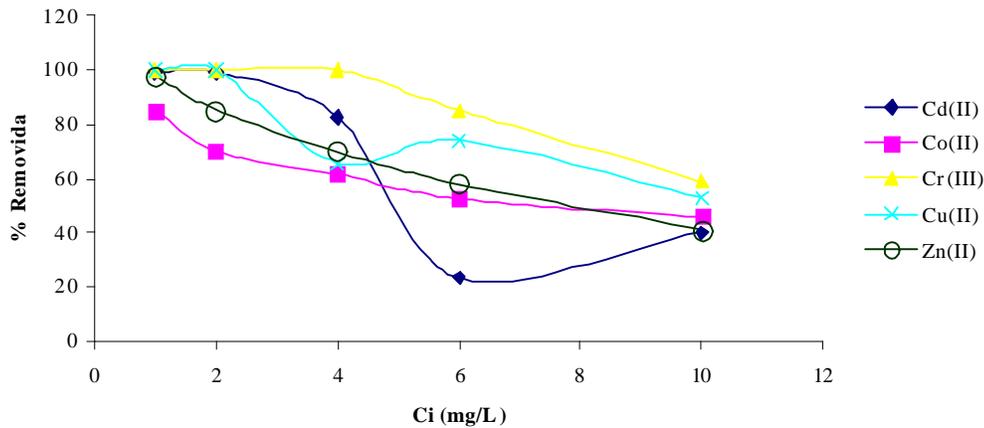


Figura 5.50. Influência da concentração na capacidade de adsorção da Zeólita 2 integrada ao dispositivo LTCC.

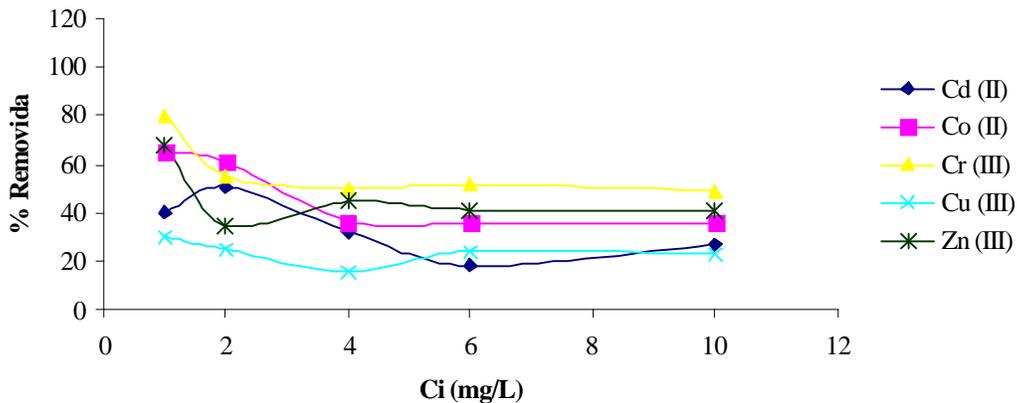


Figura 5.51. Influência da concentração na capacidade de adsorção da Zeólita 3 integrada ao dispositivo LTCC.

5.3.6. Estudos de dessorção

Os resultados referentes à capacidade de dessorção, dos analitos retidos pelas zeólitas naturais, empregando as soluções de NaCl 1 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹ encontram-se na figura 5.52.

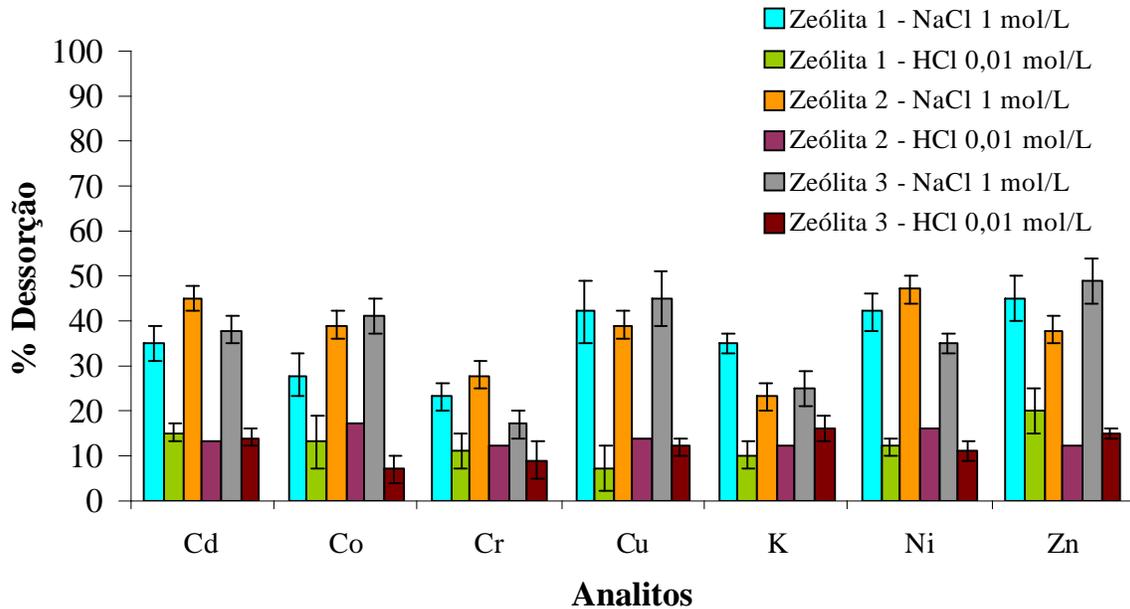


Figura 5.52. Estudo da capacidade de dessorção das amostras de Zeólitas naturais.

Os melhores resultados de dessorção foram obtidos com a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Em contato com a solução de NaCl 1 mol L⁻¹ as amostras de zeólitas liberaram para a solução cerca de 40% das concentrações dos analitos que se encontravam adsorvidos em sua estrutura. Já a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ conseguiu disponibilizar de volta para solução aproximadamente 15 % da concentração adsorvida pelas amostras de zeólitas naturais.

O melhor desempenho da solução de NaCl em relação ao HCl pode estar relacionado com a afinidade das zeólitas pelo Na⁺ e ainda pela diferença de concentração das 2 soluções, já que optou-se por trabalhar com uma solução diluída de HCl para não prejudicar a estrutura cristalina das zeólitas.

5.3.7. Pré-concentração de íons fosfato nos dispositivos LTCC com zeólita natural integrada

Uma vez construídos os dispositivos LTCC com zeólita natural integrada em seu interior, foram executados testes para avaliação de sua aplicabilidade. Optou-se por trabalhar com a pré-concentração de um ânion, em adição aos trabalhos com os cátions. Um dos fatores que levou a escolha do fosfato foi que a Zeólita 2 é comercializada para tratamento de aquários, porém não havia nenhum trabalho científico comprovando sua eficácia. Além disso, a existência de trabalhos na literatura comprovando a aplicabilidade da pré-concentração desse ânion em outras zeólitas naturais reforçou a escolha (CHEN et al., 2006).

Na figura 5.53 é apresentada a capacidade de pré-concentração de íons fosfato nos módulos cerâmicos contendo a Zeólita 2. A capacidade de pré-concentração foi de até 63 vezes para uma concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, tendendo à saturação para concentrações superiores. A faixa de volume de solução estudada foi de 1,5 mL – 3 mL. Foi observado que as melhores imobilizações aconteceram com o fluxo de 1 mL min^{-1} e um volume total de 1,5 mL passando pelo dispositivo.

A composição e o volume da solução de limpeza também foram otimizados. Os eluentes estudados foram H_2O e $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram similares, assim optou-se por trabalhar com água, evitando assim a geração de resíduos mais complexos.

Um fluxo lento de uma solução $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi necessário para garantir a total remoção de todo o fosfato remanescente na estrutura zeolítica e conseqüentemente garantir a reutilização do dispositivo. Assim, foi estabelecido um tempo de limpeza de 20 min com um fluxo de $0,50 \text{ mL min}^{-1}$.

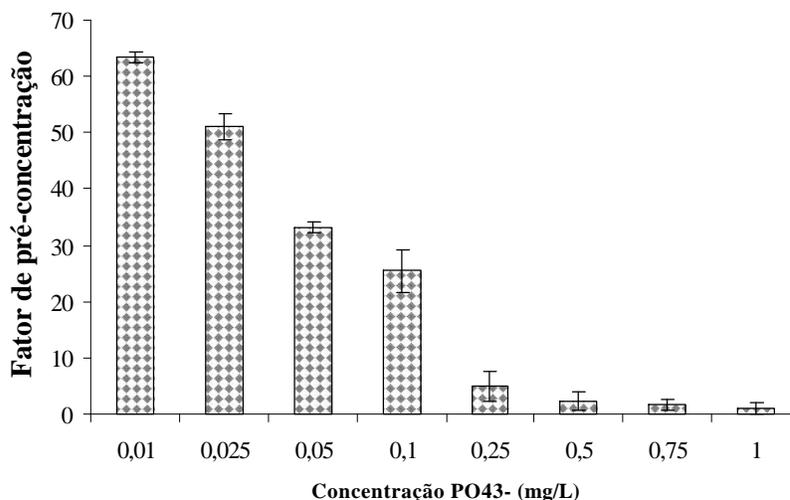


Figura 5.53. Fator de pré-concentração de PO_4^{3-} em função das concentrações padrão injetadas nos dispositivos LTCC.

De acordo com o que já foi discutido no capítulo 3 deste trabalho, é sabido que o processo de troca iônica nas zeólitas está relacionado com a presença de cargas negativas na estrutura do mineral geradas pela presença do Al^{3+} . Assim a retenção do PO_4^{3-} por troca iônica com a estrutura da zeólita seria inviável. Desta forma, a imobilização do fosfato foi atribuída à sua precipitação com o Ca^{2+} , elemento trocável constituinte da zeólita, dentro dos canais e cavidades do mineral.

A influência de outros ânions presentes em águas naturais na pré-concentração do PO_4^{3-} também foi avaliada. Foram preparadas soluções em meio de PO_4^{3-} $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ contendo os ânions SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- . Foi avaliado o efeito de cada ânion individualmente e ainda uma solução contendo todos simultaneamente. Os resultados encontram-se nas figuras 5.54, 5.55, 5.56, 5.57 e 5.58.

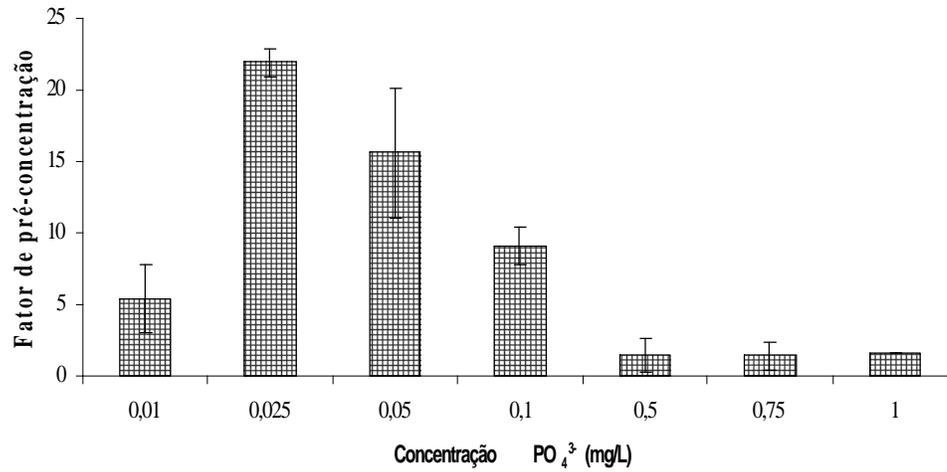


Figura 5.54. Fator de pré-concentração de fosfato para as diferentes concentrações padrão em meio de uma solução de interferentes (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^-).

