

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL

RODICÉIA FERNANDES DA CUNHA RODRIGUES

ZEÓLITAS
Troca Iônica

NITERÓI
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL

RODICÉIA FERNANDES DA CUNHA RODRIGUES

ZEÓLITAS

Troca Iônica

Trabalho apresentado ao curso de graduação da
Universidade Federal Fluminense como
requisito para a obtenção do título de bacharel
em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. CARLOS BAUER BOECHAT

NITERÓI

2017

Ficha 7,5cm X 12,5cm

Colocar no verso da folha de rosto

Em “xxf.” colocar o total de folhas numeradas em arábico

R696 Rodrigues, Rodicéia Fernandes da Cunha

Zeólitas: troca iônica/ Rodicéia Fernandes da Cunha Rodrigues - Niterói: [s. n.], 2017.

xxf.

Trabalho de Conclusão de Curso – (Química Industrial) – Universidade Federal Fluminense, 2017.

1. Zeólitas. 2. Mineral. 3. Troca iônica. 4. Poluição. 5. Ambiente aquático I. Título.

CDD.: 549.68

RODICÉIA FERNANDES DA CUNHA RODRIGUES

ZEÓLITAS

Troca Iônica

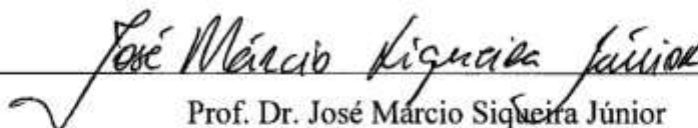
Relatório final apresentado à Universidade Federal Fluminense, como parte das exigências para obter o título de bacharel em Química Industrial.

Niterói, 05/07/2017

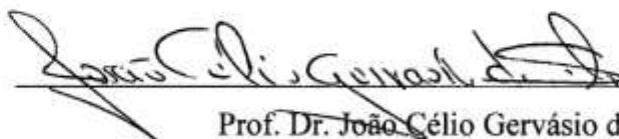
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Bauer Boechat
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. José Márcio Siqueira Júnior
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. João Célio Gervásio da Silva
Universidade Federal Fluminense

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, meu irmão caçula, minha cunhada e meu marido que foram rocha por mim, quando eu mais lhes fui necessária.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus pais, que tudo sempre fizeram por mim e minha educação, e hoje, em um dos momentos mais difíceis de nossas vidas, lá se encontram eles rogando por mim.

Ao meu irmão caçula, que sempre me deu apoio e me ajudou como podia e a minha cunhada que sempre comprou a causa da família.

Ao meu marido, que me incentiva sempre e nunca me deixou desistir de nada.

Às amigas Michelle e Jeanete, que nos nossos momentos de descontração semanais me deram apoio e força para não desistir da minha graduação e retomar minha monografia.

Aos professores que se esforçaram em encontrar um horário mais apropriado para que eu tivesse tempo hábil de terminar este trabalho.

Ao meu orientador, que ainda não desistiu de mim.

RESUMO

Com o aumento da consciência ambiental, os esforços vêm-se voltado para a conscientização do uso dos recursos naturais e para uma ciência mais limpa e sustentável. Através de revisão bibliográfica, este trabalho faz o levantamento das principais funções de minerais como as zeólitas e a utilização desses no combate à poluição. Dentre suas principais características, a propriedade de troca iônica se mostra mais destacada no combate à poluição de ambientes aquáticos. Esforços em desacelerar a produção industrial desenfreada e introduzir novas formas de enxergar o desenvolvimento humano, bem como a geração de novas tecnologias sem causar grandes impactos no ecossistema estão ganhando cada vez mais força, renovando ideias e injetando ânimo à novas pesquisas e novas perspectivas em fazer ciência, passando pelo baixo consumo de recursos até o baixo custo de matéria prima utilizada, seja na reutilização de material ou mesmo no uso de materiais até então nunca pensados antes.

Palavras-chaves: zeólitas, aluminossilicatos, troca iônica, tratamento de rejeitos

ABSTRACT

With increased environmental awareness, efforts have been focused on raising awareness of the use of natural resources and a cleaner and more sustainable science. Through a bibliographical review, this work surveys the main mineral functions such as zeolites and their use in the fight against pollution. Among its main characteristics, the ion exchange property is more prominent in the fight against pollution of aquatic environments. Efforts to slow down unregulated industrial production and introduce new ways of seeing human development, as well as the generation of new technologies without causing major impacts on the ecosystem, are gaining strength, renewing ideas and injecting new research and perspectives into doing Science, through the low consumption of resources to the low cost of raw material used, whether in the reuse of material or even in the use of materials previously never thought of before.

Key words: zeolites, aluminosilicate, ion Exchange, waste treatment

FIGURAS

FIGURA 1 - Representação gráfica de uma zeólita do tipo sodalita. (a) com os átomos de oxigênio (○) e alumínio (●); (b) representação simplificada.....	15
FIGURA 2 - Estrutura básica das zeólitas. (A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio (círculo vazio) nos vértices; (B). Tetraedro com átomos de Al substituindo Si e ligado a um cátion monovalente (círculo cinza); (C) Átomo divalente (círculo cinza) para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros.....	16
FIGURA 3 - SUC's das zeólitas.....	17
FIGURA 4 - Principais fontes de zeólitas no Brasil.....	18
FIGURA 5 - Mecanismo de síntese de zeólita.....	23
FIGURA 6 - Síntese das zeólitas X e A.....	24
FIGURA 7 - Exemplos de zeólitas mesoporosas (2-50nm de diâmetro).....	25
FIGURA 8 - Diferentes poros formados pelo uso do elemento germânio como DAS inorgânico.....	28
FIGURA 9 - Difração dos elementos molibdênio e cobre, com a radiação de fundo ($K\beta$) e o contínuo.....	27
FIGURA 10 - Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura-MEV.....	28
FIGURA 11 - Representação esquemática utilizada na microscopia eletrônica de transmissão - MET.....	29
FIGURA 12 - Difratoograma do alumínio metálico.....	30
FIGURA 13 - Difratoograma de zeólitas.....	30
FIGURA 14 - Representação esquemática da espectrometria de fluorescência de raios x	31
FIGURA 15 - Exemplo de troca iônica em zeólita.....	32
FIGURA 16 - Exemplo de resina de troca catiônica com ácido forte.....	34
FIGURA 17 - Influência da temperatura na adsorção dos íons metálicos pela esolecita..	39
FIGURA 18 - Influência do pH na adsorção dos íons metálicos (■ cromo (III), □ níquel (II), ● manganês (II) e ○ cádmio (II)).....	40
FIGURA 19 - Peneira molecular.....	41
FIGURA 20 - captura de uma biomolécula na cavidade da zeólita X.....	41

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 - Abundância dos elementos na crosta terrestre.....	13
TABELA 2 - Composição mineralógica da crosta terrestre.....	14
TABELA 3 - Produção e uso de zeólita natural por país.....	19
TABELA 4 - Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas.....	20
TABELA 5 - dados termodinâmicos da troca iônica de argila pilarizada e natural.....	34
TABELA 6 - Seletividade de zeólitas por íons em solução.....	36
TABELA 7 - Uso de zeólitas naturais no processo de troca iônica.....	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Minerais: silicatos.....	13
2.2 Zeólitas.....	14
2.3 Classificações e fontes.....	17
2.4 Uso comercial.....	19
2.5 Síntese.....	21
2.6 Técnicas de caracterização.....	25
2.7 Troca iônica.....	31
2.8 Utilização como despoluidores.....	36
3. CONCLUSÃO.....	42
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Durante toda a história da humanidade, o meio ambiente proveu o ser humano de materiais essenciais para sua subsistência e evolução, não apenas enquanto sociedade moderna, mas também biologicamente enquanto raça. Ao passo que a sociedade humana foi-se evoluindo, mais e mais recursos foram sendo absorvidos dos recursos do planeta, consumindo-os ao quase esgotamento, até que novas tecnologias vinham sendo implementadas, e o consumo dos recursos demandavam cada vez mais quantidade.

Hoje exige-se uma necessidade de repensar os métodos de crescimento social e econômico, já que desde a higiene pessoal até a forma como as indústrias se organizam, há a geração de resíduos que hoje já se tem absoluta certeza de que virá a comprometer, de forma irreversível as futuras gerações, e quiçá o destino da humanidade como um todo. Atualmente, os resíduos industriais e residenciais são um problema que deve ser constantemente combatido, utilizando-se da ciência como uma ferramenta poderosa para alcançar este objetivo.

Na atual situação mundial, onde a preocupação com a poluição do meio ambiente é uma crescente, nunca são suficientes os estudos e as abordagens acerca das técnicas de despoluição, principalmente quando se visa a utilização de recursos naturais que podem ser reaproveitados após seu uso ou sintetizados em laboratórios sem risco de aumentar a degradação ambiental, como é o caso das zeólitas, minerais aluminossilicatos de conhecida capacidade de troca iônica, que acaba por gerar não apenas uma economia, mas também diminui-se os rejeitos graças à reutilização de materiais, prolongando assim sua vida útil e diminuindo os impactos com seu descarte, além, claro, da seletividade por inúmeras espécies, incluindo aquelas que são mais poluidoras (DYER, MIKHAIL, 1985)

As propriedades das zeólitas são de suma importância quando se trata de tratamento de rejeitos e da grande proporção que essas novas tecnologias vêm tomando com o passar dos anos. De poucos minerais naturais, há mais de uma centena de espécies diferentes já sintetizadas com número a crescer, o rápido desenvolvimento de novas técnicas de tratamento ambiental pode colocar a ciência em um novo patamar de desenvolvimento sustentável.

Quimicamente falando, a exploração das propriedades de trocas iônicas e de adsorção, e seus poros trilham novos caminhos na ciência dos minerais. As principais técnicas de síntese das zeólitas, e suas técnicas de caracterização. A revisão bibliográfica aborda neste trabalho, seus usos tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial. Exemplos de aplicações reais

frente a acontecimentos históricos e comparações de resultados da própria bibliografia levantada. As definições e identificações dos minerais como um todo e os minerais selecionados neste trabalho servirão como base de observação para a dinâmica do mercado de consumo e a necessidade industrial da produção das zeólitas. As técnicas de sintetização complementam as necessidades do mercado mundial do consumo e as demandas ecológicas do crescimento ambientalmente consciente, servindo como alternativas a demandas não apenas do ponto de vista industrial do uso direto da zeólitas, mas também das demandas por soluções ambientais dos descartes de rejeitos em outras indústrias (IZIDORO, 2013).

As técnicas de caracterização e de identificação dos minerais dão a direção no tocante às características dos minerais. Suas propriedades, estruturas e características são reveladas aí, podendo através deste ponto direcionar o uso mais apropriado dos minerais, além de reforçar outras propriedades ainda mais usuais, como a capacidade de troca iônica e a peneira molecular. Duas propriedades que juntas são o coração do uso e aplicabilidades das zeólitas, pontos que são explorados intensamente desde meados do século 20 até os dias de hoje, sempre buscando novas alternativas de aplicações e usos (KLEIN, DUTROW, 2012). Ambientes aquáticos geralmente são os mais preocupantes uma vez que a água é fundamental para a manutenção da vida como se conhece, e as pesquisas parecem avançar bastante na área de contaminação de resíduos, já que cada vez mais pessoas habitam o planeta, gerando cada vez mais resíduos residenciais, poluindo cada vez mais os recursos hídricos (JIMENEZ et al, 2004). Como se já não fossem elevadas o suficiente as contaminações provenientes das indústrias com a promessa do desenvolvimento, muitas vezes não tão sustentável. Serão abordadas técnicas como a difração de raios X, a microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e a espectrometria de fluorescência de raios x como três importantes técnicas de identificação, focando-se em difração de raios x por preferência do autor deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Minerais: silicatos

Um mineral é um sólido de ocorrência natural com um arranjo atômico altamente ordenado e uma composição química homogênea e definida, mas não necessariamente fixa. Minerais são frequentemente formados por processos inorgânicos (KLEIN, DUTROW, 2012).

