

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

Adsorção de amônio e nitrato em zeólitas naturais e modificadas por HDTMA-Br

JACQUELINE DE CÁSSIA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de
Geociências (Mineralogia e Petrologia) para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Mineralogia
Experimental e Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de
Andrade

São Paulo
2024

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

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

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

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

Oliveira, Jacqueline

Adsorção de amônio e nitrato em zeólitas naturais e modificadas por HDTMA-Br / Jacqueline Oliveira; orientador Fábio Ramos Dias de Andrade. -- São Paulo, 2024.

68 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia) -- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2024.

1. zeólita. 2. basalto. 3. amônio. 4. nitrato. 5. HDTMA-Br. I. Andrade, Fábio Ramos Dias de, orient. II. Título.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

Adsorção de amônio e nitrato em zeólitas naturais e modificadas por HDTMA-Br

JACQUELINE DE CÁSSIA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Dissertação de Mestrado

Nº 941

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Dra. Mirian Chieko Shinzato

Dra. Veridiana Teixeira de Souza Martins

São Paulo
2024

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação a mim, pela primeira vez fui capaz de olhar e enxergar o quanto sou capaz e possuo uma coragem incrível.

Me enxerguei em cada esforço, cada frustração, cada alegria, cada erro, cada acerto, cada vidraria quebrada. Aqui me encontrei, comemorei minhas melhores vitórias, chorei nos meus piores dias, respirei fundo e me permiti continuar.

Dedico às pessoas que estiveram em todas essas horas ao meu lado, àquelas que desligaram meus experimentos; me ajudaram a repensar os erros para voltar no dia seguinte e refazer; àquelas que dividiram um café no meio do dia para descansar um pouco e voltar mais focada; àquelas que escutaram sobre a minha dissertação sem nem entender de geologia e/ou química; àquelas que celebraram comigo as vitórias e os resultados; àquelas que reconheceram em mim coisas que antes não havia sido capaz de ver; àquelas que vieram até o laboratório comigo para me apoiar; àquelas que confiaram em mim e àquelas que me ofereceram sonhos que jamais fui capaz de sonhar.

Dedico ao Fábio, meu orientador. Você acreditou, me orientou, me escutou, me cobrou, comemorou, me ensinou e me apoiou todas as vezes e em todas as decisões. Lutou para que o projeto continuasse sendo possível, mesmo que fosse necessário dar um tempo para me curar.

Dedico à Mariana Marques, juntas iniciamos e juntas encerraremos. Desde a graduação até o mestrado.

Escrevo essa dedicatória meses antes de entregar e aos prantos dentro do laboratório em um sábado à tarde com uma satisfação enorme. Obrigada.

AGRADECIMENTOS

A toda equipe do Laboratório de Química do Instituto de Geociências da USP, especialmente o Vinícius Martins, pela disponibilidade em compartilhar conhecimento e contribuir para/com esta dissertação através dos ensaios em batelada e tratamentos das zeólitas realizados no mesmo.

À Eli Caçador e à Professora Veridiana Martins pelo trabalho, disponibilidade, conhecimentos, ensinamentos, uso dos laboratórios e equipamentos do Laqua – USP para realizar as análises por cromatografia líquida de íons.

Ao Professor Valdecir Janasi e à FAPESP através do Projeto Temático 2019/22 054-8 intitulado “Província Magmática Paraná: petrogênese, cronologia e impacto ambiental do magmatismo toleítico, alcalino e silícico Cretáceo na Plataforma Brasileira” pela verba que tornou as análises químicas viáveis.

Ao Professor Frederico Faleiros e à CAPES pela bolsa concedida.

“Não estamos presos nem à nossa natureza, nem ao nosso passado, nem à nossa história. Significa que a cada segundo temos a chance de ir além da nossa história. A cada segundo da vida podemos dar uma guinada fazendo vigorar a nossa vontade [...]

[...] Não é porque sempre foi de um jeito que tem que continuar sendo. O passado não escraviza o nosso futuro, o passado não determina o futuro nem na individualidade das nossas existências, nem na coletividade da nossa vida social.”

Prof. Clóvis de Barros Filho

RESUMO

OLIVEIRA, J. C., 2024, Adsorção de amônio e nitrato em zeólitas naturais e modificadas por HDTMA-Br [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 68 p.