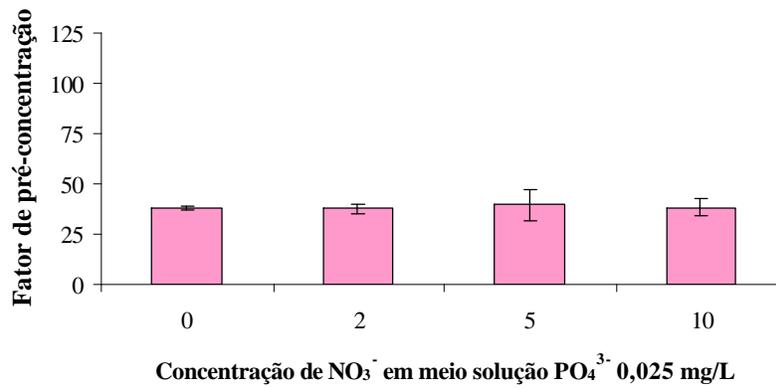


Figura 5.55. Influência do NO_3^- na capacidade de pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC.

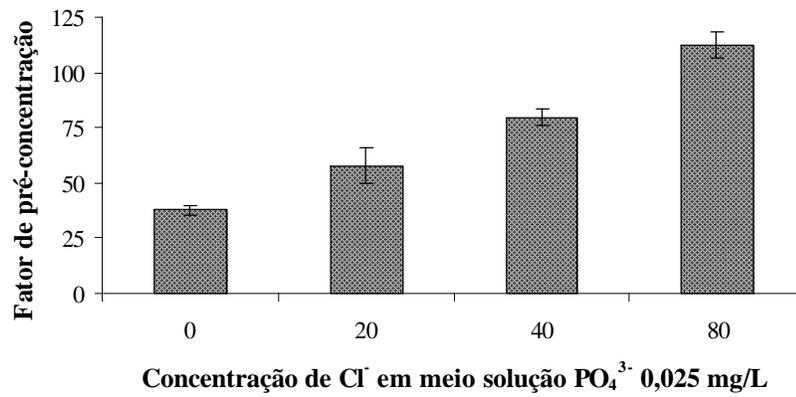


Figura 5.56. Influência do Cl⁻ na capacidade de pré-concentração de PO₄³⁻ nos dispositivos LTCC.

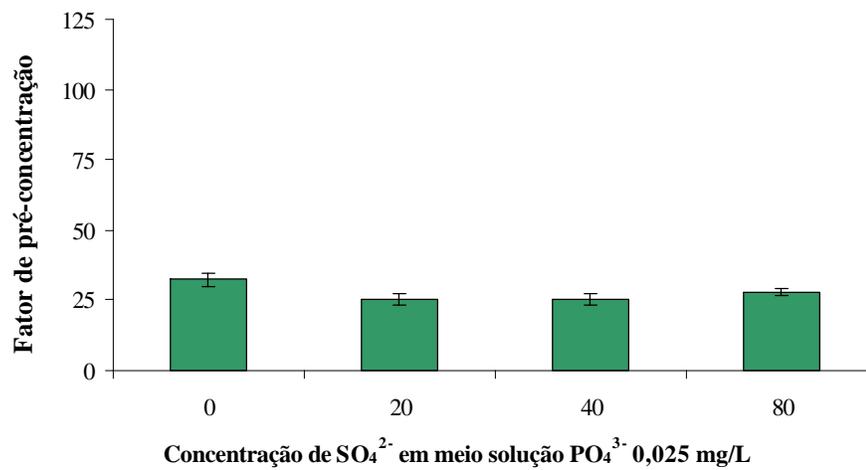


Figura 5.57. Influência do SO₄²⁻ na capacidade de pré-concentração de PO₄³⁻ nos dispositivos LTCC.

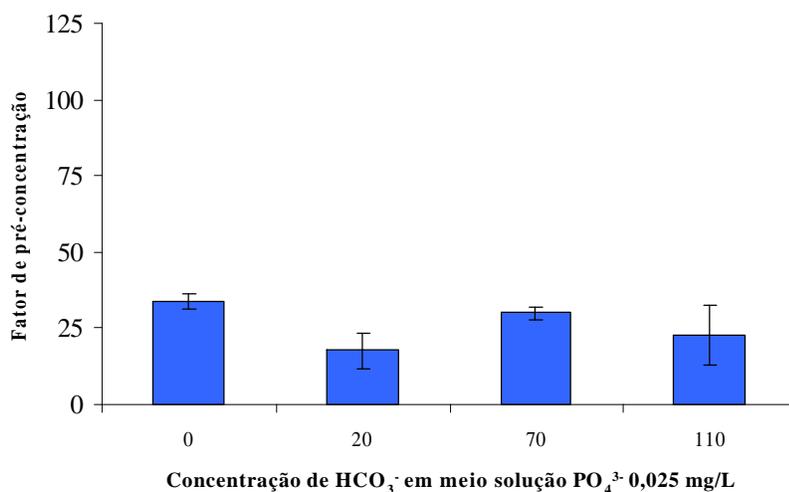


Figura 5.58. Influência do HCO_3^{2-} na capacidade de pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC.

Os resultados demonstram que a pré-concentração de PO_4^{3-} nos dispositivos LTCC é afetada pela presença dos ânions SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e HCO_3^- , devido possivelmente à competição pelos espaços nos canais zeolíticos.

Os estudos com o Cl^- demonstraram sua interferência positiva na capacidade de pré-concentração do PO_4^{3-} . A medida que se aumentou a concentração do Cl^- também aumentou a capacidade de pré-concentração do PO_4^{3-} . Uma hipótese seria que o Na^+ , contra íon da solução de Cl^- , teria disponibilizado cátions Ca^{2+} da estrutura zeolítica, que por sua vez teria precipitado com o fosfato na forma de fosfato de cálcio.

Capítulo 6

Zeólitas naturais em um experimento de adubação com a vinhaça

6.1. Revisão bibliográfica

6.1.1. O uso agrônômico de resíduos

O uso do descarte doméstico e industrial na agricultura é interessante sob o ponto de vista econômico e ambiental. Existe uma tendência mundial de destinar os resíduos com grande conteúdo orgânico para o condicionamento do solo agrícola como fertilizantes, devido ao conteúdo de nutrientes e elevado teor de matéria orgânica.

A disposição de um resíduo na agricultura exige uma série de considerações em relação ao seu uso no solo. Com relação ao resíduo deve ser estudada sua composição química, características físicas, aspectos sanitários e volume gerado. Já com relação ao solo, fatores inerentes a sua composição química e física, proximidade de áreas de proteção ambiental e mananciais são os aspectos limitantes (DA GLÓRIA, 1992).

Dentro desta classe de resíduos cabe destacar os gerados pela indústria sucroalcooleira tais como: torta de filtro, fuligem e vinhaça, que são reciclados nas áreas agrícolas da própria usina.

6.1.2. Vinhaça

A utilização de álcool como combustível alternativo, em substituição a gasolina e outros derivados do petróleo, a partir da cana-de-açúcar, acarretou um aumento na produção de certos resíduos, tais como o bagaço, a torta de filtro e principalmente a “vinhaça” ou “vinhoto” (DE PAULA et al., 1992).

A vinhaça é gerada no processo de mosto fermentado para recuperação do etanol. Para cada litro de álcool produzido nas usinas, são gerados de 10 a 18 litros de vinhaça, sendo que a maior parte deste efluente é normalmente disponibilizado no solo após um período de estabilização ou diretamente, a temperaturas de aproximadamente 80°C (LEAL et al., 1982). Problemas

relacionados à salinização do solo, especialmente em função dos altos teores de potássio presentes na vinhaça e infiltrações que podem atingir o lençol freático foram reportados (BRITO et al., 2005).

A composição da vinhaça está diretamente ligada a fatores como: composição química do solo, matéria prima empregada no processo de produção e do método de fermentação escolhido (GLÓRIA et al., 1983). De modo geral, pode-se dizer que as amostras de vinhaça possuem alto conteúdo de matéria orgânica e nutriente, especialmente potássio. As usinas utilizam-na no processo de fertirrigação nos seus canaviais, em substituição total ou parcial à adubação mineral. Por isso, ela passou a ser considerada um subproduto do processo de destilação (AZANIA et al., 2004).

Em meados da década de setenta, a vinhaça era evacuada em rios e canais abertos, o que provocava um alto índice de mortalidade de peixes e um comprometimento significativo de flora e fauna das regiões próximas às usinas. Com o início da sistemática de controle da poluição pela CETESB, algumas medidas transitórias foram adotadas e a vinhaça passou a ser armazenada em lagoas de normalização. Logo surgiram, porém, as áreas de sacrifício, que acabaram comprometendo a qualidade da terra e das águas subterrâneas e foi necessário realizar um maior aprimoramento da questão (BIANCHI, 2008).

As legislações ambientais Federal, Estadual e Municipal, proíbem o descarte deste efluente diretamente nos cursos dos rios, lagos, oceanos e até mesmo em solos de forma aleatória, sem os devidos cuidados quanto ao previsto nas legislações, tais como o tratamento físico-químico e a normalização do produto para perfeita adequação à capacidade de absorção de solos e os cuidados com a contaminação de cursos de água e mananciais de águas em subterrâneos (RAMALHO et al., 2001).

A adição da vinhaça, pode causar o aumento do pH, melhorar a disponibilização de nutrientes e a estrutura física do solo, aumentar sua CTC, o poder de retenção de cátions e a população microbiana. Por outro lado, quando não

há um controle do uso da vinhaça, processos como a lixiviação pode contribuir para a poluição de águas subterrâneas e superficiais e conseqüentemente para a eutrofização de rios e lagos (BIANCHI, 2008).

A cidade de São Carlos está localizada nas imediações das grandes produções de cana-de-açúcar e a usinas de açúcar e álcool. Nessa região, ao contrário do observado em outras regiões do país, a tendência encontrada é a intensificação do uso de fertilizantes em virtude dos altos preços das terras e da necessidade de aumento de produtividade. Além disso, grande parte de resíduos são adicionados ao solo como fertilizantes e mesmo como forma de disponibilização. Essas atividades podem causar impactos ambientais negativos, com degradação dos recursos naturais, contaminação por produtos químicos, acúmulo de dejetos etc.

A CETESB P4.231 (2005) estabelece normas e procedimentos para a aplicação da vinhaça em solo agrícola. A área que recebe aplicação de vinhaça deve ser afastada no mínimo em 50 m de áreas de preservação ambiental e de mananciais. Essa resolução estabelece ainda normas quanto à dosagem para fins de fertilização utilizando a vinhaça (equação 6.1).

$$m^3(\text{vinhaça} / \text{ha}) = \frac{[(0,05 \times \text{CTC} - k_s) \times 3744 + 185]}{k_{vi}} \quad (\text{equação 6.1})$$

Onde: 0,05 = 5 % da CTC; CTC = capacidade de troca catiônica do solo ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); k_s = concentração de K^+ no solo ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 3744 = constante de conversão dos resultados para kg de K^+ ; 185 = kg de K_2O extraído pela cultura da cana-de-açúcar por ha e por corte; k_{vi} = concentração de K^+ na vinhaça (kg m^{-3}).

6.1.3. Zeólitas naturais no controle de nutrientes na agricultura

Zeólitas naturais vem frequentemente sendo empregadas na remoção de metais tóxicos de solos. LI et al. (2009) estudaram a aplicação de zeólitas naturais na remediação de solos contaminados com Pb, os resultados demonstraram que a adição de zeólita contribuiu para o aumento do pH e da CTC do solo e diminuiu a quantidade de Pb disponível para as plantas.