Quando se fala de mineral, pensa-se logo em materiais óbvios e de características comuns, como suas origens e suas formas, como cristais límpidos, sólidos e vistosos. Porém, há nuances a serem observadas, citando como exceções à regra dos minerais sólidos os hidratos gasosos, e à regra da formação puramente inorgânica como os ossos, cálculos renais, conchas e pérolas, que são formados por organismos. Outro ponto a se observar são as fórmulas definidas, que significa que haja uma repetição definida em uma proporção conhecida de elementos a formarem os minerais, claro, sem necessariamente excluir os elementos de pouca ocorrência, que por muitas vezes são os responsáveis pelas diferentes características individuais, mas não de grupos (KLEIN, DUTROW, 2012).

Os minerais são abundantes em todo o universo, sendo encontrado em corpos celestes diversos inclusive na Terra, onde são normalmente observados na crosta e nas regiões mais internas do planeta (Tabela 1).

O oxigênio, o silício e o alumínio são os três elementos mais abundantes da crosta terrestre (Tabela 2), sendo responsáveis assim por mais de 80% dos elementos presentes na superfície de nosso planeta, dos quais, os silicatos compõem mais de 90% dos minerais da crosta (KLEIN, DUTROW, 2012).

Tabela 1: Abundância dos elementos na crosta terrestre (KLEIN, DUTROW, 2016).

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA (%)
O	47
Si	27
Al	8
Fe	5
Ca	4
Na	3
K	2
Mg	2
Outros	2

Tabela 2: Composição mineralógica da crosta terrestre. (KLEIN, DUTROV, 2016).

MINERAL	ABUNDÂNCIA (%)
Plagioclásio	39
Feldspatos alcalinos	12
Quartzo	12
Piroxênios	11
Anfibólios	5
Micas	5
Argilominerais	5
Outros silicatos	3
Não silicatos	8

2.2 Zeólitas

A história das zeólitas começou há cerca de 250 anos, em 1756, com a descoberta da estilbita pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, um mineral que parecia ferver quando levado a uma chama. Esta nova família de materiais foi chamada de zeólitas, cuja etimologia tem origem nas palavras gregas “zeo” e “lithos” que significam respectivamente “ferver” e “pedra”, ou seja “pedra que ferve”. Por aproximadamente 200 anos, os cristais de zeólitas foram expostos em museus e utilizados como objetos de decoração por apresentar combinação de cristais muito bonitos e formas distintas. Com a descoberta de que as zeólitas poderiam ser obtidas por vias sintéticas, produzidas em laboratório e não apenas como constituintes de rochas vulcânicas surgiram descobertas e aplicações em muitas áreas (VIEIRA et al, 2014)

As zeólitas fazem parte do grupo dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. São compostos aluminossilicatos, do grupo dos tectossilicatos, com estruturas contendo cavidades na forma de canais e gaiolas ocupadas por íons extra-estruturais e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo trocas iônicas e reversibilidade de desidratação. Na estrutura espacial, os átomos de O formam um tetraedro em torno de um átomo de Si ou de Al (nas zeólitas mais comuns) numa estrutura básica TO_4 , (T=metal, geralmente Si ou Al, podendo ser outros, como B, Fe, Ge, etc). Como suas valências são diferentes, um dos átomos de oxigênio dos vértices se liga a cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+} (principalmente Na^+ e Ca^{2+}) para compensar a carga negativa que se forma (SHINZATO, 2007). Uma fórmula molecular idealizada das zeólitas é $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$, onde M é o cátion de valência

n , m é o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária respectivamente (LUZ, 1994).

Os poros das zeólitas são formados graças aos arranjos (bi ou tridimensionais) dos tetraedros TO_4 que as compõem, gerando inúmeras lacunas e vacâncias na estrutura, que lhes conferem propriedades importantes para a indústria (Figura 1).

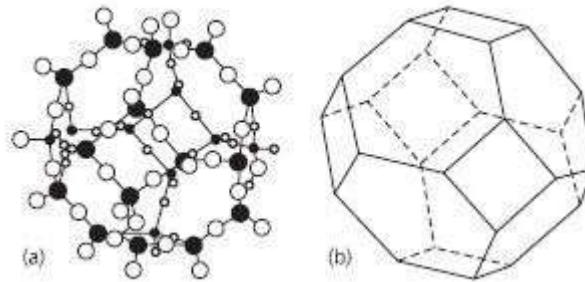


Figura 1: Representação gráfica de uma zeólita do tipo sodalita. (a) com os átomos de oxigênio (\circ) e alumínio (\bullet); (b) representação simplificada (LUNA, SCHUCHARDT, 2001).

Assim sendo, as unidades secundárias de construção são as representações planificadas de como os tetraedros se organizam na rede. São chamadas de estruturas secundárias, conhecidas como USC, pois as unidades primárias (e mais importantes) que formam as zeólitas são justamente os tetraedros de TO_4 (Figura 2). Esta planificação apenas simplifica os desenhos e as repetições básicas que a ordenação dos tetraedros possui: cada vértice representa um átomo T e cada aresta representa uma ponte entre o oxigênio e os dois átomos T (BRAGA, MORGON, 2007).

As zeólitas, sendo tectossilicatos de alumínio com sódio, cálcio e potássio, exibem vários tipos de estruturas com diferentes tipos de vazios intracristalinos (cavidades e canais), os quais podem representar mais de 50% do volume total do cristal e diferentes tamanhos de poros onde os cátions ou moléculas podem penetrar. Como consequência, elas apresentam propriedades físico-químicas que as tornam capazes de serem utilizadas em várias aplicações industriais como catalisadores, trocadores iônicos, peneiras moleculares com seletividade de adsorção e desidratação de gases e líquidos.

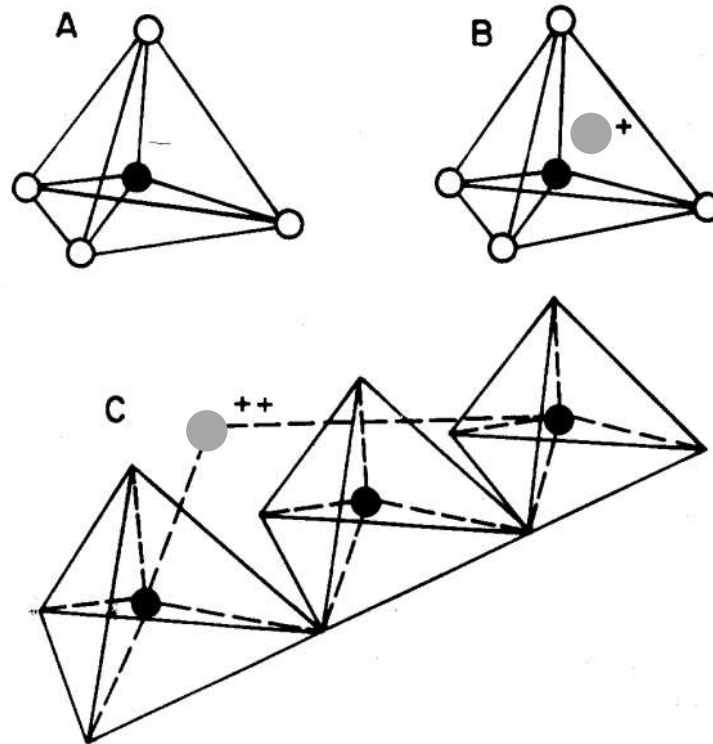


Figura 2: Estrutura básica das zeólitas. (A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio (círculo vazio) nos vértices; (B). Tetraedro com átomos de Al substituindo Si e ligado a um cátion monovalente (círculo cinza); (C) Átomo divalente (círculo cinza) para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros; (LUZ, 1994)

Já as subunidades estruturais, chamadas de SUE's diferem das SUC's por serem unidades que podem originar precursores para os crescimentos minerais, enquanto as SUC's representam apenas as redes e as ligações entre os tetraedros (Figura 5). As SUE's nada mais são do que a união de maneira distinta de algumas SUE's, formando assim cavidades complexas que representam uma unidade mínima, podendo dar origem a várias zeólitas diferentes (BRAGA, MORGON, 2007).

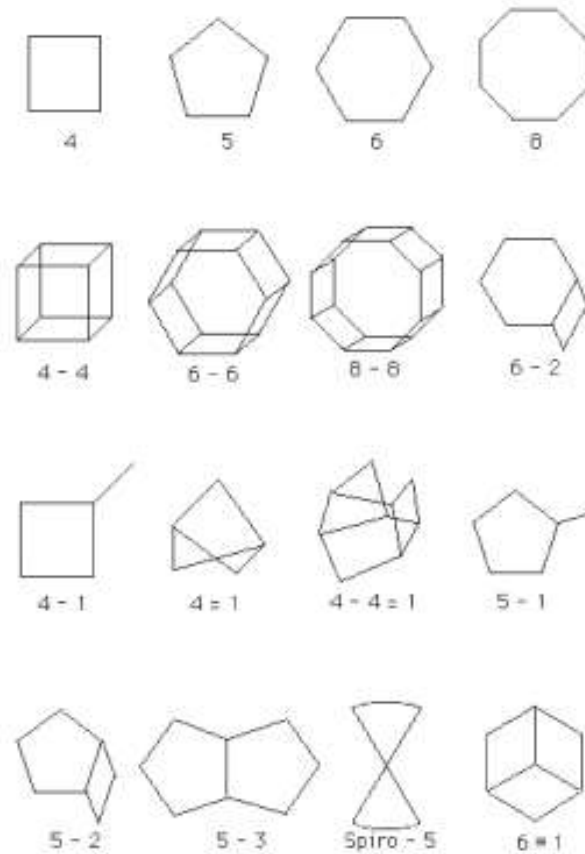


Figura 3: SUC's das zeólitas. (MINTOVA, 2016).

2.3 Classificações e Fontes

As zeólitas são divididas em naturais e sintéticas, sendo que o número de zeólitas sintéticas é muito maior que o número de zeólitas naturais, dadas as condições e os interesses nas sínteses. A quantidade de jazidas de zeólitas no mundo é alta, e em países onde há abundância de zeólitas para serem exploradas há uma enorme produtividade/extração desse mineral graças as suas características peculiares, como os canais que dependendo de seu tamanho podem selecionar desde pequenos íons a moléculas grandes. Já no Brasil, a quantidade de jazidas de zeólitas naturais não é grande o suficiente para ser explorada, apesar de já terem sido achadas fontes naturais de zeólitas em algumas regiões, como as Bacias do Paraná (SP, MG e MS), do Parnaíba (MA e TO) e na Potiguar (RN), porém, nada significativa a ponto de ser explorado para consumo. (Figura 6).