O aumento na produção de nitrogênio para uso em fertilizantes e o lançamento de efluentes domésticos são as causas principais na contaminação de águas por compostos nitrogenados. O presente estudo analisou a eficiência na remoção de NH_4^+ e NO_3^- em solução a partir da adsorção em basalto zeolítico e zeólitas cubanas com e sem tratamento por brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br). A eficiência na adsorção e as influências do tempo e da concentração inicial foram analisadas através de ensaios de batelada variando o tempo e as concentrações iniciais de cada composto. Os materiais adsorventes foram caracterizados por difração de raios X para determinar as espécies zeolíticas presentes, sendo o basalto zeolítico composto por heulandita, natrolita e analcima e as zeólitas cubanas compostas por clinoptilolita e mordenita. Após tratamento com HDTMA-Br, os adsorventes passaram a adsorver NO_3^- , indicando que houve inversão da carga superficial na superfície zeolítica. Entretanto, a sobreposição de picos de Br e NO_3^- na análise por cromatografia líquida de íons dificultou a determinação precisa dos teores de NO_3^- remanescente em solução. Os adsorventes tratados com HDTMA-Br mantiveram sua capacidade em adsorver o cátion NH_4^+ , indicando que a inversão de carga não foi completa, tendo sido mantida a carga superficial negativa no interior dos canais da estrutura das zeólitas, permitindo a adsorção do NH_4^+ mesmo após tratamento. O basalto zeolítico *in natura* adsorve NH_4^+ independente do tempo e da concentração inicial chegando a 100% de retenção. Para a zeólita cubana natural, o aumento na concentração inicial de NH_4^+ aumenta a taxa de adsorção, sendo mais eficiente em tempos mais curtos (45 e 60 minutos), mostrando eficiência de 100% em 45 minutos para concentração inicial de 4,97 mg/L e 100% em 60 minutos para a concentração inicial de 12,38 mg/L. A possibilidade de zeólitas tratadas com HDTMA-Br adsorverem cátion NH_4^+ e ânion NO_3^- é relevante, pois aumenta a versatilidade e o potencial do uso destes minerais em áreas contaminadas por compostos nitrogenados.

Palavras-chave: zeólita, basalto, amônio, nitrato, HDTMA-Br

ABSTRACT

OLIVEIRA, J. C., 2024, Ammonium and nitrate adsorption on natural and HDTMA-Br modified zeolites [Master's Thesis], São Paulo, Institute of Geosciences, University of Sao Paulo, 68 p.

The increase in nitrogen production for use in fertilizers and the release of domestic effluents are the main causes of water contamination by nitrogen compounds. This study analyzed the efficiency in the removal of NH_4^+ and NO_3^- in solution through adsorption on zeolitic basalt and Cuban zeolites with and without treatment by hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). The adsorption efficiency and the influences of time and initial concentration were analyzed through batch assays varying the time and initial concentrations of each compound. The adsorbent materials were characterized by X-ray diffraction to determine the zeolitic species present, with zeolitic basalt composed of heulandite, natrolite, and analcime, and Cuban zeolites composed of clinoptilolite and mordenite. After treatment with HDTMA-Br, the adsorbents began to adsorb NO_3^- , indicating a reversal of surface charge on the zeolitic surface. However, the overlap of Br^- and NO_3^- peaks in ion liquid chromatography analysis made it difficult to accurately determine the remaining NO_3^- content in solution. The adsorbents treated with HDTMA-Br maintained their ability to adsorb the NH_4^+ cation, indicating that the charge reversal was not complete, with the negative surface charge inside the zeolite structure channels being maintained, allowing NH_4^+ adsorption even after treatment. Natural zeolitic basalt adsorbs NH_4^+ regardless of time and initial concentration, reaching 100% retention. For natural Cuban zeolite, an increase in the initial concentration of NH_4^+ increases the adsorption rate, being more efficient at shorter times (45 and 60 minutes), showing 100% efficiency at 45 minutes for an initial concentration of 4.97 mg/L and 100% at 60 minutes for an initial concentration of 12.38 mg/L. The possibility of HDTMA-Br treated zeolites adsorbing NH_4^+ cation and NO_3^- anion is relevant as it increases the versatility and potential for the use of these minerals in areas contaminated by nitrogen compounds.

Keywords: zeolite, basalt, ammonium, nitrate, HDTMA-Br

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1	Mineralogia de Zeólitas	7
3.1.1	Ambientes de formação	12
3.1.1.1	Lagos Alcalinos e Salinos.....	12
3.1.1.2	Solos salinos e alcalinos	12
3.1.1.3	Sedimentos marinhos profundos.....	12
3.1.1.4	Sistemas hidrológicos abertos.....	13
3.1.1.5	Alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ou sedimentares.....	13
3.1.2	Propriedades	14
3.1.2.1	Capacidade de Troca Catiônica	14
3.1.2.2	Adsorção	16
3.2	Basalto Zeolítico da Província Magmática Paraná	16
3.3	Zeólitas Cubanas	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Basalto Zeolítico	21
4.2	Zeólitas Cubanas	21
4.3	Preparo das Soluções de Nitrato e Amônio	21
4.4	Tratamento com HDTMA-Br	22
4.5	Difratometria de Raios X	22
4.6	Ensaio de Adsorção em Batelada	22
4.7	Cromatografia Líquida de Íons	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1	Caracterização dos Materiais Adsorventes	27
5.2	Ensaio de Batelada	30
5.2.1	Nitrato	30