O lodo de esgoto, rico em matéria orgânica e nutriente é o alvo de inúmeros estudos para fins agrícolas. Porém, a presença de metais tóxicos constitui uma das principais limitações para sua utilização nos solos. KOSOBUCKI et al. (2008) estudaram a normalização deste efluente empregando clinoptilolitas naturais. Os resultados demonstraram a viabilidade da aplicação da zeólita para imobilização de metais como Pb, Cr, Ni e Cd.

As zeólitas, no entanto, podem ser aplicadas para outras finalidades na agricultura, como por exemplo, na melhoria da eficiência do uso de nutrientes através do aumento da disponibilidade de fósforo da rocha fosfática e redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis, especialmente o K^+ (FALCÃO et al., 2004).

Outra possibilidade para o emprego de zeólitas naturais é sua utilização como fertilizante de liberação lenta e minimização da volatilização de NH_4^+ nos solos (SHETA et al., 2003). BERNARDI et al. (2008) avaliaram o efeito da mistura da zeólita estilbita a uréia na adubação do milho para silagem. Os resultados obtidos demonstraram a que produção obtida com a zeólita foi entre 12% e 27% maiores do que sem adição de zeólita.

Segundo POLAT et al. (2004) as zeólitas naturais, quando adicionadas ao adubo, podem ajudar a reter os nutrientes e, conseqüentemente, na melhoria da qualidade do solo a longo prazo, aumentando a sua capacidade de absorção. Dentre os nutrientes cabe destacar a alta afinidade pelo nitrogênio e pelo potássio. O trabalho desenvolvido por TORRI (1978), onde doses de 4-8 ton/ha de zeólita forma aplicadas no solo, resultou num aumento entre 13 – 38% na produção de maçã.

Nesta etapa do trabalho, foram realizadas atividades em casa de vegetação referentes ao acompanhamento do comportamento de 2 tipos de solo frente à adição de vinhaça e a adição de vinhaça mais zeólitas naturais. O que se pretende é conciliar o papel de absorvedor iônico com o de fertilizante natural da zeólita, minimizando os problemas ambientais e melhorando o aproveitamento dos nutrientes oriundos da vinhaça.

6.2. Material e métodos

6.2.1. Reagentes e soluções

Toda vidraria utilizada foi lavada e em seguida recebeu tratamento para desmineralização, que consiste em imersão por um período de 12 h em banho de ácido nítrico 10% (v/v). As soluções utilizadas foram preparadas empregando-se reagentes de pureza analítica e água purificada obtida em sistema Mili-Q (Milipore, Redford, EUA).

6.2.2. Amostras

A amostra de vinhaça utilizada neste experimento foi procedente da Usina da Serra, localizada no município de Ibaté - SP.

Foram utilizadas amostras de solos, coletados na sede da Embrapa Pecuária Sudeste, com e sem adição de vinhaça.

No experimento em casa de vegetação foram utilizadas as zeólitas 1 e 3.

6.2.3. Instrumentação

A moagem das amostras de alfafa foi realizada em um moinho de facas modelo MA-048 (Marconi, Brasil).

Os procedimentos de digestão das amostras de alfafa foram realizados em um bloco digestor modelo TE 40725 com aquecimento controlado (Tecnal, Brasil).

Para a determinação elementar dos analitos constituintes das amostras de zeólitas e dos cátions trocáveis foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão radial (Vista-RA, Varian, Austrália).

As destilações para a determinação do nitrogênio total (método Kjeldahl) foram realizadas em um destilador modelo MA-036 (Marconi, Brasil).

6.2.4. Procedimento experimental

6.2.4.1. Caracterização química das amostras de solo

Dois tipos de solo com texturas distintas, classificados como Latossolo Vermelho Amarelo distrófico - (LVAd) (argiloso) e Neossolo Quartzarênico - (RQ) (arenoso) foram empregados neste experimento. A caracterização das amostras de solo foi feita por meio de análises químicas e físicas no Laboratório de Solos da Embrapa Pecuária Sudeste (tabela 6.1).

Tabela 6.1. Características químicas e físicas dos solos utilizados no experimento de fertirrigação.

	Arglioso	Arenoso
pH H₂O	6,1	4,8
pH CaCl₂	5,3	3,8
Matéria Orgânica (g dm⁻³)	55,0	28
P_{resina} (mg dm⁻³)	15,0	6,0
K (mmolc dm⁻³)	1,8	0,7
Ca (mmolc dm⁻³)	61,0	4,0
Mg (mmolc dm⁻³)	20,0	2,0
H + Al (mmolc dm⁻³)	45,0	80,0
Al (mmolc dm⁻³)	0	19,0
CTC (mmolc dm⁻³)	130,0	87,0
S (mmolc dm⁻³)	84,0	7,0
B (mg dm⁻³)	0,92	0,42
Cu (mg dm⁻³)	4,7	1,8
Fe (mg dm⁻³)	43,0	120
Mn (mg dm⁻³)	70,7	4,1
Zn (mg dm⁻³)	2,5	0,7
Silte (g Kg⁻¹)	144	27
Argila (g Kg⁻¹)	377	166
Areia (g Kg⁻¹)	479	807

Após a avaliação dos resultados foram feitas a aplicação de calcário dolomítico com a finalidade de elevar a saturação por bases do solo a 80% e a adubação básica segundo MALAVOLTA (1980) (tabela 6.2).

Tabela 6.2. Adubação corretiva segundo Malavolta (1980).

Nutriente	Massa
B (ácido bórico p.a.)	0,5 mg Kg ⁻¹
Co (sulfato de cobalto p.a.)	0,01 mg kg ⁻¹
Cu (sulfato de cobre p.a.)	1,5 mg kg ⁻¹
Fe (sulfato de ferro p.a.)	2,5 mg kg ⁻¹
Mo (molibdato de amônio p.a.)	0,1 mg kg ⁻¹
Mn (sulfato de manganês p.a.)	2,5 mg kg ⁻¹
P (MAP – 48% de P ₂ O ₅ e 16% e N)	100 mg dm ³
Zn (sulfato de zinco p.a.)	5 mg kg ⁻¹

6.2.4.2. Caracterização da amostra de vinhaça

A vinhaça empregada neste trabalho foi anteriormente caracterizada por BIANCHI (2008) e os resultados encontram-se na tabela 6.3.

Tabela 6.3. Caracterização química da vinhaça (BIANCHI, 2008).

Analito	Concentração (mg L⁻¹)
Al	70,63
Ba	0,670
Ca	1393
Cu	0,590
Fe	60,22
K	5158
Mg	650,5
Mn	7,810
Na	1,600
P	118,2
Pb	0,440
S	1272
Si	45,03
Sr	4,440
V	0,120
Zn	1,270
N total	126,8
Nitrato	94,90
Amônio	27,78
pH	3,500
Matéria orgânica (%)	4,40

6.2.4.3. Experimento em casa de vegetação

O experimento foi realizado na sede da Embrapa Pecuária Sudeste (São Carlos - SP) em casa de vegetação. Os solos foram acomodados em vasos de cerâmica com capacidade para 5 kg, representando a camada do solo de 0 – 20 cm de profundidade.

Foram adicionados aos vasos, exceto aos solos testemunhas, 3 doses diferentes de 2 tipos de zeólita natural. As zeólitas empregadas neste estudo foram a 1 e a 3.

A massa de zeólita a ser empregada em cada vaso foi escolhida de acordo com o experimento de POLAT et al. (2004), que recomenda para este tipo de zeólita em culturas de 4 – 8 ton ha⁻¹. Devido a diferença entre o valores de CTC das 2 amostras de zeólitas, zeólita 1 = 1,404 meq g⁻¹ e zeólita 3 = 0,896 meq g⁻¹, optou-se por trabalhar com o dobro de massa de zeólita nos vasos que receberam a zeólita 3. Foram adicionadas 3 doses diferentes de zeólita e o experimento foi feito em triplicata (tabela 6.4).

Tabela 6.4. Doses de zeólitas adicionadas nos vasos.

	Zeólita 1	Zeólita 3
	1	2
Massa por vaso	2	4
(g)	4	8

A seguir foram adicionados aos vasos, exceto aos correspondentes às testemunhas, uma dose de 150 m³ ha⁻¹ de vinhaça. Em outros foram adicionados 150 mg Kg⁻¹ de KCl.

Após 30 dias de incubação do solo, foi realizado o plantio. A espécie escolhida para o ensaio foi a forrageira perene *Medicago sativa*, popularmente

conhecida como alfafa. A alfafa é uma planta rica em proteínas, vitaminas, cálcio e fósforo, no entanto, apresenta deficiência em potássio. A falta do potássio na adubação prejudica seu crescimento e com isso sua produção (MOREIRA et al., 2007). Devido à alta concentração de potássio na composição química da vinhaça, optou-se por comparar neste experimento a adubação empregando este efluente com a adubação convencional com o cloreto de potássio.

As plantas foram regadas diariamente com volume de água suficiente para a manutenção da capacidade de campo de cada vaso. Quando as plantas apresentaram o primeiro florescimento, foi feito o corte do experimento.

As amostras de alfafa foram secas em estufa a uma temperatura média de 60 °C e pesadas para a determinação da matéria seca. Posteriormente foram moídas em moinho de facas para a determinação elementar dos analitos e a análise de N total.

Foi realizada ainda uma coleta dos solos após o tratamento para avaliar possíveis alterações em suas características químicas.

6.2.4.4. Digestão das amostras de alfafa

Em um tudo de digestão pesou-se 250 mg de amostra de alfafa previamente seca e moída. Adicionou-se 5 mL da mistura $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (2:4 v/v), para garantir a pré-decomposição da amostra a mistura ficou em repouso por aproximadamente 12 horas. Colocou-se os tubos no bloco digestor e aqueceu-se gradativamente até 210°C até a completa decomposição do material vegetal. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para tubos falcon e o volume foi aferido para 25 mL com água desionizada. Os extratos foram lidos por ICP OES para determinação elementar dos analitos presentes nas amostras, os parâmetros operacionais do instrumento encontra-se na tabela 3.3 do capítulo 3 e na tabela 6.5 encontram-se os analitos determinados nesse experimento e seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 6.5. Analitos constituintes das amostras de alfafa e seus respectivos comprimentos de onda selecionados na determinação por ICP OES.

Ca (II) 393,366; Co Cu (I) 327,395; Fe (II) 259,940; K (I) 769,897; Mg (II) 280,270; Na (I) 589,592; P (I) 213,618; S (I) 180,669; Zn (I) 213,860

* (I) e (II) linhas de emissão atômica e iônica, respectivamente.

6.2.4.5. Determinação de N total (método Kjeldahl)

O método Kjeldahl fundamenta-se na decomposição da matéria orgânica dos alimentos pelo ácido sulfúrico, em presença de sulfato de cobre como catalisador, a aproximadamente 400°C. O nitrogênio presente na solução ácida resultante é determinado por destilação por arraste a vapor, seguida de titulação com ácido diluído (AOAC, 1990). Para a decomposição da matéria orgânica, 100 mg da amostra seca de alfafa foi transferida para um tubo de digestão de 250 mL, sendo a seguir adicionados 400 mg de mistura catalítica e 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado. O material foi decomposto em bloco digestor até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento, a solução de sulfato de amônio resultante foi transferida para o sistema de destilação por arraste a vapor e, na presença de uma solução concentrada de hidróxido de sódio, liberou-se a amônia, que foi coletada em solução de ácido bórico (10 mL) e titulada com solução padronizada de H₂SO₄ 0,505 mol L⁻¹.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Efeito dos tratamentos nas características químicas do solo

A influência dos 2 tipos de adubação, com a vinhaça e o KCl, nas características químicas do solo foram estudadas nesta etapa do trabalho. Foi observada a alteração de algumas características dos solos, como pH, MO, CTC, após a adubação.