Existem aproximadamente 50 zeólitas naturais reconhecidas pelo IMA (International Mineralogical Association), e cada uma delas pode derivar de ambientes geológicos variados,

como depósito salino, característico de bacias fechadas em regiões áridas ou semi-áridas, sendo, portanto, muito rico em carbonatos de sódio dissolvidos, resultando em um pH próximo de 9,5 (Quênia); depósito de solo alcalino, forma-se em regiões áridas e semi-áridas e em ambientes de pH elevado, devido à concentração de sais de sódio, resultantes de processos de evaporação (Tanzânia);

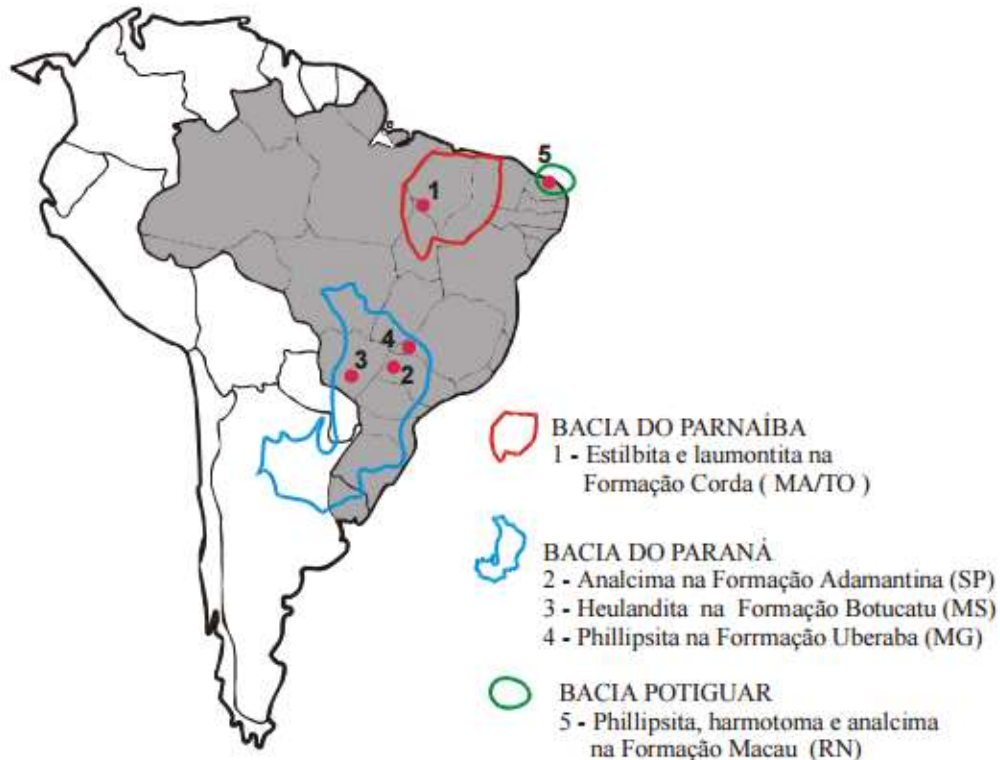


Figura 4: Principais fontes de zeólitas no Brasil (LUZ, 1994).

A formação de zeólita nesse tipo de ambiente é característico de diagênese (transformação geológica a baixas temperaturas que ocorre no mineral após sua sedimentação) em espessos pacotes de sedimentos vulcanoclásticos (Japão); depósito de sistemas abertos, formado a partir de material vulcânico, em sistemas abertos de lagos de água doce ou sistemas de água subterrânea (Estados Unidos); depósito hidrotermal, associados a depósitos metálicos (Estados Unidos) e depósito de sedimentos marinhos, onde as zeólitas formam uma grande variedade de sedimentos marinhos e ocorrem em um grande número de extratos de rochas sedimentares. A maioria das zeólitas nos sedimentos marinhos formou-se através da reação de material vítreo com fluidos aprisionados, mas normalmente a quantidade do argilomineral excede o conteúdo da zeólita. (LUZ, 1994).

Já as zeólitas sintéticas representam em proporção quase a mesma quantidade das zeólitas naturais. As sínteses tiveram início nos anos 50 do século XX, não necessariamente

possuindo correspondentes naturais. Diferentes dos minerais naturais, as zeólitas sintéticas possuem as vantagens da regularidade dos cristais sintetizados e da pureza dos mesmos, sendo uma grande vantagem frente aos cristais encontrados na natureza. Além do mais, a possibilidade da síntese pode direcionar os objetivos industriais, criando-se zeólitas para fins bastante específicos, como para selecionar moléculas ou materiais que não poderiam separados por zeólitas naturais, sendo uma desvantagem o custo de síntese destes tectosilicatos. (KLEIN, DUTROW, 2012)

2.4 Uso Comercial

Conforme as reservas de zeólitas no mundo variam, também variam o consumo, porém, ainda assim, são minerais amplamente utilizados em várias áreas, como na agricultura, no gado, na indústria, na construção civil dentre outros (tabela 1).

Tabela 3: Produção e uso de zeólita natural por país (USGS, 2016).

País	Ano	Uso	Produção (10 ³ t)
Japão	2015	Indústria de papel	140
Estados Unidos		Agricultura, aditivo alimentar, cultura d'água	65,5
Ex-URSS		Descontaminação radioativa de Chernobil	60
Cuba		Diversos Usos	35
Produção estimada			166.450

A importância econômica da zeólitas está diretamente relacionada com a sua aplicação e a quantidade variada de áreas afins ao seu uso. A tabela 2 mostra algumas características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas. Dessa maneira, as várias formas de uso das zeólitas tornam este grupo de minerais bastante atrativos. Dentre os usos mais comuns estão:

Na construção: bloco de rocha; cimento pozolânico e concreto; agregados leves;

Uso dependente das propriedades de troca iônica: agricultura; detergentes; tratamento de água e efluentes; tratamento de licores radioativos;

Usos em função das propriedades de adsorção: dissecação/aquecimento solar/refrigeração; purificação e separação industrial de gases; controle de odor; catálise; nutrição animal;

Tabela 4: Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas

Zeólita	Tamanho do poro (Å)	Composição		Principais Usos
		Si/Al	Cátion	
Poros grandes (máximo 7,5Å)				
X	7x4	1-1,5	Na	Craqueamento e redução catalítica seletiva de NO, NO ₂ ; remoção de CO ₂ ; separação de frutose-glucose; separação de N ₂ atmosférico.
Y	7x4	1,5-3	Na	
US-Y	7x4	>3	H	
Modernita	6x7	5,5	*N*	Hidroisomerização; desengraxante. tratamento de rejeito nuclear. tratamento de esgoto.
Modernita	6x7	5-6	Na	
Modernita	6x7	5-10	H	
Poros médios (máximo 6,3Å)				
Ferrierita	5,5x4,8	5-10	H	Desengraxante. Catalisador corretivo. Remoção de SO _x , NO _x , traços orgânicos da água. Craqueamento catalítico.
Tipo L	6	3-3,5	K	
Silicalita	6	Infinito	H	
ZSM-5	6	10-500	H	
Poros pequenos (máximo 4,3Å)				
Cabazita	4	4	*N*	Tratamento de resíduo radioativo. Tratamento de esgoto, resíduo nuclear. Craqueamento catalítico, remoção de metais.
Clinoptilolita	4x5	5	*N*	
Erionita	4	4	*N*	Concentração de álcoois. Construtor de detergentes; remoção de CO ₂ .
Philipsita	3	2	*N*	
A	3	1	K, Na	Separação de iso/n-parafina; produção de O ₂ .
A	4	1	Na	
A	5	1	Ca, Na	

N=zeólita natural com cátion variável – comumente representada por Na, Ca, K, Mg

Fonte: modificado de HARBEN & KUZVART 1996

O uso das zeólitas como trocadores iônicos para remoção de metais pesados poluentes de águas de rejeitos, embora atrativo, é muitas vezes impedido devido à composição química complexa dos sistemas aquosos a serem purificados. Zeólitas exibem grandes seletividades por

certos cátions, o que é vantajoso para a remoção de um único cátion, porém, desvantajoso para um conjunto de espécies poluentes (COLLELA, 1996).

2.5 Síntese

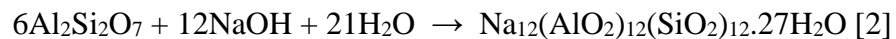
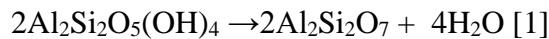
No estudo dos minerais, o crescimento de um cristal é feito a partir de um processo chamado de nucleação. Neste processo, há a formação de uma única unidade de cristal, também conhecida como gérmen de nucleação. Com a formação deste gérmen, ocorre o processo, que pode acontecer ou em uma solução ou mesmo em uma espécie fundida, e em ambos os casos, em igual situação de supersaturação. No caso das soluções, quando ocorre a redução da quantidade de solvente, gera-se um estado de supersaturação em que o cristal nucleante servirá para direcionar o crescimento do mesmo e assim formar uma estrutura caracteristicamente conhecida, com seus íons ordenadamente organizados, caso o processo de evaporação do solvente seja suficientemente lento (KLEIN, DUTROW, 2012).

Também pode ocorrer com o resfriamento, já que o calor tende a dissolver mais partes equivalentes às mesmas quantidades de solventes a menores temperaturas. Conforme a solução esfria, a quantidade de partículas dissolvidas vão diminuindo até que os cristais comecem a se formar. O mesmo vai acontecer com a diminuição da pressão de um sistema: com a pressão maior, as interações aumentam e com isso a solubilidade das partículas no solvente também aumentam. Diminuindo-se a pressão, as interações diminuem e assim também a solubilidade.

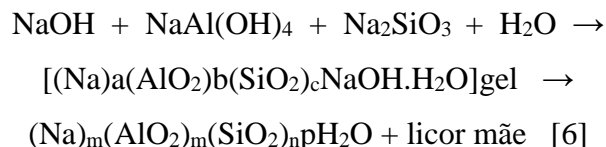
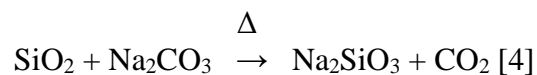
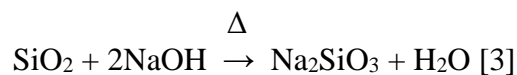
A síntese, conforme já citado anteriormente, vem para sanar não apenas a baixa variedade de zeólitas naturais, como também para ampliar seu potencial industrial e expandir a seletividade dos minerais em busca de maiores utilizações para sistemas mais complexos. De um modo geral, a síntese das zeólitas envolvem dois processos comercialmente mais comumente utilizados, que são o processo de conversão do caulim e o hidrogel, que faz parte do processo hidrotérmico (LUZ, 1994).

O caulim utilizado para a síntese de zeólitas é uma das possíveis fontes utilizadas para esta produção, sendo possível se utilizar de quaisquer materiais que possam fornecer em sua composição grandes quantidades de sílica e alumínio, como é o caso das cinzas de carvão e cinzas de casca de arroz (IZIDORO, 2013). Conforme a literatura, esses materiais são encontrados facilmente pelo mundo, uma vez que o consumo de carvão mineral não tende a findar de imediato (ANEEL, 2017), gerando assim uma quantidade muito grande de rejeitos que precisam ter um destino definido, resolvendo assim outro problema muito conhecido.

Para a conversão do caulim, a primeira etapa consiste na desidratação do mesmo através de calcinação (500° - 600°C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido “in-situ” pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C. As reações de síntese da zeólita “A” a partir do caulim são encontradas nas reações 1 e 2 (LUZ, 1994):



Já o processo hidrogel parece ser o berço de todas as variantes já encontradas na literatura e mais largamente utilizadas. Aqui, as zeólitas são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100psi (reação 3), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio na reação 4. O aluminato pode ser obtido de acordo com a reação 5, pode-se então formar misturando-o ao silicato (reação 6) e gerando a zeólita, com arranjos estruturais ordenados, através da cristalização controlada do gel (LUZ, 1994).



O processo hidrotérmico, que engloba o processo hidrogel, aparece comumente como referência para a síntese das zeólitas, tanto pela criação da complexa estrutura como através da criação de um único cristal ou estrutura de partida e então iniciando-se o processo de

crescimento do cristal por meio da nucleação. A partir daí, dependendo dos agentes de direcionamento de estrutura (SDAs, em inglês), pode-se fazer o direcionamento do crescimento dos cristais e produzir as zeólitas altamente seletivas.

No mais, apesar do entendimento da sintetização dos minerais citados, há a necessidade de verdadeiramente compreender como ocorre esse processo de síntese e da real compreensão de suas propriedades (figura 7). Já é conhecida a ideia da cristalização das zeólitas é um processo cinético controlado (figura 8), e que mesmo quando todos os reagentes oferecem algum grau de importância na construção do mineral, o formato e o tamanho dos SDAs podem influenciar diretamente no tamanho das cavidades dos cristais sintetizados, regendo assim sua seletividade.

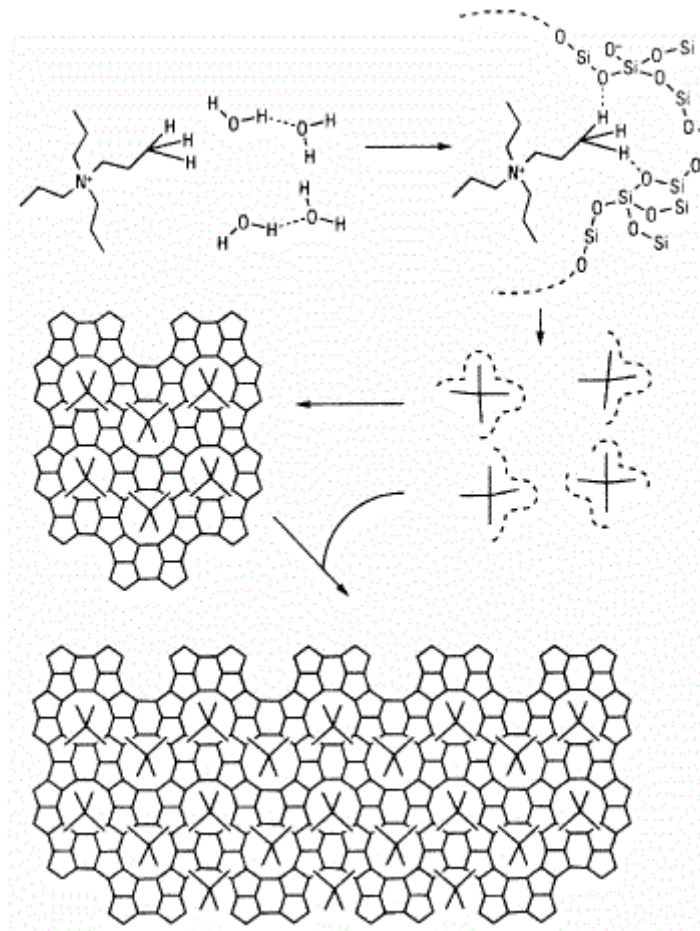


Figura 5: Mecanismo de síntese de zeólita (LUNA, SCHUCHARDT, 2001).

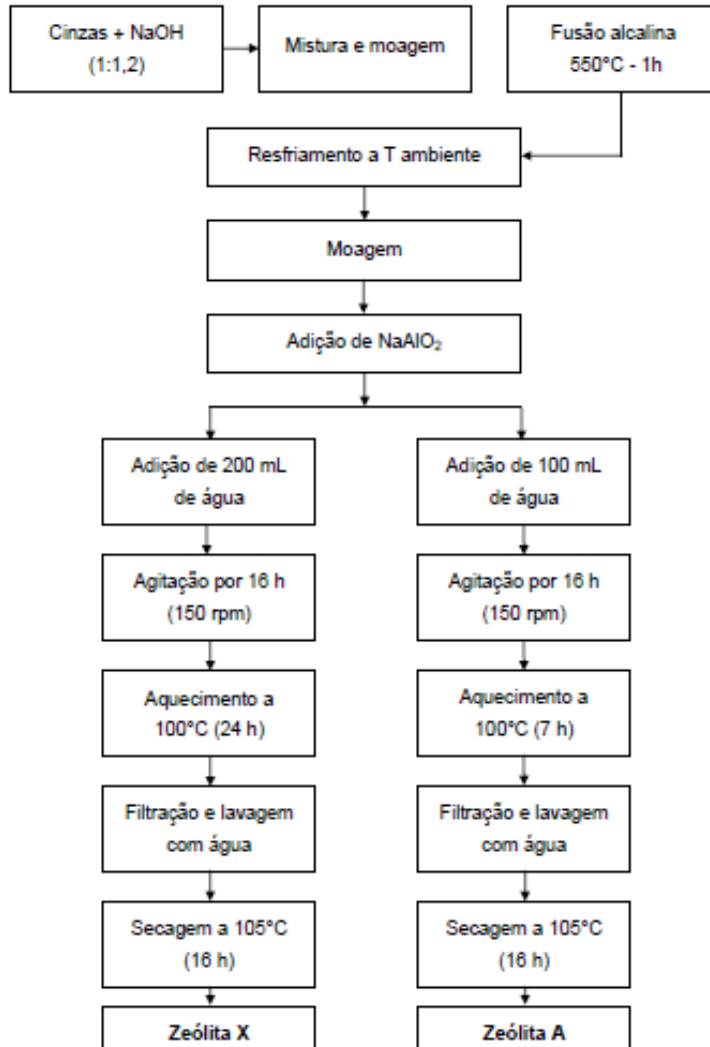


Figura 6: Síntese das zeólitas X e A (IZIDORO, 2013).

Para isso, estudos e testes são feitos continuamente, inclusive o aprimoramento da criação de nanocristais de zeólitas, com poros não maiores que 2nm, diferentes das zeólitas com grandes cavidades, conhecidas por mesoporos (Figura 9), que podem reduzir ou até mesmo dizimar problemas rotineiros obtidos em zeólitas comuns, como a obstrução dos poros e desativação dos seus sítios, já que nelas, geralmente a seleção de moléculas com diâmetros abaixo de 1Å. SDAs comumente utilizados são moléculas orgânicas, como aminas substituídas ou não (dependendo do tamanho dos poros desejados) ou ainda elementos químicos para um DAS inorgânico (figura 10), como é o caso do germânio (MINTOVA, 2016).

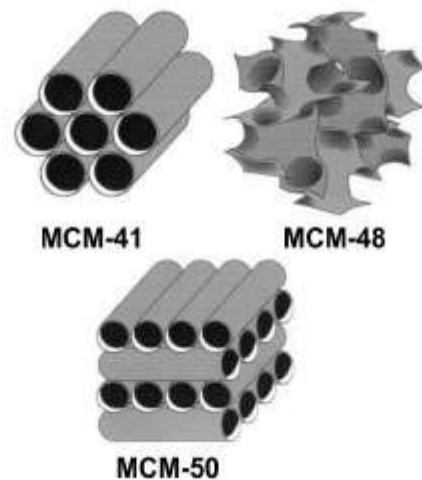


Figura 7: Exemplos de zeólitas mesoporosas (2-50nm de diâmetro) (MINTOVA, 2016).

Antes de alcançar as indústrias, as pesquisas laboratoriais são fundamentais para os avanços tecnológicos necessários, e isso requer manipulações e pesquisas dos materiais de interesse comercial. Vários casos na atualidade, como o já citado nanocristal zeolítico, vem ganhando espaço entre pesquisadores e assim novas alternativas também acabam sendo desvendadas, abrindo novos horizontes para a ciência.

Os testes envolvendo a síntese de zeólitas bidimensionais são mais interessantes à ciência propriamente dita que à indústria, oferecendo informações novas no âmbito das sínteses e dos comportamentos desses cristais sintetizados. As zeólitas bidimensionais, que hoje são parte de um grupo em crescimento, contendo já um número máximo de cinquenta tipos diferentes, conseguem resolver o problema da massa das zeólitas nos processos de difusão, se diferenciam também pela sua textura e pelas suas características catalíticas não usuais, sobressaindo sua facilidade em transportar massa, porém mantendo as características típicas de sua estrutura (MINTOVA, 2016).

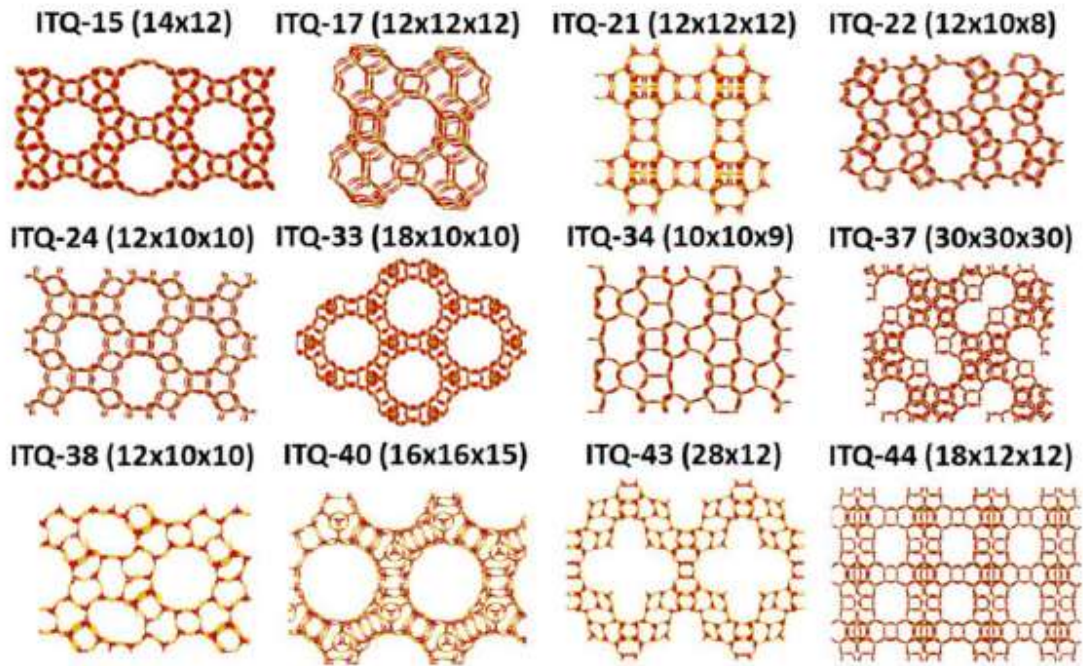


Figura 8: diferentes poros formados pelo uso do elemento germânio como DAS inorgânico (MINTOVA, 2016).

2.6 Técnicas de caracterização

Todo mineral pode ser reduzido a uma estrutura básica que irá se repetir indefinidamente ao longo do material. A esta estrutura chamamos de célula unitária. Ao todo, há sete diferentes tipos de células unitárias que servirão de base para todos os minerais conhecidos até então. Elas se dividem em cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico, hexagonal, monoclinico e triclinico, onde cada uma apresentará ângulos e arestas diferentes. Os empacotamentos, que gerarão os diferentes tipos de cristais, podem ser simples, de corpo centrado, que é quando há um átomo no centro de cada ponto da rede cristalina, ou de face centrada, quando há um átomo por ponto da rede cristalina, gerando ao todo 14 Redes de Bravais.

A caracterização dos minerais se faz necessária para compreender propriedades inerentes aos mesmos, tanto físicas quanto químicas. É através das técnicas de caracterização que é possível determinar inúmeras informações sobre os minerais, como fórmulas e empacotamentos. No ramo da cristalografia, há diversas formas de se obter essas caracterizações, dentre elas, técnicas de feixes de elétrons e as que se utilizam da difração de raios x.