Os solos arenosos e argilosos que receberam adubação com vinhaça apresentaram diminuição de sua acidez total ($H + Al$) e da concentração de Al . Por outro lado, foi observado um aumento no valor do pH, da CTC e das concentrações de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . No solo arenoso ainda foi observada uma redução na concentração do Al , o mesmo efeito foi observado por BIANCHI (2008) em solo tratado com vinhaça. Esse efeito é positivo, uma vez que o Al trocável pode ser tóxico para as culturas. Nos vasos que receberam adubação com KCl observou-se um aumento nas concentrações dos nutrientes (K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) e consequentemente uma aumento na CTC.

O aumento nas concentrações dos nutrientes, principalmente o Ca^{2+} e o K^+ , já era esperado devido à sua elevada concentração na composição da vinhaça. Tendo em vista as altas concentrações adicionadas com a vinhaça é possível que grande parte tenha sido retida pela alfafa ou tenha se perdido por lixiviação. A elevação das concentrações de nutrientes e do valor do pH do solo irrigado com vinhaça também foi relatado por LYRA et al. (2003).

Os resultados referentes a caracterização das amostras de solos após a adubação encontram-se na tabelas 6.6 e 6.7.

Tabela 6.6. Características químicas do solo arenoso após a adubação com vinhaça e KCl.

Amostra	pH	pH	MO	P resina	K	Ca	Mg	H + Al	Al	CTC	S	m
	H ₂ O	CaCl ₂										
S.Arenoso – sem zeólita/ vinhaça	5,3	3,5	29	4,5	46,9	76	21	43	0	96	23	0
S.Arenoso – sem zeólita/KCl	4,5	3,3	27	4,7	21,6	45	14	63	11	99	15	0
S.Arenoso – Zeólita 3 (2g)/Vinhaça	5,1	3,4	32	4,1	51,3	71	21	36	0	92	25	0
S.Arenoso – Zeólita 3 (4g)/Vinhaça	5,2	3,4	33	4,3	53,3	76	26	32	0	107	21	0
S.Arenoso – Zeólita 3 (8g)/Vinhaça	5,2	3,4	31	4,1	56,0	82	20	35	0	93	28	0
S.Arenoso – Zeólita 3 (2g)/KCl	4,6	3,6	29	4,7	25,8	42	18	55	9	91	16	0
S.Arenoso – Zeólita 3 (4g)/KCl	4,4	3,8	28	4,6	27,8	44	20	55	11	97	18	0
S.Arenoso – Zeólita 3 (8g)/KCl	4,9	3,7	29	4,3	25,5	44	17	54	7	91	27	0
S.Arenoso – Zeólita 1 (1g)/Vinhaça	5,3	3,4	32	3,9	55,5	86	33	40	0	145	28	0
S.Arenoso – Zeólita 1 (2g)/Vinhaça	5,2	3,3	33	4,2	55,4	86	33	35	0	139	24	0
S.Arenoso – Zeólita 1 (4g)/Vinhaça	5,1	3,4	32	4,3	55,3	85	32	34	0	147	32	0
S.Arenoso – Zeólita 1 (1g)/KCl	4,6	3,6	28	4,4	39,8	48	17	55	8	122	21	0
S.Arenoso – Zeólita 1 (2g)/KCl	4,5	3,6	27	4,3	38,0	43	17	55	11	133	20	0
S.Arenoso – Zeólita 1 (4g)/KCl	4,9	3,5	29	4,4	35,0	49	15	56	6	135	23	0

Tabela 6.7. Características químicas do solo argiloso após a adubação com vinhaça e KCl.

Amostra	pH	pH	MO	P resina	K	Ca	Mg	H + Al	Al	CTC	S	m
	H ₂ O	CaCl ₂										
S.Argiloso – sem zeólita/ vinhaça	6,8	5,1	54	15	55,2	65	21	30	0	132	89	0
S.Argiloso – sem zeólita/KCl	6,6	5,2	52	13	43,7	66	11	41	0	130	79	0
S.Argiloso – Zeólita 3 (2g)/Vinhaça	6,6	5,1	58	18	56,8	68	20	35	0	134	89	0
S.Argiloso – Zeólita 3 (4g)/Vinhaça	6,7	4,8	57	26	55,6	77	23	33	0	154	91	0
S.Argiloso – Zeólita 3 (8g)/Vinhaça	6,6	4,7	59	20	57,8	79	29	35	0	156	122	0
S.Argiloso – Zeólita 3 (2g)/KCl	6,7	5,1	54	15	47,8	61	13	34	0	131	82	0
S.Argiloso – Zeólita 3 (4g)/KCl	6,7	4,8	52	16	48,8	68	10	30	0	133	86	0
S.Argiloso – Zeólita 3 (8g)/KCl	6,6	4,7	54	20	45,5	65	14	35	0	134	85	0
S.Argiloso – Zeólita 1 (1g)/Vinhaça	6,8	4,4	55	20	55,5	63	22	29	0	133	91	0
S.Argiloso – Zeólita 1 (2g)/Vinhaça	6,7	4,6	58	21	54,1	67	24	21	0	136	105	0
S.Argiloso – Zeólita 1 (4g)/Vinhaça	6,5	4,7	56	27	54,2	65	27	26	0	142	96	0
S.Argiloso – Zeólita 1 (1g)/KCl	6,6	4,7	54	17	46,3	62	11	34	0	130	89	0
S.Argiloso – Zeólita 1 (2g)/KCl	6,7	5,1	55	17	45,3	69	10	36	0	133	84	0
S.Argiloso – Zeólita 1 (4g)/KCl	6,7	5,1	56	16	50,0	70	9	35	0	136	91	0

Com relação às zeólitas nos solos, foi possível observar um ligeiro aumento nas concentrações de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} nos solos que receberam a adição das zeólitas 1 e 3, sendo este efeito mais pronunciado nos vasos que receberam massas maiores de zeólita. O mesmo efeito foi notado com relação à CTC, efeito esperado visto que esta é determinada pela soma das concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ (VAN RAIJ et al., 2001). Em um trabalho desenvolvido por PANUCCIO et al. (2008), observou-se que dentre os nutrientes presentes no solo, a zeólita tem maior capacidade de retenção do potássio.

6.3.2. Efeito da zeólita na produção de matéria seca

Para os 2 tipos de solo, foi visualmente notável a maior produção de matéria seca nos vasos que receberam a adubação com a vinhaça.



Figura 6.1. Fotografia do experimento em casa de vegetação. Vasos localizados à esquerda da figura, não receberam vinhaça.

No solo arenoso, os melhores resultados foram obtidos nos vasos que receberam adubação com a vinhaça e a adição da zeólita 3, foram obtidos rendimentos até 40 % superiores aos demais tratamentos. A produção de matéria

orgânica nos vasos que receberam adubação com o KCl foi quase 50 % menor que os experimentos que receberam vinhaça.

Solos arenosos podem apresentar dificuldades em manter os níveis elevados de nutrientes, ocorrendo desta forma grandes perdas de fertilizantes por lixiviação. A aplicação de zeólitas pode reduzir a perda de nutrientes e auxiliar no crescimento e desenvolvimento das plantas (POLAT et al. 2004)

Os resultados da produção de matéria seca para o solo arenoso encontram-se na tabela 6.8.

Tabela 6.8. Produção de matéria seca produzida nos vasos com solo arenoso.

Zeólita (tipo/massa)	Tipo de adubação	Matéria seca (g)
-	Vinhaça	5,59 ± 0,213
-	KCl	3,45 ± 0,232
Zeólita 1 (1 g)	Vinhaça	4,97 ± 0,432
Zeólita 1 (2 g)	Vinhaça	5,45 ± 0,045
Zeólita 1 (4 g)	Vinhaça	6,24 ± 0,111
Zeólita 1 (1 g)	KCl	4,89 ± 0,025
Zeólita 1 (2 g)	KCl	4,26 ± 0,013
Zeólita 1 (4 g)	KCl	4,73 ± 0,143
Zeólita 3 (2 g)	Vinhaça	9,20 ± 0,213
Zeólita 3 (4 g)	Vinhaça	9,36 ± 0,076
Zeólita 3 (8 g)	Vinhaça	9,41 ± 0,143
Zeólita 3 (2 g)	KCl	4,87 ± 0,044
Zeólita 3 (4 g)	KCl	4,10 ± 0,098
Zeólita 3 (8 g)	KCl	4,25 ± 0,132

*Desvio padrão referente à média matéria seca dos 3 vasos

No experimento com o solo argiloso, os melhores rendimentos foram observados para os experimentos que receberam a vinhaça, sendo que a diferença entre os 2 tipos de adubação na produção da matéria seca foi menos pronunciado

quando comparado com o solo arenoso (tabela 6.9). O efeito da zeólita nos tratamentos do solo argiloso ficou mais evidente nos vasos que receberam a zeólita 3 e a adubação com a vinhaça, com rendimentos até 40 % superiores que nos solos que não receberam zeólita.

Tabela 6.9. Produção de matéria seca produzida nos vasos com solo argiloso.

Zeólita (tipo/massa)	Tipo de adubação	Matéria seca (g)
-	Vinhaça	6,07 ± 0,223
-	KCl	5,68 ± 0,185
Zeólita 1 (1 g)	Vinhaça	7,05 ± 0,642
Zeólita 1 (2 g)	Vinhaça	8,21 ± 0,098
Zeólita 1 (4 g)	Vinhaça	8,95 ± 0,456
Zeólita 1 (1 g)	KCl	7,76 ± 0,321
Zeólita 1 (2 g)	KCl	8,19 ± 0,231
Zeólita 1 (4 g)	KCl	8,59 ± 0,432
Zeólita 3 (2 g)	Vinhaça	7,43 ± 0,543
Zeólita 3 (4 g)	Vinhaça	9,9 ± 0,874
Zeólita 3 (8 g)	Vinhaça	10,1 ± 0,547
Zeólita 3 (2 g)	KCl	5,56 ± 0,324
Zeólita 3 (4 g)	KCl	5,07 ± 0,045
Zeólita 3 (8 g)	KCl	5,78 ± 0,213

*Desvio padrão referente à média matéria seca dos 3 vasos

Dentre os vasos que receberam adição da zeólita 1, o melhor rendimento foi observado no solo argiloso com vinhaça, seguido do vaso com solo argiloso com adubação com KCl. As doses crescentes da zeólita 1 resultaram em um aumento entre 10 e 20 % na produtividade da alfafa. Este efeito não foi observado somente no caso do tratamento com vinhaça no solo arenoso.

Os vasos testemunha, que receberam zeólita e não receberam adubação com vinhaça e KCl, foram os que apresentaram a menor produção de

matéria seca, no entanto, foi possível observar a influência da zeólita no aumento da produtividade (figura 6.2).