A utilização dos raios X para a determinação da composição de minerais se torna acurada, pois a distância entre os planos cristalinos é da mesma ordem do comprimento de onda

da radiação x, correlacionando ao incidir sobre o cristal o ângulo de difração com a distância dos planos, conforme descreve a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

A utilização da difração de raios x não apenas informa a composição do mineral, mas também como este se encontra organizado no espaço.

Os raios x são produzidos pela excitação de elétrons de uma partícula que então são desacelerados, gerando dessa forma um espectro contínuo, pois não há uma desaceleração uniforme dos elétrons. Já o espectro característico é formado quando um elétron de um elemento alvo de análises salta da camada K para camadas mais externas e então um elétron da camada L preenche sua lacuna, gerando assim o pico conhecido por $K\alpha$, característico e importante na determinação dos cristais, que é o comprimento de onda geralmente selecionado para identificação. Para tanto, é necessário usualmente se utilizar de um filtro para eliminar do difratograma os comprimentos de onda do espectro contínuo e o $K\beta$, que também é considerado como radiação de fundo, sendo desprezado na análise, como é mostrado na figura 11 .

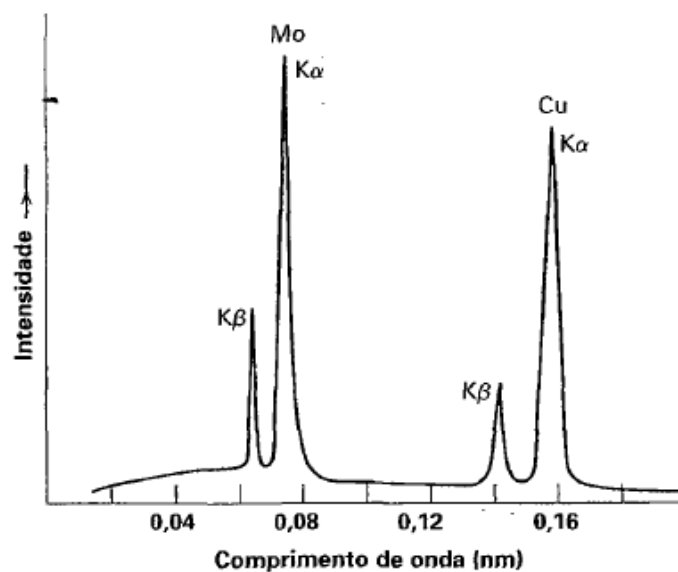


Figura 9: Difração dos elementos molibdênio e cobre, com a radiação de fundo ($K\beta$) e o contínuo. (KLEIN, DUTROW, 2012).

Com técnica que utiliza feixes de elétrons temos comumente o Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV (figura 12), que nos dá informações da morfologia superficial dos cristais; Microscópio Eletrônico de Transmissão – MET (figura 13), que nos oferece informações de nanoáreas; Análise por Microsonda Eletrônica (ME), que nos fornece uma análise agora qualitativa do mineral em um volume pequeníssimo de material. Nas três técnicas citadas, há o bombardeamento de um feixe de elétrons sobre uma porção de amostra cristalográfica que então

gera uma imagem em microscópio da estrutura do cristal, apenas diferenciando-se as análises qualitativas da quantitativa.

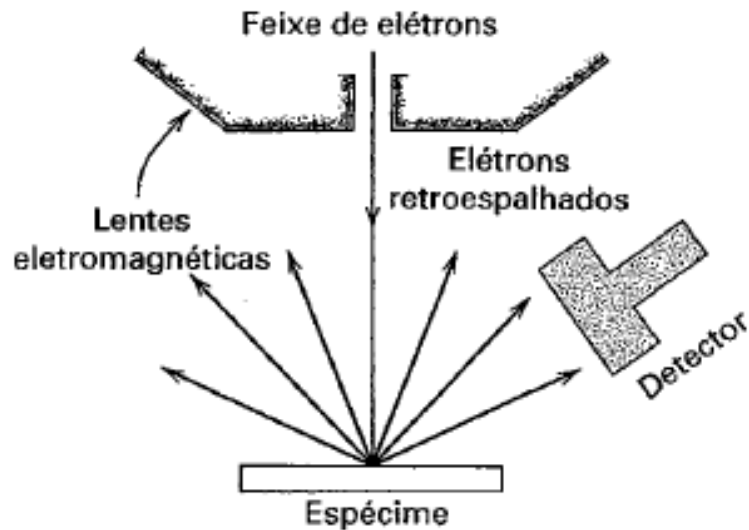


Figura 10: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura-MEV (KLEIN, DUTROW, 2012).

O processo de difração ocorre quando um feixe de onda (no nosso caso uma radiação eletromagnética) passa por uma fenda, fazendo com que esta onda sofra um espalhamento. No caso da difração de raios x para a identificação de cristais, a radiação x é absorvida pelos átomos dos cristais fazendo com que eles vibrem na mesma intensidade, e depois essa energia é emitida com um espalhamento. Caso ocorram interferências construtivas, ocorre a difração, e a partir da medida da distribuição dos raios difratados é possível determinar estrutura, grupos de simetria, composições e outras características cristalográficas. (KLEIN, DUTROW, 2012).

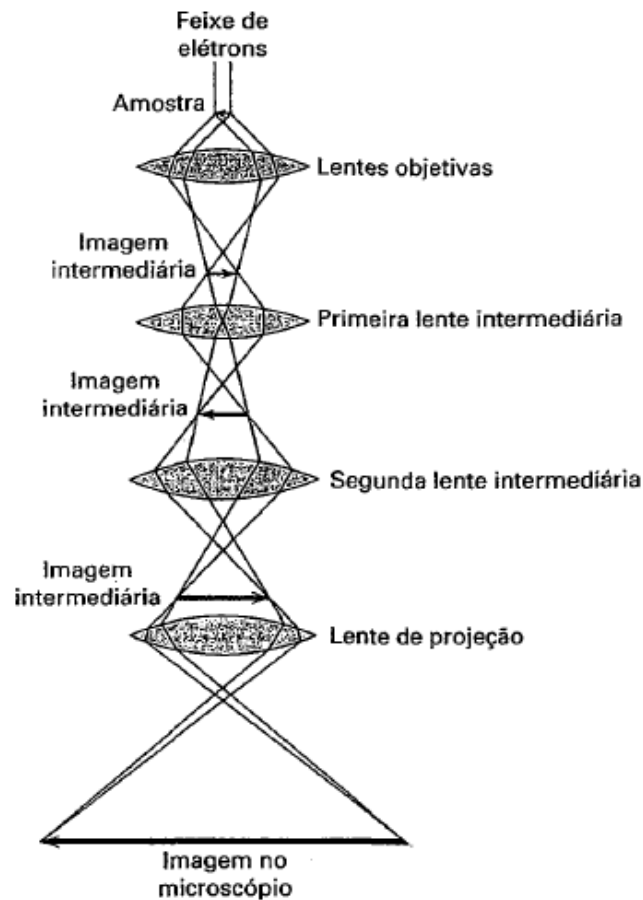


Figura 11: Representação esquemática utilizada na microscopia eletrônica de transmissão-
MET (KLEIN, DUTROW, 2012)

A grande dificuldade de conseguir sintetizar um cristal perfeito fez com que a técnica evoluísse da difração em monocristais para a difração em pó, onde o cristal é pulverizado, aglomerado em um elipsoide e então depositado sobre uma estampa de vidro. Como o cristal encontra-se aglomerado de forma desordenada, o elipsoide é rotacionado ao passo que é bombardeado com os feixes de raios x, sofrendo difração em infinitas direções, capturando todos os possíveis planos que possam existir no mineral. Para que se possa registrar todos eles, a difração ocorre dentro de uma câmera cilíndrica que será revestida de papel filme fotográfico, conforme o método Straumanis (KLEIN, DUTROW, 2012). A figura 14 mostra o difratograma de raios x do alumínio com os respectivos planos de difração e a figura 15 difratogramas de raios x de zeólitas;

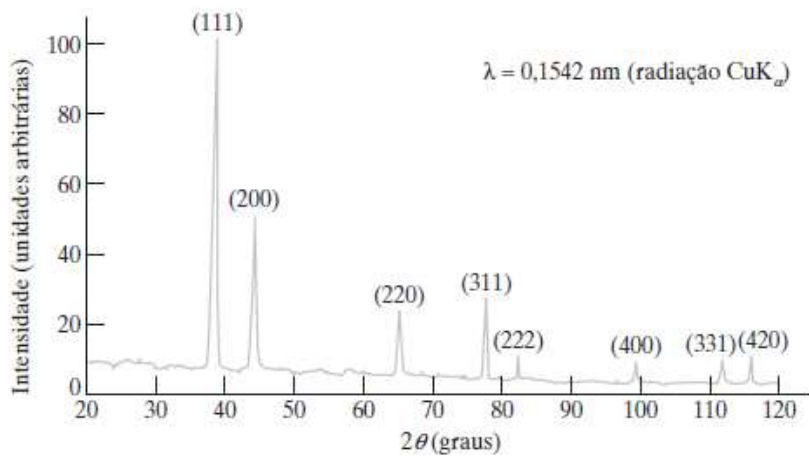


Figura 12: Difratoograma do alumínio metálico (SHAKELFORD, 2008).

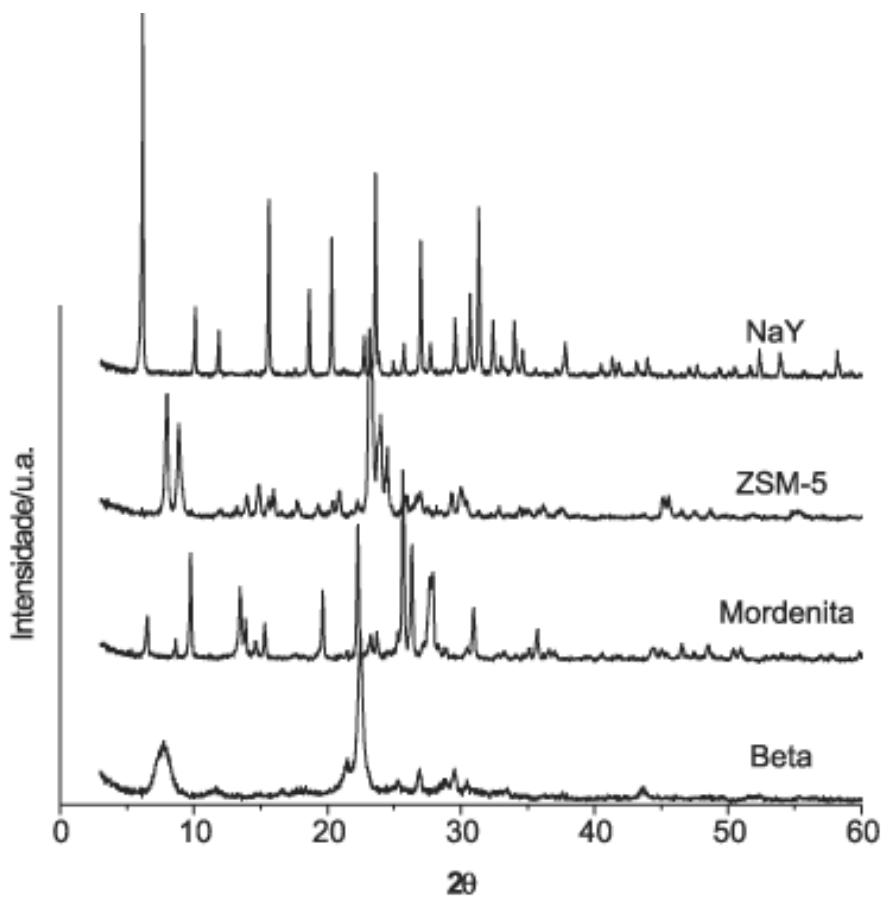


Figura 13: Difratoogramas de diferentes zeólitas (PERGHER et al, 2005)

Outra técnica de caracterização é a análise elementar por fluorescência de raios x, que consiste em qualificar ou quantificar a intensidade dos raios x emanados do material analisado. A amostra material é excitada fazendo com que os elétrons das partículas sejam excitados e saltem de camadas mais internas para camadas mais externas seguidamente. Ao retornarem

para seu estado fundamental de energia, são emitidas radiações em forma de raios x característico, já que cada elemento apresentará um comprimento de onda próprio que o identificará, ocasionando assim a sua identificação. Esta técnica é bastante utilizada para definir a composição de minerais tais como terras raras e cerâmicas. (KLEIN, DUTROW, 2012).

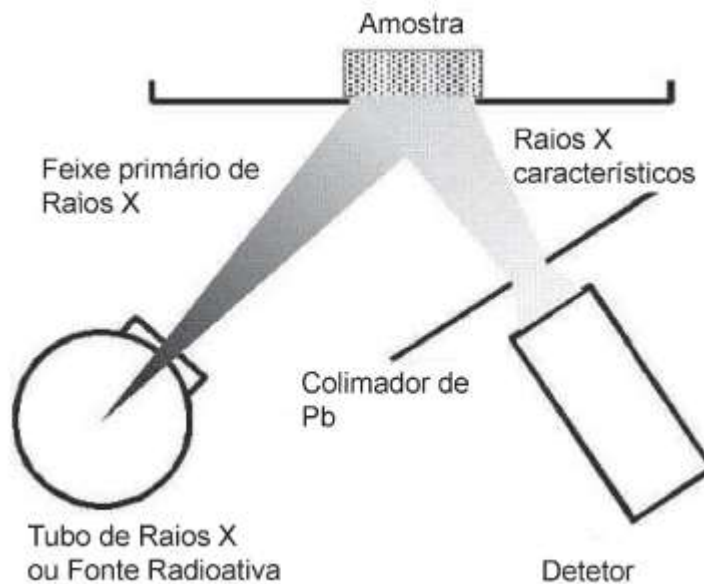


Figura 14: Representação esquemática da espectrometria de fluorescência de raios x

2.7 - Troca Iônica

Graças aos grandes espaços intersticiais provenientes da estrutura cristalina das zeólitas, seus poros oferecem a estes cristais a grande capacidade de adsorver espécies químicas.

O grande advento da utilização das zeólitas possibilitou não apenas o uso dos minerais naturais, mas também a síntese de exemplares com infinitas de formatos e conseqüentemente poros e cavidades seletivas para cada necessidade industrial. Neste momento, há então a ampla utilização das propriedades de adsorção do mineral. Também graças a sua estrutura e formação, com o desequilíbrio de cargas gerado pela razão de Si e Al existente no mineral, ocorre o desequilíbrio de cargas, o que acarreta na tentativa de neutralizar a carga pela aproximação de outros íons. É neste instante que se observa a capacidade natural de trocadores iônicos das zeólitas. (LUZ, 1994)

A troca iônica é um processo pelo qual ocorre a troca de íons com determinada seletividade de um meio mais concentrado para um meio menos concentrado através das espécies trocadoras. Na natureza é possível identificar essas trocas iônicas ocorrendo em materiais porosos, como o caso das argilas e das zeólitas, que ao longo das últimas décadas vêm

sendo estudadas a fundo por suas características de troca iônica, sendo largamente implementada na indústria conforme mostrado na figura 16.

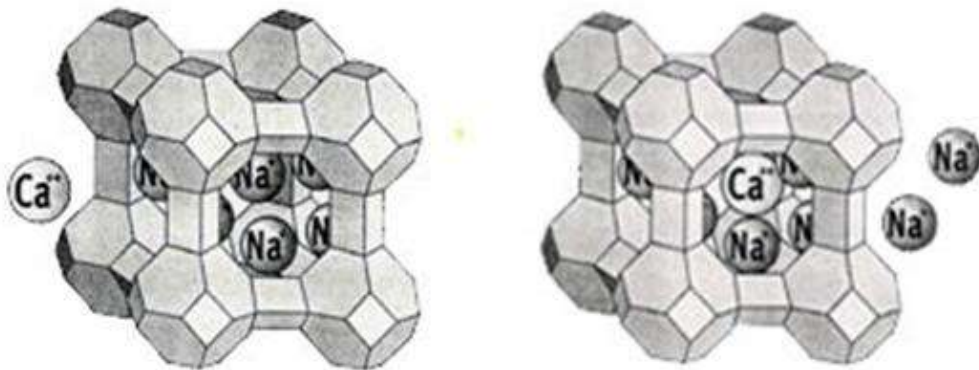


Figura 15: Exemplo de troca iônica em zeólita (CORIOLANO et al, 2015).

A troca iônica é regida pelo processo de adsorção, onde ocorre interações eletrostáticas entre a superfície adsorvente e a substância a ser adsorvida. Em outras palavras, passa-se uma substância pela superfície, por exemplo, de uma resina, e esta fica aderida apenas à superfície da mesma. Isso ocorre porque os íons existentes na resina não se encontram fortemente presos a ela, podendo ser removidos em função do seu uso. As propriedades de adsorção são bastante utilizadas em diversos tipos de cromatografia.

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente de uma fase gasosa ou líquida é transferida para uma superfície sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. A remoção das substâncias a partir das superfícies é chamada dessorção.

A migração desses componentes de uma fase para a outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção.

Existem basicamente dois tipos de adsorção: física e química. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas de forças de Van de Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Esse tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da

estrutura porosa. A fisiosorção (adsorção física) corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos da superfície do sólido. Origina-se pela atração entre dois dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies envolvidas.

Entretanto, a quimisorção (adsorção química) corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam rearranjo e os orbitais respectivos mudam de forma, de forma similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. Com exceção de alguns casos, a quimisorção é exotérmica e reversível (ANDIA, 2009).

Como já citado, o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo, conforme a tabela 5 nos mostra.

Tabela 5: dados termodinâmicos da troca iônica de argila pilarizada e natural (GUERRA, 2008)

Material	Adsorbato	$-\Delta_{\text{int}}G^{\circ}$ (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta_{\text{int}}H^{\circ}$ (KJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{int}}S^{\circ}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Natural	Ni	21,88±0,15	6,93±0,11	50,18±0,11
	Cu	22,22±0,15	7,11±0,11	50,68±0,11
	Co	22,25±0,15	7,30±0,11	51,15±0,11
Pilarizada	Ni	22,67±0,15	6,73±0,11	53,46±0,11
	Cu	22,99±0,15	6,88±0,11	54,02±0,11
	Co	23,40±0,15	7,01±0,11	54,97±0,11

A troca dinâmica que ocorre entre os íons da rede cristalina de um sólido iônico envolve as camadas superficiais dos cristais e os íons de solução em contato com o sólido. Ocorre uma troca que pode ser demonstrada em muitos casos usando-se traçadores radioativos na solução e observando a radioatividade transferida para o sólido. Tudo leva a crer que a troca se passa na superfície do cristal em contato com a solução e não em camada mais profundas dentro da rede cristalina.

Vários tipos de argila, de zeólitos e muitos solos exibem propriedades de troca iônica, mas de uma maneira geral seu uso é limitado, principalmente pela baixa capacidade de troca

que apresentam. Contudo, os zeólitos foram bastante usados para amolecimento de águas e, como veremos, voltaram hoje a apresentar interesse como materiais trocadores de íons.

Junto das argilas e outros minerais de características semelhantes, as zeólitas são os trocadores iônicos naturais mais comuns, e são importantes na química dos solos. O estudo dos solos e particularmente porque eles tendem a reter sais altamente solúveis, como nitrato de amônio, impedindo que sejam lavados pelas chuvas, e deu a origem à descoberta do fenômeno de troca iônica. Os solos contêm certos materiais trocadores de íons, tanto de natureza orgânica como inorgânica.

Este processo de troca iônica é altamente seletivo, uma vez que depende das características das espécies que se desejam selecionar, seja pelas suas propriedades químicas, seja pelo seu tamanho. Nas resinas sintéticas (que vêm sendo introduzidas na indústria desde meados da década de 1930), as trocas catiônicas ocorrem quando estas são detentoras de grupos ácidos fortes, já as aniônicas são geralmente detentoras de grupos hidroxilas. Um exemplo de ácido forte utilizado nas resinas trocadoras catiônicas (Figura 17) é o ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}^+$), e de base forte seria uma amina quaternária $[\text{N}(\text{R})_3^+\text{OH}^-]$.

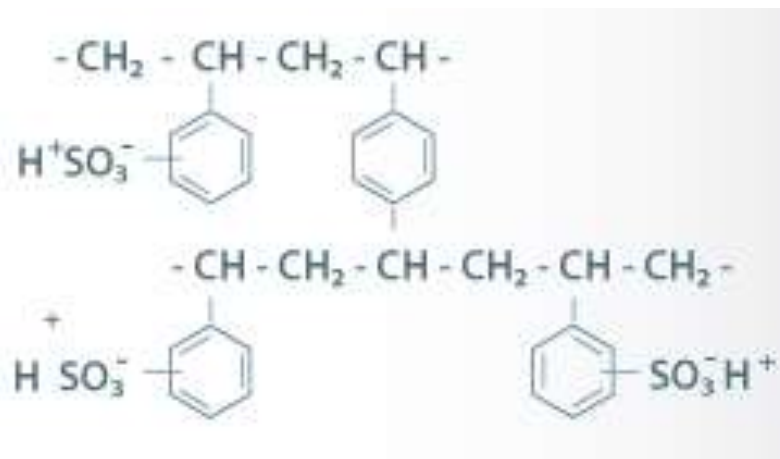
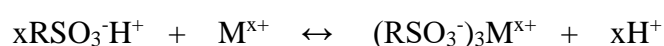


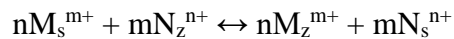
Figura 16: Exemplo de resina de troca catiônica com ácido forte (SKOOG, 2006).

Para a resina trocadora ser considerada como trocadora catiônica, será necessário que a sua parte fixa possua carga negativa e a parte móvel, isto é, trocável, possua os íons positivos. Geralmente em processos de troca catiônica, a resina é constituída de um polímero de alta massa molecular (figura 17), que trocará o hidrogênio ácido de sua estrutura pela espécie que se deseja selecionar, segundo esquematização de equação de troca iônica a seguir:



Aqui, observa-se que M^{x+} é um cátion que tem-se o interesse em ser selecionado e R é o polímero constituinte da resina que possui o grupo sulfônico, cujo hidrogênio ácido será trocado. No processo de troca iônica, respeitam-se os balanços estequiométricos, mantendo-se as proporções das espécies e por conseguinte a neutralidade das cargas (SKOOG, 2006).

De maneira geral, temos:



onde M e N são os cátions que serão trocados, s e z indicam, respectivamente solução e zeólita e m+ e n+ são as cargas de seus respectivos cátions metálicos. A seletividade das zeólitas pelos metais vai depender então da energia de hidratação: quanto maior a tendência em se ligar às moléculas de água, maiores as chances de permanecer em solução. Cada zeólita vai apresentar uma capacidade de troca iônica dada a sua seletividade pelos metais. De acordo com vários estudos e diferentes referências, cada íon vai apresentar uma maior ou menor afinidade pela respectiva zeólita, conforme demonstrado na figura 18.