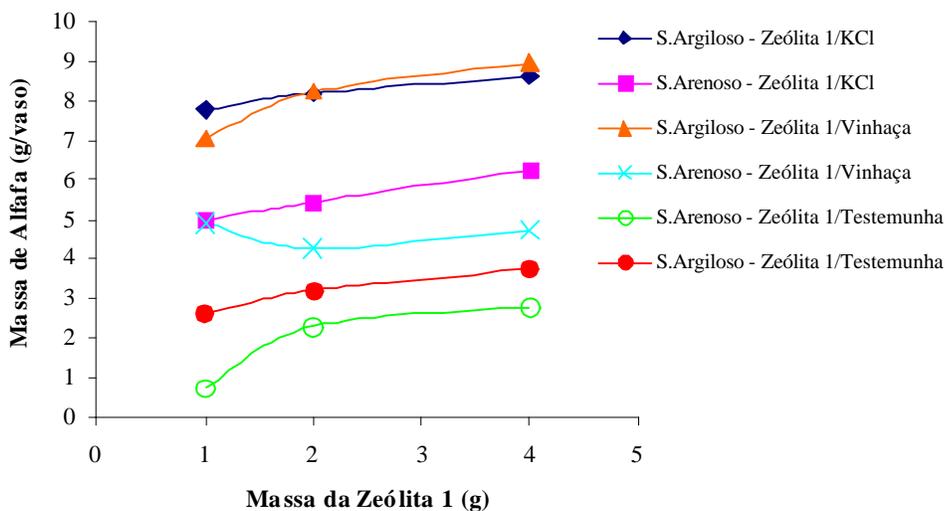


Figura 6.2. Influência da massa da Zeólita 1 na produção de matéria seca de alfafa.

Os melhores rendimentos obtidos com a zeólita 3 foram obtidos nos tratamentos com vinhaça para o solo arenoso e argiloso. O efeito da dose de zeólita ficou evidente para o solo argiloso, onde foi observado um aumento de cerca de 30% de produção de matéria seca com o aumento da dose de zeólita. Os resultados obtidos para os experimentos testemunha, com zeólita 3 e sem adubação, mostraram que a presença de massas crescentes da zeólita no solo melhorou em cerca de 50 % a produtividade de alfafa.

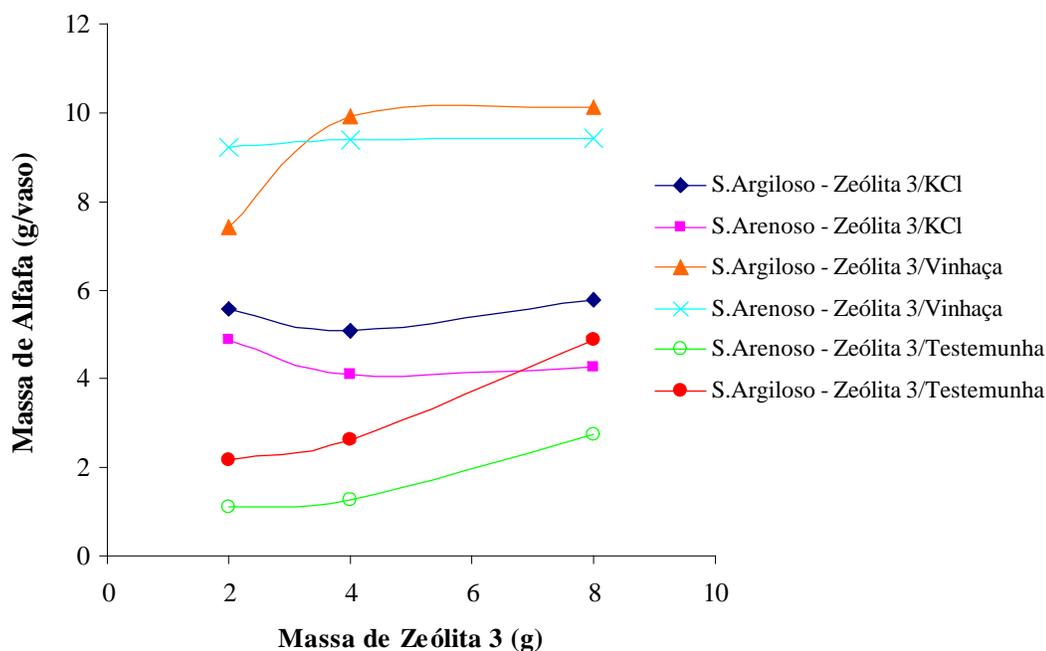


Figura 6.3. Influência da massa da Zeólita 3 na produção de matéria seca de alfafa.

6.3.3. Efeito dos tratamentos nas características químicas da alfafa

Nesta etapa do trabalho estudou-se a influência dos diferentes tratamentos sobre a composição química das amostras de alfafa. Para a análise dos resultados utilizou-se algumas ferramentas quimiométricas objetivando detectar, através da matriz de dados similaridades ou diferenças entre os tratamentos. Entre as variáveis químicas estudadas estão as concentrações de Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn.

A análise por componentes principais (PCA) é um método não supervisionado de análise multivariada dos dados resultante de um conjunto de vetores, ortogonais entre si, chamados de componentes principais. Esse método é frequentemente empregado no tratamento de dados experimentais obtidos por métodos espectroscópicos com a finalidade de se observar tendências nos resultados (FERNANDES, 2006). A análise de componentes principais foi

realizada em relação ao tipo de solo, tipo de zeólita, dose de zeólita e tipo de adubação.

Quando há distinção entre o conjunto de amostras por componentes principais, a verificação de que parâmetros contribuíram para que ocorresse essa diferença é obtida pela análise dos gráficos de loadings (pesos ou influências) (FERNANDES, 2006).

6.3.3.1. Tipo de solo

A análise de componentes principais demonstrou que o tipo de solo influenciou na composição química e na produção de matéria seca de alfafa. Analisando a figura 6.4 é possível perceber que a separação por tipo de solo ocorre na PC1, sendo esta responsável por descrever 31% dos dados.

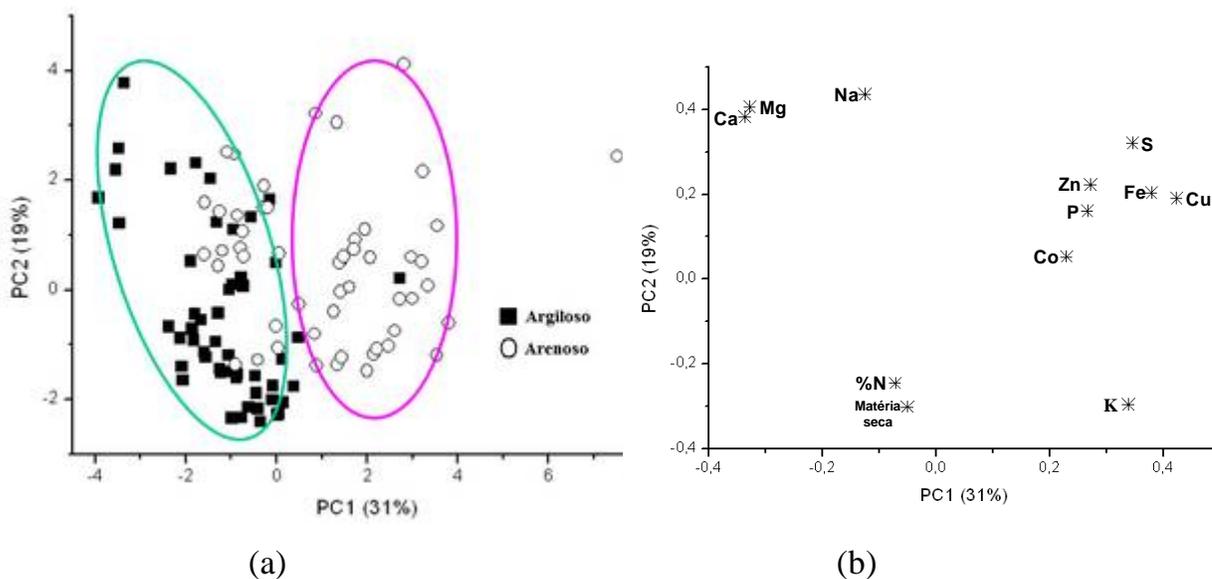


Figura 6.4. Gráfico de PCI versus PC2 para o tipo de solo, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solos argiloso e arenoso.

De acordo com a figura 6.4(b), as plantas cultivadas em solo argiloso são caracterizadas pela maior produção de matéria seca, maior concentração de Ca, Mg, Na e N total. Já as plantas cultivadas em solo arenoso são caracterizadas pelo K, Co, Cu, P, Zn, Fe e S. Os resultados demonstraram maior a eficiência na produtividade o que pode estar ligado a capacidade de retenção dos macronutrientes. A alta concentração do K nas plantas cultivadas em solo argiloso pode estar relacionada à ação da zeólita na retenção desse analito no solo e disponibilização para as plantas.

6.3.3.2. Tipo de adubação

A análise de componente principal para o tipo de adubação foi feita separadamente para os solos argiloso e arenoso.

No solo argiloso, é possível perceber na PC1 a presença de 3 grupos distintos referentes aos tratamentos com vinhaça, KCl e sem adubação, esta componente é responsável por descrever 25 % dos dados. A figura 6.5 demonstra que as plantas cultivadas em solo argiloso e adubadas com a vinhaça são caracterizadas pela maior produção de matéria seca. As plantas procedentes de solos argilosos e adubadas com KCl são caracterizadas pelo K e as plantas cultivadas em solo argiloso que não receberam fertilizantes (testemunhas), são caracterizadas por uma maior concentração de Na, Ca e Mg.

A adubação com a vinhaça comportou-se como um tratamento intermediário entre a adubação com o KCl e o testemunha. Ou seja, os vasos que não receberam adubação, devido a baixa concentração de potássio no solo, a alfafa tende a compensar essa deficiência com a absorção de outros macro-nutrientes como o Ca, Na e o Mg. Já na adubação mineral, a alfafa tende a adsorver o máximo de potássio, uma vez que essa espécie apresenta deficiência nesse nutriente. E na adubação com a vinhaça, a concentração de nutrientes adicionada supre as necessidades da planta proporcionando maior produtividade.

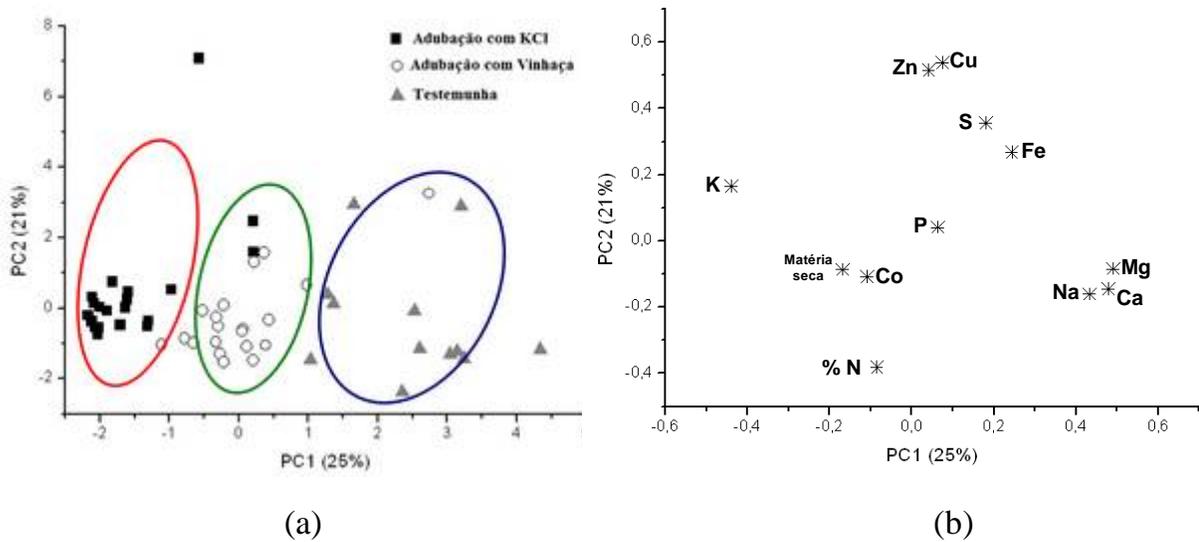


Figura 6.5. Gráfico dos componentes principais para o tipo de adubação, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solos argilosos.