Para tanto, o coeficiente de seletividade pode ser apresentado abaixo:

$$\alpha = \frac{m}{n} x \frac{\bar{E}_M E_N}{\bar{E}_N E_M}$$

Onde E indica a fração equivalente do íon demonstrado na solução e \bar{E} indica a fração equivalente do mesmo íon na zeólita.

Se o valor de α for maior que a fração $\frac{m}{n}$, então teremos uma zeólita com seletividade pelo cátion M^{m+} , se menor, será seletiva para o cátion N^{n+} e se for igual não há seletividade. (SHINZATO, 2007)

Graças às substituições entre átomos de silício e alumínio, gera-se uma excessiva quantidade de cargas negativas, fazendo com que os íons móveis sejam necessariamente cátions, tornando assim, as zeólitas naturais em trocadores catiônicos.

Tabela 6: Seletividade de zeólitas por íons em solução (SHINZATO, 2007).

<i>zeólita</i>	<i>Seletividade entre íons analisados</i>
Clinoptilolita-Na	Pb>Cd>Cs>Cu>Co>Cr ³⁺ >Zn>Ni>Hg
Clinoptilolita-Na	Pb>Cu>Cd>Zn>Cr>Co>Ni
Clinoptilolita-Na	Pb>Cd
Clinoptilolita	Pb>Cd>Ba>Sr>Cs>Ni
Clinoptilolita-Na	Pb>Ba>Cd >Sr>Cs>Ni
Clinoptilolita	Pb>Cu>Zn>Cd
Clinoptilolita-Na	NH ₄ ⁺ >Pb>Na>Cd>Cu≅Zn
Clinoptilolita	Pb>Cr ³⁺ >Fe ³⁺ >Cu
Clinoptilolita	Co>Cu>Zn>Mn
Clinoptilolita-Na	Pb>Cr ³⁺ >Cd>Ni
Clinoptilolita	Pb>Cd>Cu
Clinoptilolita-NH ₄	Pb>Cu> Ni> Cd
Clinoptilolita-Na	Pb>Cu>Cd≅Zn
Clinoptilolita	Cu>Cd>Zn>Ni>As>Cr
Clinoptilolita	Cd>Ni>Cu
Clinoptilolita-H	Zn>Pb>Cd
Mordenita	Pb>Cu>Cd>Zn
Mordenita	Pb>Cu>Zn
Mordenita	Pb>Cr ³⁺
Cabazita-Na	Pb>Cd>Zn>Co>Cu>Ni>Cr
Escolecita	Cr ³⁺ >Cd>Ni>Mn
Escolecita	Cr>Mn>Cd>Ni

2.8 - Utilização como Despoluidores

As zeólitas entram na corrida mundial pelas suas características de seletividade, adsorção e troca iônica e conforme os dados apresentados na tabela 7. Essas características permitiram que espécies não desejadas possam ser removidos de sistemas sem que haja prejuízos na constituição geral do mesmo. Um exemplo simples é o caso da remoção de metais pesados de efluentes, fruto de diversas atividades industriais. Um caso notório de poluição de água por metal pesado foi o da baía de Minamata no Japão de 1956, quando uma indústria local despejou seus resíduos contaminados de mercúrio na baía, contaminando toda a fauna, que era consumida pelas pessoas, o que ocasionou uma contaminação generalizada por mercúrio. No Brasil, o garimpo se utilizou durante anos a fio de mercúrio também para a coleta de ouro. Mercúrio é apenas um de um enorme leque de substâncias, que abrange compostos orgânicos e inorgânicos, nocivas ao homem e que são despejadas indiscriminadamente nos efluentes e em lixões sem o devido tratamento.

Tabela 7: Uso de zeólitas naturais no processo de troca iônica.

Método de Aplicação	Zeólita	Campos de aplicação
Sem regeneração	Clinoptilolita Mordenita	Purificação de rejeitos de água contaminada com íons radioativos Cs137 e Sr90, seguido da incineração da zeólita para um melhor imobilização do rejeito radioativo. Uso para tratamento de águas residuais domésticas para remoção de compostos nitrogenados. Posteriormente, a zeólita é utilizada como adubo.
	Clinoptilolita	Purificação de águas residenciais de metais não ferrosos, usando a zeólita como trocador iônico.
Com auto-regeneração	Clinoptilolita	Como filtro no tratamento de águas
	Clinoptilolita Mordenita	A introdução das zeólitas no solo para aumentar a duração do fertilizante.
Regeneração com soluções	Clinoptilolita Mordenita	Concentração e separação de íons de metais alcalinos de soluções tecnológicas e águas naturais
	Clinoptilolita	Concentração de Sr^{2+} de águas naturais e rejeitos residenciais
	Clinoptilolita Mordenita	Concentração de íons de metais não-ferrosos de soluções tecnológicas, rejeitos residenciais e águas naturais.

Segundo a ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos, no Brasil são produzidos em média 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais, porém, apenas uma pequena parte disso é tratada: 850 mil toneladas de resíduo são tratados corretamente. Pouco mais de 70% dos resíduos produzidos por indústrias acabam não sendo corretamente tratados nem acondicionados (JIMENEZ et al., 2004).

Fácil de ser reproduzido em laboratório, a remoção de metais pesados de ambientes aquáticos através do uso das zeólitas vem ganhando espaço especialmente pela possibilidade de regeneração desses minerais. Por sua seletividade ser grande por íons monovalentes, é fácil um tratamento de recuperação com solução saturada de NaCl (SHINZATO, 2007).

JIMENEZ et al (2004) propôs em seu procedimento experimental a observação da remoção de três cátions metálicos com diferentes concentrações de soluções: cromo (III), cádmio (II), níquel (II) e manganês (II). Em todas as concentrações, o processo de troca iônica ocorreu de maneira satisfatória, podendo chegar a até 99% de remoção. Ao utilizar a zeólita escolécita, verificaram que, mesmo com os raios iônicos dos cátions hidratados sendo ligeiramente maiores que o diâmetro da escolécita ($2,6 \times 3,9\text{Å}$), a troca iônica se processou de maneira satisfatória: o que poderia aumentar a eficiência do processo seria se desidratasse os íons, pois assim os raios iônicos seriam menores e poderiam ser adsorvidos pelas cavidades da

escolecita. Mais adiante, Jimenez et al (2004) confirmou essa observação ao obter uma eficiência de remoção de aproximadamente 99% de algumas das espécies testadas com o aumento da temperatura (Figura 19), o que certamente favorece a retirada das moléculas de água coordenadas aos íons, facilitando o processo.

De acordo com SHINZATO (2007), o processo de reversão da adsorção do cromo não é satisfatório comparado, por exemplo, do chumbo, entrando em um pequeno conflito com JIMENEZ: enquanto SHINZATO propõe que a irreversibilidade da adsorção do cromo se deve a uma forte interação graças a sua carga trivalente com a zeólita, já os experimentos obtidos por JIMENEZ et al (2004) dizem que possivelmente, ao menos em seus testes experimentais, que o mesmo cátion trivalente de cromo não se encontra tão fortemente ligado ao sítio zeolítico.

Outro fator que pode vir a comprometer a capacidade de troca iônica das zeólitas é a elevada alteração das faixas de pH em que o processo deve ocorrer, tanto para mais quanto para menos. Em AGUIAR e NOVAES (2002), observou-se na zeólita trabalhada que em faixas de pH muito baixas, configurando um ambiente concentradamente ácido, o mineral sofre hidrólise nos seus átomos de alumínio, causando severas alterações na estrutura da zeólita e ocasionando a redução da Capacidade de Troca Catiônica (CTC), uma vez que os íons de alumínio deixam a estrutura cristalina, diminuindo os sítios ativos para as trocas. Já nas faixas elevadas de pH observou-se na mesma zeólita a diminuição dos átomos de silício, graças à elevada afinidade por coordenação dos átomos de silício pela hidroxila, comprometendo as ligações entre os átomos de silício e de oxigênio.

AGUIAR e NOVAES (2002) observaram que em meios extremamente ácidos ou básicos, a zeólita estudada acaba sendo dissolvida na solução, reduzindo drasticamente a propriedade de adsorver os íons, prejudicando a troca iônica. Para JIMENEZ et al. (2004) porém, o que reduz a capacidade de troca catiônica das zeólitas em meio ácido é a competição entre os cátions metálicos e o excesso de íons H^+ presentes na solução. Uma vez que a afinidade por cátions do mineral existe, e quanto menor o pH maior a concentração de íons de hidrogênio, subentendeu-se que ocorre esta competição, reduzindo de maneira significativa a remoção dos íons da solução (figura 20).

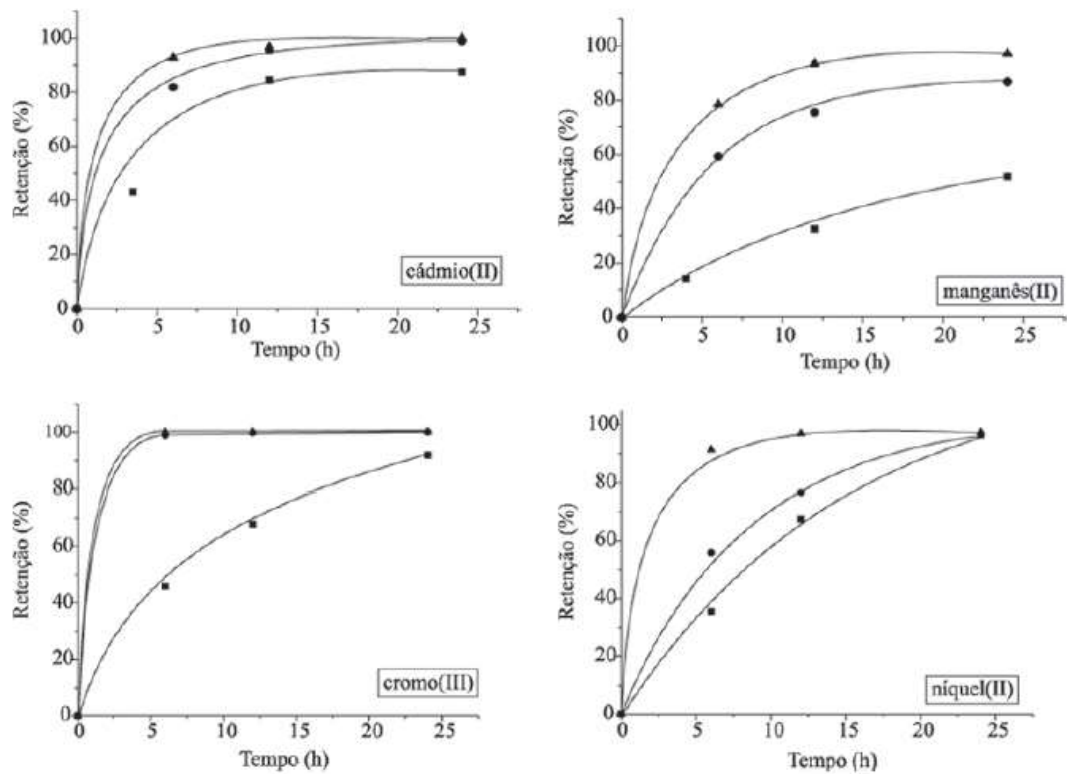


Figura 17: Influência da temperatura na adsorção dos íons metálicos pela escolécita (JIMENEZ et al, 2004).

De acordo com a tabela 7, os usos mais comuns das zeólitas em função de sua propriedade de troca iônica são os apresentados. Nota-se nesta tabela que mesmo com a capacidade de regeneração das zeólitas, nem sempre é de interesse comercial o fazer. Muitas vezes a finalidade e a relação custo x benefício para se recuperar ou para se eliminar o mineral devem ser considerados. Também devem ser levados em conta a natureza do serviço obtido pelo uso do mineral: em se tratando de rejeitos radioativos, não há, ambientalmente interesses em recuperar esses rejeitos, sendo assim preferível sua eliminação pela incineração. A utilização da técnica de incineração no tratamento de rejeitos tem como objetivo a redução de volume, a estabilização química e biológica, a homogeneização e a obtenção de uma forma mais favorável para a imobilização do rejeito (IPEN, 2017).

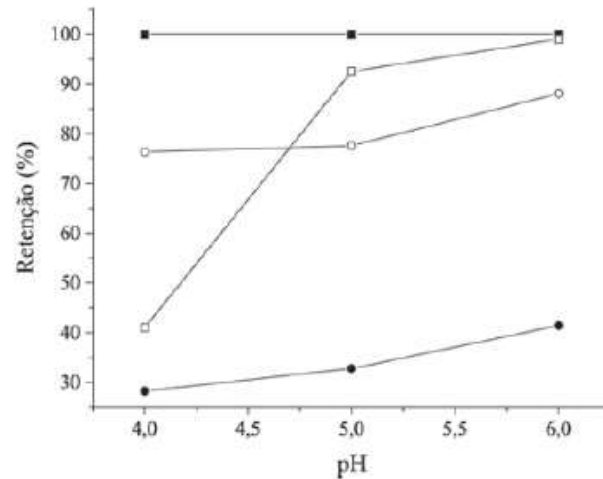


Figura 18: Influência do pH na adsorção dos íons metálicos (■ cromo (III), □ níquel (II), ● manganês (II) e ○ cádmio (II)) (JIMENEZ et al, 2004)

A utilização das zeólitas para a remoção de componentes nitrogenados dos rejeitos domésticos também se mostra muito mais interessante em não se recuperar o mineral, pois este passa a ser uma excelente fonte de material rico em nutrientes para o solo, sendo assim utilizado largamente como adubo. Adubo este que pode alavancar métodos mais limpos de produção, ao se retirar os nutrientes de zonas poluentes tornando-as limpas e ainda aproveitando para a produção com o solo.

IZIDORO (2013) apresenta então uma alternativa ainda mais chamativa para problemas ambientais: não apenas a remoção dos metais pesados de águas, mesmo de águas de efluentes industriais, como também a síntese das zeólitas a partir de cinzas de carvão, projetando assim o manejo de dois problemas ambientais recorrentes, afinal, segundo a referência, a Agência Internacional de Energia (IEA) diz que o carvão ainda é responsável pela produção de 45% de toda a energia consumida no planeta, o que não é de se estranhar frente a produção de 860 bilhões de toneladas anualmente. Mesmo sendo produzidas aqui a partir de cinzas de carvão, em eficiência elas se aproximam bastante das zeólitas puramente produzidas a partir de reagentes com alto grau de pureza (IZIDORO, 2013).

Outro uso para zeólitas em tratamentos de rejeito se enquadra no rejeito radioativos. Com o advento das usinas nucleares e dos grandes acidentes ocorridos no passado e no presente envolvendo produtos radioativos, faz-se necessário alternativas para que se possa recuperar o ambiente afetado, em especial a água. Casos como o de Three Miles Islands nos EUA tiveram sucesso ao utilizarem zeólitas para a descontaminação (DYER, MIKHAIL, 1985) provocada pela explosão do reator da usina. Em situações como a de Three Miles Island utilizam-se

zeólitas para tratar dos rejeitos radioativos e minimizar os danos, como também ocorreu em Chernobyl e em Fukushima.

Os poros grandes das zeólitas também ajudam a selecionar não apenas os íons, mas espécies inteiras, como macromoléculas (figuras 21 e 22). As ditas peneiras moleculares nada mais são do que minerais com alta porosidade e que podem, graças ao tamanho de seus poros, selecionar quais moléculas ou espécies devem ficar retidas e quais devem passar adiante. As zeólitas naturais não oferecem tantas opções de peneiras tão seletivas, restando assim para a síntese zeolítica, que encontrou seu auge no desenvolvimento de peneiras moleculares apenas no início da década de 1990, com minerais com cavidades podendo chegar a 100Å (MASCARENHAS et al., 2001). Este tipo de propriedade pode vir a ser eficaz ao ser capaz de separar substâncias específicas ou extremamente complexas dos rejeitos industriais.

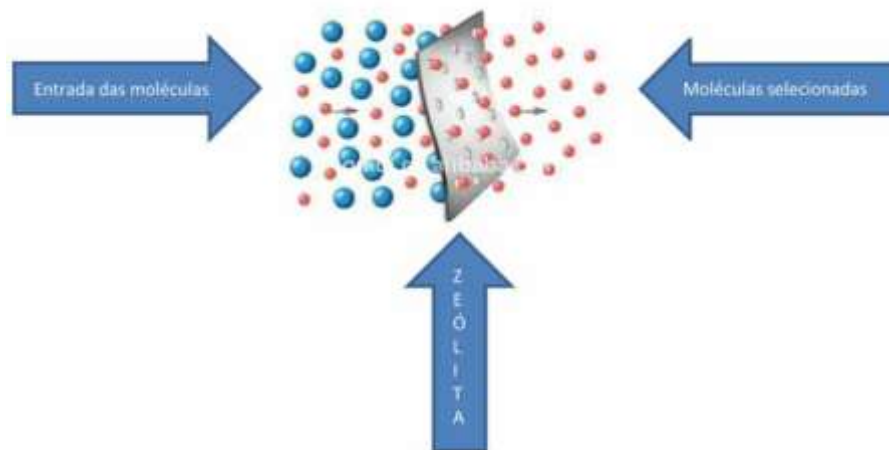


Figura 19: peneira molecular (CIROLANO et al, 2015).

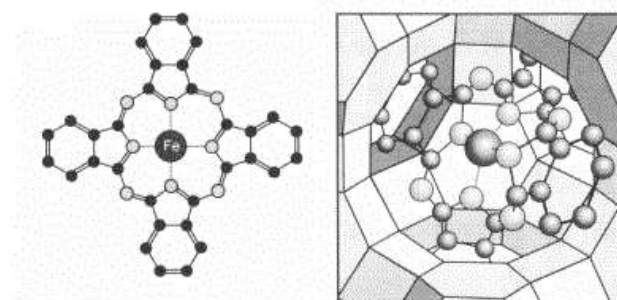


Figura 20: captura de uma biomolécula na cavidade da zeólita X (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

3. CONCLUSÃO

Inúmeras pesquisas foram feitas e ainda são feitas sobre zeólitas e suas aplicações industriais, bem como seus potenciais usos para um desenvolvimento progressivamente sustentável. Dentre várias abordagens, a evolução dos conhecimentos dos comportamentos das zeólitas nos possíveis ambientes onde elas poderiam ser utilizadas nos fornece a real aplicabilidade das mesmas.

Novas técnicas de síntese abrem um mundo de possibilidades quanto à produção de materiais que podem vir a causar menos impacto do que as formas utilizadas nas últimas décadas. Mesmo com as vantagens econômicas das zeólitas naturais frente aos gastos com as sintéticas, é possível que ao longo do tempo os impactos ambientais causados pela exploração dos recursos naturais venham a se tornar mais caros, não pelo preço de exploração em si, mas pela conscientização ambiental. Sem contar que com o avanço dos usos das zeólitas, e com as baixas reservas mundiais, uma vez que a maior parte das jazidas encontram-se concentradas em poucos locais espalhados pelo globo terrestre, a síntese se torna atrativa. Vale ressaltar que este trabalho apenas abordou as questões ligadas diretamente a questões ambientais e à despoluição de ambientes aquáticos provenientes de rejeitos industriais e dos residenciais.

As capacidades de trocas catiônicas, assim como os largos poros dos minerais trabalhados aqui nos mostra a incrível habilidade de seleção de espécies químicas encontradas desejada ou indesejadamente em meios aquáticos muitas vezes extremamente complexos. Caso se trate de um rejeito industrial principalmente, a chance de haver uma mistura rica em substâncias das mais diversas origens e características, podendo ser orgânico e inorgânico ao mesmo tempo, e isso torna ainda mais nobre o uso das zeólitas como trocadores iônicos e peneiras moleculares. Se houver alguma espécie altamente prejudicial à saúde humana ou ao solo ou mesmo à vegetação, esta pode ser retirada de imediato pela escolha da zeólita certa.

Vide o uso delas para a remoção de rejeitos radioativos, que tanto são prejudiciais, e conforme já relatado, foram e são usadas mesmo nas situações mais extremas, como foi em Three Miles Island, Estados Unidos e em Fukushima, Japão.

Um ambiente excessivamente ácido ou básico pode afetar diretamente a sua principal característica para uso como limpadores de ambientes aquáticos na remoção de íons de metais pesados, uma vez que o meio ácido hidrolisa os átomos de alumínio presentes no mineral e o meio ácido acaba oferecendo hidroxilas o bastante para que sejam coordenadas pelo silício, e em ambos os casos, desmanchando a estrutura e reduzindo os sítios ativos para a trocas iônicas.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C. – Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos – Química Nova, vol. 25 nº 6B, 1145-1154, 2002
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL, www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_part3_cap9.pdf, visitado em 19/06/2017
- BARROS, M. A. S. D. et al. – Binary ion Exchange of metal ions in Y and X zeolites – Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol 20 nº 4, 413-421, october-december 2003
- BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. - Descrições cristalinas estruturais de zeólitas - Química Nova, vol. 30 nº 1, 178-188, 2007.
- COLELLA, C. Íon exchange equilibria in zeolite minerals. Mineral. Deposita, 31 554-562, 1996.
- CORIOLO, A. C. F. et al. – Aplicações ambientais de zeólitas na indústria do petróleo – Revista Eletrônica de Petróleo e gás, ano 3 nº 2, 9-18, abril-setembro 2015
- DYER, A., MIKHAIL, K. Y. – The use of zeolites for the treatment of radioactive waste – Mineralogical Magazine, vol. 49, 203-210, april 1985
- GUERRA, D. L., et al - Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo – Química Nova, vol. 31 nº 2, São Paulo-SP, 2008
- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – Disponível em https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/1997/ENAN/E03_209.PDF. Acesso em 12 jul. 2017
- IZIDORO, J. C – Síntese e caracterização de zeólitas pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão – São Paulo, 2013. 148 f Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

- JIMENEZ, R. S., BOSCO, M. D., CARVALHO, W. A. – Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolocita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares – Química Nova, vol. 27 nº 5, 734-738, 2004
- Klein, C. & Dutrow, B. Manual de Ciência dos Minerais, 23a ed. Bookman, 2012
- LUNA, F. J, SCHUCHARDT, U. – Modificação de zeólitas para uso em catálise – Química Nova, vol. 24 nº 6, novembro/dezembro 2001, São Paulo
- LUZ, A. B. - Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais – Série Tecnologia Mineral 68, CETEM 1995, Rio de Janeiro-RJ.
- MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O. - Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seus tamanhos – Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial, Maio 2001.
- MINTOVA, S. – Verified syntheses of zeolite materials – International Zeolite Association (IZA), 3rd edition, 2016
- PERGHER, S. B. C., et al – Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água – Química Nova, vol. 28 nº 5, São Paulo, setembro/outubro 2005
- SHACKELFORD, James. Ciência dos Materiais. Pearson. 6ª Edição. 2008
- SHINZATO, M. C. - Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica - Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.
- SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006
- VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L. – Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes – Química Nova, vol. 39 nº 9, Araraquara-SP, 1515-1524, 2014