Para o solo arenoso, a PC1 descreve 29% dos resultados e também é possível notar uma tendência na separação dos 3 grupos, sendo novamente as plantas adubadas com vinhaça caracterizadas pela maior produção de matéria seca e pela concentração de N total, P e Co e o tratamento com KCl caracterizado pelo K. Já as plantas cultivadas em solo testemunha podem ser caracterizadas pelo Ca, Na e Mg.

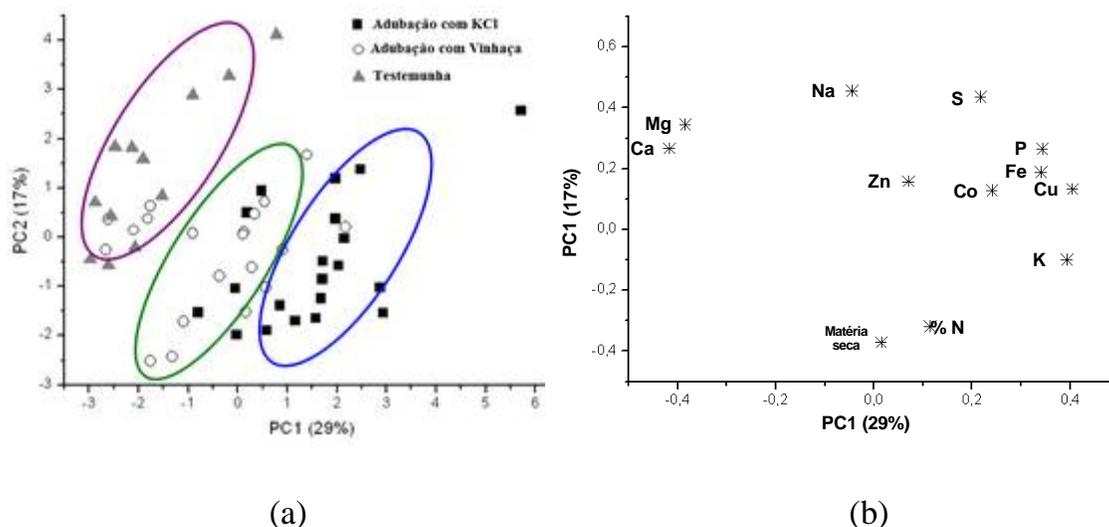


Figura 6.6. Gráfico dos componentes principais para o tipo de adubação, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solos arenoso.

Aparentemente a zeólita atuou na melhoria da eficiência do uso dos nutrientes pelas plantas, como demonstrado nas figuras 6.2 e 6.3, porém a lixiviação nos vasos pode ter interferido negativamente para o melhor aproveitamento do potencial das zeólitas.

6.3.3.3. Tipo e dose de zeólita

As análises de componentes principais para o tipo de zeólita e para a dose de zeólita não demonstraram separação entre esses tratamentos (figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10). Não foi possível correlacionar o tipo de zeólita ou a dose de zeólita adicionada com determinado analito presente nas amostras de alfafa.

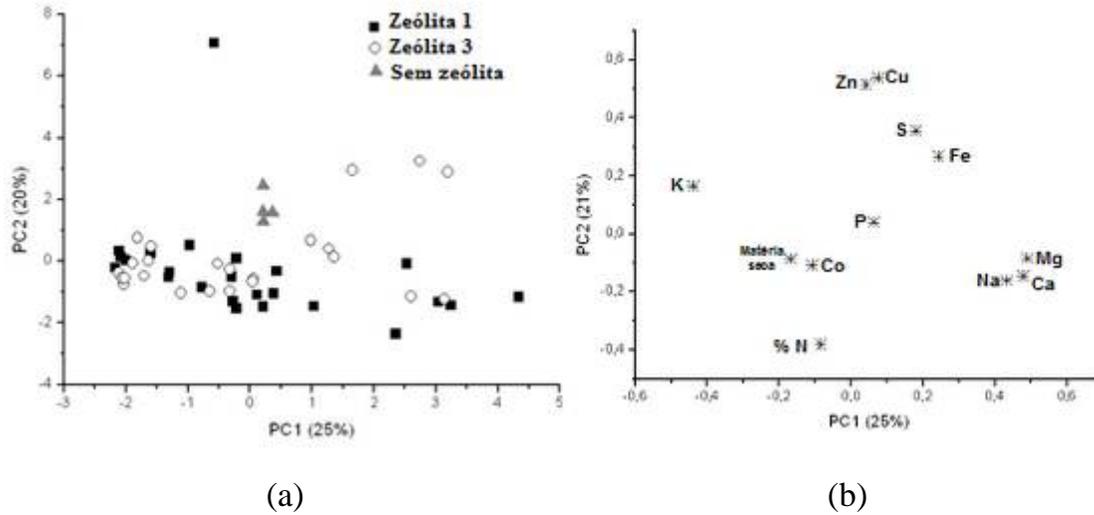


Figura 6.7. Gráfico dos componentes principais para o tipo de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo argiloso.

Esses resultados de certa forma não surpreendem, apesar dos valores distantes de CTC das 2 amostras de zeólitas, zeólita 1 = 1,404 e zeólita 3 = 0,896 meq g⁻¹, os resultados referentes à produção de matéria seca (figuras 6.2 e 6.3) demonstraram que as características químicas da zeólita 3 conciliadas com a adubação do solo minimizou as diferenças entre as 2 zeólitas.

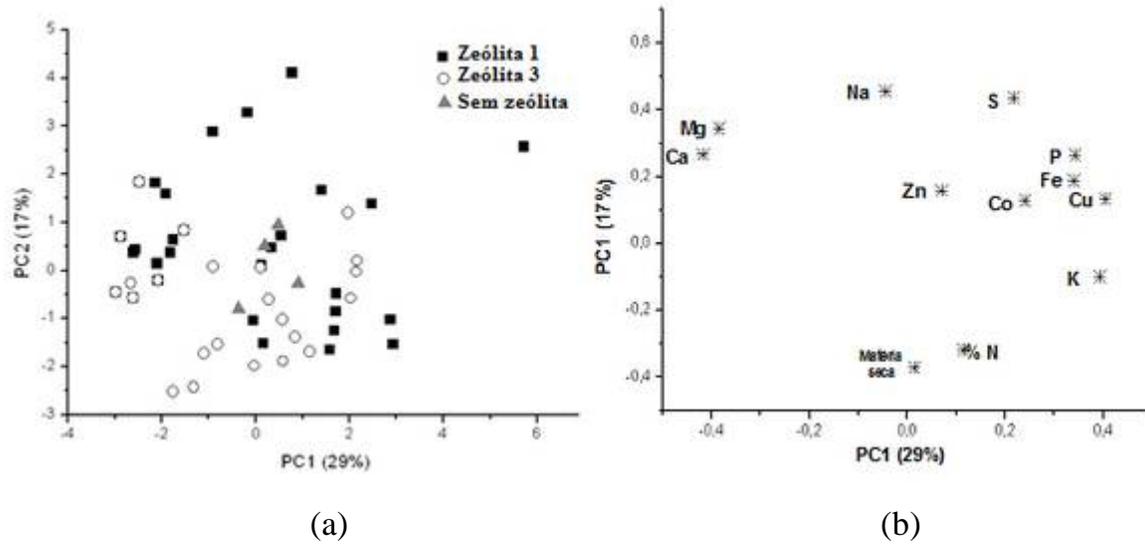


Figura 6.8. Gráfico dos componentes principais para o tipo de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo arenoso.

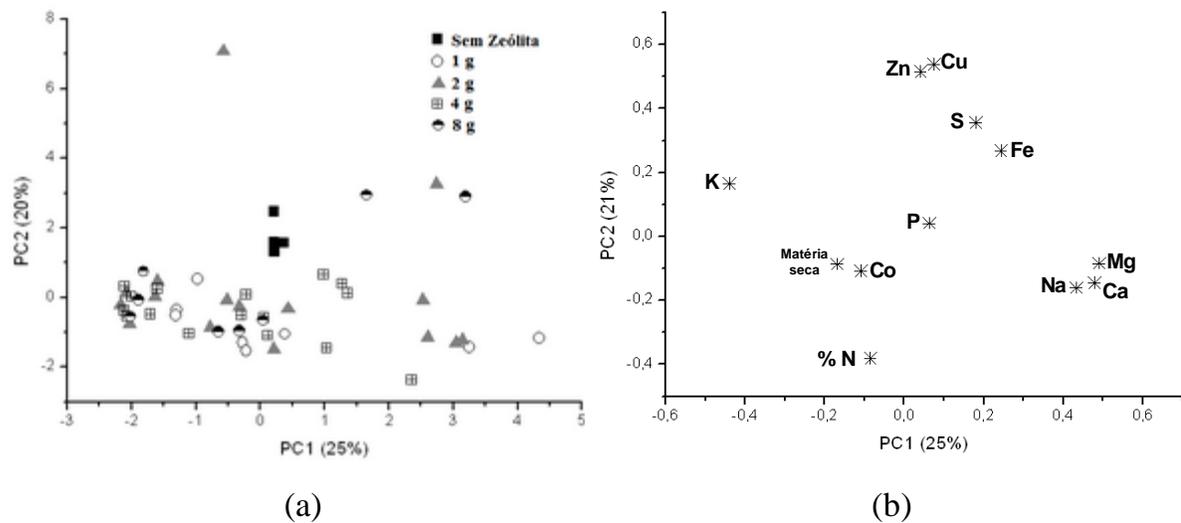


Figura 6.9. Gráfico dos componentes principais para massa de zeólita, (a) scores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo argiloso.

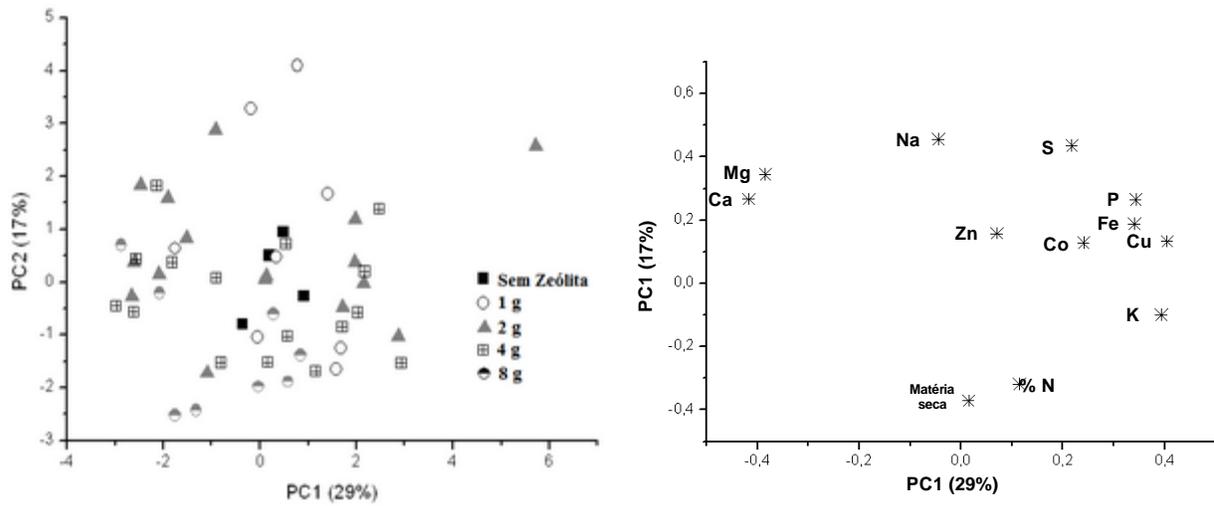


Figura 6.10. Gráfico dos componentes principais para massa de zeólita, (a) escores e (b) loadings para as variáveis químicas da amostra de alfafa cultivada nos solo arenoso.

Capítulo 7

Conclusões

7.1. Conclusões

Os experimentos referentes à avaliação das características físicas e químicas proporcionaram informações importantes a respeito das três amostras de zeólitas naturais.

- ✓ A zeólita 1 é caracterizada pela predominância da zeólita heulandita/clinoptilolita em sua composição. Essa amostra possui uma área superficial de $22,62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio da abertura dos poros na estrutura microporosa é de $120,03 \text{ \AA}$. A capacidade de troca catiônica é de $1,40 \text{ meq g}^{-1}$, sendo que os principais cátions trocáveis presentes em sua estrutura são o Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ .
- ✓ A zeólita 2 possui em sua composição predominantemente a zeólita clinoptilolita. Sua área superficial é de $37,90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio de abertura dos poros na sua estrutura é de $111,63 \text{ \AA}$. A capacidade de troca catiônica é de $0,97 \text{ meq g}^{-1}$ e os seus principais cátions trocáveis são o Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ .
- ✓ A zeólita 3 é composto principalmente pela zeólita estilbita e possui uma capacidade de troca catiônica de $0,89 \text{ meq g}^{-1}$. A área superficial dessa amostra é de $8,62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e os principais cátions trocáveis presentes em sua estrutura são o Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ .

A adaptação do método de decomposição de amostras de solos, que emprega radiação micro-ondas para aplicações em minerais aluminossilicatados, mais especificamente amostras de zeólitas naturais, foi eficiente para a solubilização das amostras e possibilitou a determinação da composição química das amostras em estudo.

A integração das zeólitas naturais no interior dos dispositivos LTCC foi realizada com êxito. Foram construídos micro-dispositivos com as zeólitas 2 e 3 em seu interior. As partículas das zeólitas resistiram ao aquecimento e mantiveram sua integridade estrutural após as etapas de confecção do modulo

LTCC. Cabe ressaltar ainda que, com a utilização do laser no corte da cerâmica, foram obtidos com sucesso micro-filtros ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$) mediante a perfuração da cerâmica verde, o que garantiu a permanência da zeólita no interior das cavidades dos dispositivos. Os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção de cátions e ânions demonstraram que os dispositivos apresentam viabilidade de aplicação na pré-concentração de fosfato e na adsorção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} presentes em soluções aquosas.

O tempo e o pH da solução interferem na capacidade de adsorção das zeólitas 1, 2 e 3. Tendo em vista os resultados obtidos, observou-se que o tempo mínimo de contato entre as amostras e a solução para que se estabeleça o equilíbrio de adsorção é de 2 horas. Foi estabelecido que o valor ótimo de pH para a máxima adsorção foi entre 4,5 e 5,5. A escolha desse intervalo garante que as espécies em estudo não precipitem como seus hidróxidos.

Os estudos de adsorção dos cátions metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Ni^{2+} e Pb^{2+} presentes em soluções aquosas mono-elementares sugerem as seguintes ordens de seletividade para as três amostras de zeólitas:

✓ Zeólita 1 – $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Na solução multi-elementar observou-se a seguinte ordem de seletividade: $\text{Cr}^{3+} \cong \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+ \cong \text{Co}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+}$.

✓ Zeólita 2 – $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. No meio multi-elementar, a de adsorção tende a seguinte ordem de seletividade: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \cong \text{K}^+ \cong \text{Co}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$.

✓ Zeólita 3 – $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. No meio multi-elementar a ordem de seletividade foi: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \cong \text{K}^+ \cong \text{Co}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+}$.

Esses resultados confirmam que em soluções complexas existe competição entre os cátions na adsorção.

A análise dos parâmetros de adsorção nas isotermas mostrou que para a maioria dos analitos nas três zeólitas o modelo de Langmuir explicou os resultados obtidos. A análise das isotermas permitiu também estabelecer uma ordem de seletividade de adsorção para os analitos:

- ✓ Zeólita 1 – $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$;
- ✓ Zeólita 2 – $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$;
- ✓ Zeólita 3 – $\text{Cr}^{3+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Tendo em vista os cálculos matemáticos efetuados para a modelagem das isotermas, pode-se afirmar que a segunda ordem de seletividade proposta é a correta. A diferença entre as 2 ordens de seletividade propostas acima confirmam a necessidade de aplicação de modelos isotérmicos no tratamento dos dados de adsorção para uma compreensão correta dos resultados obtidos.

Nos estudos de dessorção, os melhores resultados foram obtidos com a solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde aproximadamente 40% das concentrações dos analitos que se encontravam adsorvidos nas estruturas das zeólitas foram liberados para a solução.

No experimento com vinhaça, pode-se inferir que as zeólitas contribuíram para o aumento da produtividade da alfafa, provavelmente devido a sua ação na adsorção dos nutrientes do solo adubado e posterior liberação para as plantas. Doses crescentes de zeólita no solo contribuíram para um aumento de cerca de 30% de produção de matéria seca de alfafa.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis. 11TH ed. Washington D.C.: AOAC, 1980, 1051p. apud NOGUEIRA, A.R.A., SOUZA, G.B. Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos. Embrapa Pecuária Sudeste, 2005, 334p.

ARAÚJO, G. C. L. *Preparo de Amostras e Determinação dos Constituintes Inorgânicos por ICP OES para Caracterização Química do Gênero Paspalum (Poaceae)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 172 p.

ATKINS, P.W., Físico-Química Vol. 2, 8^a edição, Trad. PAULA, J.M, LTC, Rio de Janeiro, 2008, 448p.

AZANIA, A.A.P.M, AZANIA, C.A.M., MARQUES, M.O., PAVINI, M.C.M.D. “Emergência e desenvolvimento de guanxuma (*Sida rhombifolia*), capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) e cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) influenciados por subprodutos da destilação do álcool”. *Planta Daninha*, 22(3): 331, 2004.

BAERLOCHER, C.H., MEIER, W.M., OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 2001, 302p.

BAIRD, C. *Química Ambiental*, 2^a edição, Trad. LECIO, M.A.L., CARRERA, L.C.M., Porto Alegre, Bookman, 2002, 557p.

BASALDELLA, E.I., VÁZQUEZ, P.G., IUCOLANO, F., CAPUTO, D. “Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313: 574, 2007.

BERNARDI, A.C.C., MONTE, M.B.M, PAIVA, P.R.P., WERNECK. C.G., HAIM, P.G., POLIDORO, J.C. “Potencial de uso de zeólitas na agropecuária”. *Documento 85*, Embrapa Pecuária Sudeste, 2008, 45p.

BERNARDI, A.C.C., MENDONÇA, F.C., HAIM, P.G., WERNECK, C.G., MONTE, M.B.M. “Disponibilidade de água e produção de arroz em função de doses de concentrado zeolítico”. *Irriga*, 14(2): 123, 2009.

BIANCHI, S.R. *Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Dissertação de mestrado, 108 p.

BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIN, G. “Removal of heavy metal from water by means of natural zeolites”. *Water Research*, 18(2): 1501, 1984. apud INGLEZAKIS, V.J., LOIZIDOU, M.D., GRIGOROPOULOU, H.P. “Pretreatment of clinoptilolite in ion exchange packed beds”. *7th Internacional Conference on Environmental Science and Technology Ermoupolis*, Grecia, 2001, 356-364.

BLANCO VARELA, M.T., RAMÍREZ, S.M., EREÑA, I., GENER, M., CARMONA, P. “Characterization and pozzolanicity of zeolitic Rocks from two Cuban deposits”. *Applied Clay Science*, .33: 149, 2006.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. “Descrições estruturais cristalinas de zeólitas”. *Química Nova*, 30(1): 178, 2007.

BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieve*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1974, 771p.

BRITO, F.J., ROLIM, M.M. “Comportamento do efluente do solo fertirrigado com vinhaça”. *Agropecuária Técnica*, 26(1): 60, 2005.

BUENO, B.Y.M. *Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado biossorção/bioflotação utilizando a Cepa Rhodococcus Opacus*. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica – PUC-Rio, 2007. Tese de doutorado, 172 p.

CARRAPATOSO, I., LOUREIRO, G., LOUREIRO, C., FARIA, E. “Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel. A propósito de dois casos clínicos”. *Revista Portuguesa de Imunoalergologia*, 12: 261, 2004.

CETESB, P4.231. “Vinhaça – Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola, 2005. Disponível em: http://WWW.orplana.com.br/corpo_legislação_orplana_24.asp., acessado em 29/01/2010.

CHEN, J., KONG, H., WU, D., HU, Z., WANG, Z., WANG, Y. “Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300: 491, 2006.

CONAMA 357. Disponível em: www.mma.gov.br/conama. Acesso em 26/09/2009.

CPRM, “Zeólitas da Bacia do Parnaíba - MA/TO”. Disponível em <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=262&sid=32#PTSEC-INS>, acessado em 31/01/2010.

ÇULFAZ, M., YAĞIZ, M. “Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead-sodium and cadmium-sodium equilibria”. *Separation and Purification Technology*, 37: 93, 2004.

DA GLÓRIA, N.A. “Uso agrônômico de resíduos”. XX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, 1992, 17p.

DAL BOSCO, S.M., JIMENEZ, R.S., CARVALHO, W.A. “Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28: 424, 2005.

DANTAS, T.N.C., DANTAS NETO, A.A., MOURA, M.C.P.A. “Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion”. *Water Research*, 35(9): 2219, 2001.

DAUGHNEY, C.J. “Sorption of crude oil from a non-aqueous phase onto silica: the influence of aqueous pH and wetting sequence”. *Organic Geochemistry*, 31(2-3): 147, 2000.

DE PAULA, M.B., CARVALHO, V.D., NOGUEIRA, F.D. “Efeito da vinhaça na produção e qualidade da cebola em solo de baixo potencial de produtividade”. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 27(3): 389, 1992.

DO NASCIMENTO, A.M.R. *Estudo do látex e fruto da sorva pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear*. Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 2006. Tese de doutorado. 125p.

EL-SHAFFEY, E.I. “Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk”. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2): 546, 2007.

FALCÃO, G.F., PAIVA, P.R.P. “Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ”. *Anais da XIII JIC, CETEM*, 2005, 10 p.

FERNANDES, A.P. Emprego de estratégias quimiométricas para a diferenciação de alimentos de acordo com as formas de produção. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2006. Tese de doutorado, 228 p.

GHOBARKAR H., SCHÄF O., GUTH U. “Zeolites from kitchen to space”. *Prog. Solid State Chem.*, 27: 29, 1999.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHUA, S.N., SMITH, D. “Studies in adsorption, 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”. *J. Chem. Soc. London*, 1960, 20p. apud IZIDORO, J.C. *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitos sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2008. Dissertação de mestrado, 94p.

GLÓRIA, N.A., ORLANDO FILHO, J. “Aplicação de vinhaça como fertilizante”. *Boletim Técnico Planalsucar* 5(1), 1983, 38p.

GONGORA-RUBIO, M.R., ESPINOZA-VALLEJOS, SOLA-LAGUNA, L., SANTIAGO-AVILÉS, J.J. “Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST)”. *Sensors and Actuators A*, 89: 222, 2001.

GOLANKA, L.J., ROGUSZCZAK, H., ZAWADA, T., RADOJEWSKI, J., GRABOWSKA, I., CHUDY, M., DYBKO, A., BRZOZKA, Z., STADNIK, D. “LTCC based microfluidic system with optical detection”. *Sensors and Actuators B*, 111-112: 396, 2005.

GONGORA-RUBIO, M.R., ESPINOZA-VALLEJOS, P., SOLA-LAGUNA, L., SANTIAGO-AVILÉS, J.J. “Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST)”. *Sensors and Actuators A*, 89(3): 222, 2001.

GONGORA-RUBIO, M.R., FONTES, M.B.A., ROCHA, Z.M., RICHTER, E.M., ANGNES, L. “LTCC manifold for heavy metal detection system in biomedical and environmental fluids”. *Sensors and Actuators B*, 103: 468, 2004.

GUPTA, V.K., SUHAS. “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review”. *Journal of Environmental Management*, 90(8): 2313, 2009.

HAN, R., ZOU, W., LI, H., LI, Y., SHI, J. “Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeólita”. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2): 934, 2006.

HUI, K.S., CHAO, C.Y.H., KOT, S.C. “Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash”. *Journal of Hazardous Materials*, B127: 89, 2005.

IBAÑES-GARCÍA, N., GONÇALVES, R.D.M., DA ROCHA, Z.M., GÓNGORA-RUBIO, M.R., SEABRA, A.C., ALONSO, J. “LTCC meso-analytical system for chloride ion determination in drinking Waters”. *Sensors and Actuators B*, 118: 67, 2006.

IBAÑEZ-GARCÍA, N. *Sistemas de análisis miniaturizados mediante la tecnologia LTCC*. Barcelona, Universidad Autônoma de Barcelona, 2007. Tese de doutorado. 252 p.

IBAÑES-GARCÍA, N., MARTÍNEZ-CISNEROS, C.S., VALDÉS, F., ALONSO, J. “Green-tape ceramics. New technological approach for integrating electronics and fluidics in microsystems”. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(1): 24, 2008

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

JHA, V.K., HAYASHI, S., “Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity”. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3): 29-35, 2009.

KANG, S-J, EGASHIRA, K. “Modification of different grades of Korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity”. *Applied Clay Science*, 12: 131, 1997.

KHANNA, P.K., HORNBOSTEL, B., BURGARD, M., SCHÄFER, W., DORNER, J. “Studies on three-dimensional moulding, bonding and assembling of low-temperature-cofired ceramics for MEMS and MST applications”. *Materials Chemistry and Physics*, 89: 72–79, 2005.

KLEINUBING, S.J. *Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em colunas de leito fixo*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação de Mestrado, 85 p. apud SHINZATO, M. C. “Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão bibliográfica”. *Revista do Instituto Geológico*, 27-28(1/2): 65, 2007.

KU, Y., CHIOU, H. “The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina”. *Water, Air & Soil Pollution*, 133 (1-4): 349, 2004.

LEAL, J.R., NUNES, M.R., VELLOSO, A.C.X. “Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes do solo”. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 17(2): 177, 1982.

LENEHAN, C.E., BARNETT, N.W. LEWIS, S.W. “Sequential injection analysis”. *The Analyst*, 127: 997, 2002.

LIANG, S., GUO, X., FENG, N., TIAN, Q. “Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions”. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1): 424, 2009.

LUZ, A.B. “Zeólitas: propriedades e usos industriais”. *Série: Tecnologia Mineral*, CETEM/MCT, 68, 1994. 37p.

LYRA, M.R.C.C., ROLIM, M.M., da SILVA, J.A.A. “Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático”. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 7(3): 525, 2003.

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., BLANCO-VARELA, M.T., EREÑA, I., GENER, M. “Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: characterization of reaction products”. *Applied Clay Science*, 32: 40, 2006.

MARTÍNEZ-CISNEROS, C.S., IBÁÑEZ-GARCÍA, N., VALDÉS, F., ALONSO, J. “LTCC microflow analyzers with monolithic integration of thermal control”. *Sensors and Actuators A*, 138: 63, 2007.

MERKOÇI, A., MARCOLINO-JUNIOR, L.H., MARÍN, S., FATIBELLO-FILHO, O., ALEGRET, S. “Detection of cadmium sulphide nanoparticles by using screen-printed electrodes and a handheld device”. *Nanotechnology*, 17: 1, 2006.

MONTE, M.B.M., RESENDE, N.G.A.M. “Zeólitas naturais”. *Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*, cap.3, 2005, 21p.

MONTE, M.B.M., MIDDEA, A., PAIVA, P.R.P, BERNARDI, A.C.C., REZENDE, N.G.A.M., BAPTISTA-FILHO, M., SILVA, M.G., VARGAS, H., AMORIM, H., SOUZA-BARROS, F. “Nutrient release by a Brazilian sedimentary zeolite”. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 81(4): 641, 2009.

MOREIRA, A., BERNARDI, A.C.C., RASSINI, J.B., FERREIRA, R.P., OLIVEIRA, P.P.A. Fertilidade do solo e estado nutricional da alfafa cultivada nos trópicos, *Documento 67*, Embrapa Pecuária Sudeste, 2007, 39 p.

MORENO, V.P., ARELLANO, J.J.C., RAMIREZ, H.B. “Characterization and preparation of porous membranes with a natural Mexican zeolite”. *J. Phys.: Condens Matter*, 16: S2345, 2004.

MOZGAWA, W. “The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites”. *Journal of Molecular Structure*, 596: 129, 2001.

MOZGAWA, W., KRÓL, M., BAJDA, T, “Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents”. *Journal of Molecular Structure*, 924-926: 427, 2009.

NGUYEN, N-T, HUANG, X. “Miniature valveless pumps based on printed circuit board technique”. *Sensors and Actuators A.*, 88: 104, 2001.

PALIK, E. S. “Specific surface area measurements on ceramic powders”. *Powder technology*, 18: 45, 1977.

PANUCCIO, M.R., CREA, F., SORGONÀ, A., CACCO, G. “Adsorption of nutrients and cadmium by different minerals: experimental studies and modelling”. *Journal of Environmental Management*, 88: 890, 2008.

PELLEGRINI, J.B.R. *Fósforo na água e no sedimento na microbacia hidrográfica do arroio Lino – Agudo – RS. Santa Maria*. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – UFSM, 2005. Dissertação de mestrado, 98p

PETERNELE, W.S., WINKLER-HECHENLEITNER, A.A., PINEDA, E.A.G. “Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalizer formic lignin from sugar cane bagasse”. *Bioresource Technology*, 68(1): 95, 1999.

POLAT, E., MEHMET, K., DEMIR, H., ONUS, A.N. “Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture”. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12: 185, 2004.

RAMALHO, J.F.G.P., AMARAL SOBRINHO, N. M. B. “Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais”. *Floresta e Ambiente*, 8 (1): 120, 2001.

REHÁKOVÁ, M., ČUVANOVÁ, S., DZIVÁK, M., RIMAR, J., GAVAL’OVÁ, Z. “Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of clinoptilolite type”. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 8: 397, 2004.

ROSTAMPOUR, L., TAHER, M.A. “Determination of trace amounts of vanadium by UV-vis spectrophotometric after separation and preconcentration with modified natural clinoptilolite as a new sorbent”. *Talanta*, 75: 1279, 2008.

RUZICKA, J. & HANSEN, E.H., *Flow injection analysis*, 2^a edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1988, 493p.

RUZICKA, J. & MARSHAL, G.D. “Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays”. *Analytica Chimica Acta*, 237: 329, 1990.

SARIOGLU, M. “Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeólita”. *Separation and Purification Technology*, 41: 1, 2005.

SCHOUTEN, N., van der HAN, L., EUVERINK, G., HAAN, A. “Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water”. *Water Research*, 41: 4233, 2007.

SHETA, A. S., FALATAH, A. M., AL-SEWAILEM, M. S., KLALED, E. M., SALLAM, A. S. H. “Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1-3): 127, 2003.

SHI, W., SHAO, H., LI, H., SHAO, M, DU, S. “Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeólita”. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 1, 2009.

SHINZATO, M. C. “Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão bibliográfica”. *Revista do Instituto Geológico*, 27-28(1/2): 65, 2007.

SHINZATO, M.C.M MONTANHEIRO, T.J., JANASI, V.A., ANDRADE, S., YAMAMOTO, J.K. “Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná”. *Química Nova*, 32(8): 1989, 2009.

SILVA, N. R.; MORAES, E. C. “Papel dos indicadores biológicos na avaliação da exposição ocupacional ao chumbo”. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 58(7): 19, 1987.

SMETANA, W., BALLUCH, B., STANFL, G., GAUBITZER, E., EDETSBERGER, M., KÖHLER, G. “A multi-sensor biological monitoring module built up in LTCC-technology”. *Microelectronic Engineering*, 84: 1240, 2007.

TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M. A. Z. “Adsorventes Naturais: Potencialidades e Aplicações da Esponja Natural (*Luffa cylindrica*) na Remoção de Chumbo em Efluentes de Laboratório”. *Analytica*, 2(4): 25, 2003.

TARLEY, C.R.T, ARRUDA, M.A.Z. “Biosorption of heavy metals using rice milling by –products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents”. *Chemosphere*, 54(7): 987, 2004.

TORRI, K, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, eds. Sand. L.B.& Mumpton, Nova Iorque, 1978, 450 p. apud POLAT, E., MEHMET, K., DEMIR, H., ONUS, A.N. “Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture”. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12: 185, 2004.

TSCHERNICH, R. W. *Zeolites of the world*. Geoscience Press Inc., Phoenix, 1992, 563p.

VALDÉS, M.G., PÉREZ-CORDOVES, A.I., DÍAZ-GARCÍA, M.E. “Zeolites and zeólita-based materials in analytical chemistry”. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(1): 24, 2006.

VAN DE WALLE, G. “Integration of passive components: an introduction”. *Philips J. Res*, 51: 353, 1998.

VAN RAIJ, B., ANDRADE, J.C., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J.A. “Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais”. *Instituto Agronômico de Campinas*, 2001, 285p.

VANSANT, E. F. *Pore size engineering in zeolites*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1990, 145p.

VIEIRA, E.C. *Desenvolvimento de procedimentos para a especiação de fósforo em grãos de cereais e derivados empregando sistemas de análise em fluxo*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado, 88p.

VIEIRA, E.C., KAMOGAWA, M.Y., LEMOS, S.G., NÓBREGA, J.A., NOGUEIRA, A.R.A. “Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis”. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 29(4):547, 2005.

VIMONSES V., LEI, S., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. “Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials”, *Chemical Engineering Journal*, 148: 354, 2009.

WANG, X., CHEN, Y., WU, Y. “Sorption and desorption of radiostrontium on powdered bentonite: effect of pH and fulvic acid”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261(3): 497, 2004.

WANG, J., CHEN, C. “Biosorbents for heavy metals removal and their future”. *Biotechnology Advances*, 27: 195, 2009.

WEITKAMP, J. “Zeolites and catalysis”. *Solid State Ionics*, 131(1-2): 175, 2000 apud BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. “Descrições estruturais cristalinas de zeólitas”. *Química Nova*, 30(1): 178, 2007.

WINGENFELDER, U., NOWACK, B., FURRER, G., SCHULIN, R. “Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeólita”. *Water Research*, 39: 3287, 2005.

YANG, Z., MATSUMOTO, S., GOTO, H., MATSUMOTO, M., MAEDA, R. “Ultrasonic micromixer for microfluidic systems”. *Sensors and Actuators A*, 93: 266, 2001.

ZAGATTO, E.A.G., OLIVEIRA, C.C., COLLINS, C.H. “Classificação e definição dos métodos de análises em fluxo (recomendações – IUPAC 1994)”. *Química Nova*, 22(1): 143, 1999.

ZHANG, N., SUN, G., MA, H. “Determination of ultra-trace selenium in mineral samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with pressurized-PTFE-vessel acid digestion”. *Minerals Engineering*, 20: 1397, 2007.

ZHENG, S., YANG, Z., JO, D.H., PARK, Y.L. “Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption”. *Water Research*, 38 (9): 2315, 2004.