5.2.2 Amônio.....	38
6 CONCLUSÕES.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA DE HDTMA-BR (REFERÊNCIA CCDC 1941223, CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE).....	2
FIGURA 2: MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ÂNIONS ATRAVÉS DE TRATAMENTO DAS ZEÓLITAS COM HDTMA-BR. FONTE: TRAN ET. AL, 2018.	2
FIGURA 3: AS UNIDADES ESTRUTURAIS, FINITAS OU INFINITAS, QUE PODEM SER USADAS PARA MONTAR AS ESTRUTURAS DAS ZEÓLITAS. A) CADEIA DAS ZEÓLITAS FIBROSAS; B) CORRENTE DE 4 ANÉIS CONECTADAS INDIVIDUALMENTE; C) CADEIA DE 4 ANÉIS DUPLAMENTE CONECTADA; D E E) 6 ANÉIS COM CONEXÕES SIMPLES E DUPLAS; F) FOLHA HEXAGONAL COM ALÇAS; G) GRUPO DA HEULANDITA 4-4-1-1. FONTE: GOTTARDI, (1985).	9
FIGURA 4: MAPA GEOLÓGICO DA BACIA DO PARANÁ. FONTE: IBGE, 2000.	17
FIGURA 5: SEÇÃO GEOLÓGICA ESQUEMÁTICA DA BACIA DO PARANÁ. FONTE: MILANI E ZALÁN, 1998.	17
FIGURA 6: LOCALIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS DEPÓSITOS DE ZEÓLITAS NATURAIS POR REGIÃO DE CUBA. FONTE: OROZCO E RIZO, 1998.	19
FIGURA 7: DESENHO EXPERIMENTAL DO ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	24
FIGURA 8: ANÁLISES DAS SOLUÇÕES DE NO ₃ ⁻ NA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 30,66 MG/L COLETADAS EM ENSAIO DE BATELADA DURANTE 180 MINUTOS MOSTRANDO A SEPARAÇÃO DOS PICOS DE BROMETO E NITRATO APÓS CONTAMINAÇÃO EXTRA POR NO ₃ ⁻	26
FIGURA 9: DIFRATOGRAMA DA ZC COM COMPOSIÇÃO DAS ESPÉCIES CLINOPTILOLITA E MORDENITA.	27
FIGURA 10: DIFRATOGRAMA DA BZ COM COMPOSIÇÃO DAS ESPÉCIES NATROLITA, HEULANDITA E ANALCIMA.....	28
FIGURA 11: DIFRATOGRAMA DAS ZCT E ZC SOBREPOSTAS MOSTRANDO QUE O TRATAMENTO POR HDTMA-BR CAUSA O APARECIMENTO DE PICO EM 4.47° 2θ (D=19,8Å).	29
FIGURA 12: DIFRATOGRAMA DAS BZT E BZ SOBREPOSTAS MOSTRANDO QUE O TRATAMENTO POR HDTMA-BR CAUSA O APARECIMENTO DE PICO EM 4.47° 2θ (D=19,8Å).	29
FIGURA 13: DIFRATOGRAMA CALCULADO DE HDTMA-BR (CU-KA), BASEADO EM ESTRUTURA PUBLICADA POR COCKROFT ET AL. (2020). O PICO DE MAIS BAIXO ÂNGULO (3,35° 2-θ) CORRESPONDE A DISTÂNCIA INTERPLANAR DE 26,3Å.	30
FIGURA 14: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NO ₃ ⁻ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM BASALTO ZEOLÍTICO NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.	33
FIGURA 15: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NO ₃ ⁻ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM ZEÓLITA CUBANA NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.	34
FIGURA 16: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NO ₃ ⁻ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM BASALTO ZEOLÍTICO TRATADO COM HDTMA-BR NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.....	35
FIGURA 17: INTERFERÊNCIA DE PICOS DE BROMETO E NITRATO APÓS ADIÇÃO DE NO ₃ ⁻ NOS ADSORVENTES TRATADOS COM HDTMA-BR (BZT E ZCT).	35

FIGURA 18: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NO_3^- EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM ZEÓLITA CUBANA TRATADA COM HDTMA-BR NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.....	37
FIGURA 19: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NH_4^+ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM BASALTO ZEOLÍTICO NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.	41
FIGURA 20: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NH_4^+ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM BASALTO ZEOLÍTICO NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.	42
FIGURA 21: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NH_4^+ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM BASALTO ZEOLÍTICO TRATADO COM HDTMA-BR NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.	43
FIGURA 22: CONCENTRAÇÃO FINAL POR TEMPO DE NH_4^+ EM SOLUÇÃO APÓS CONTATO COM ZEÓLITA CUBANA TRATADA COM HDTMA-BR NOS TEMPOS 45, 60, 180 E 360 MINUTOS.....	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....	10
TABELA 2: CARACTERÍSTICAS DAS ZEÓLITAS QUE LHES CONFEREM DETERMINADAS PROPRIEDADES.	10
TABELA 3: PRINCIPAIS ASPECTOS COMPOSICIONAIS DE ESPÉCIES DE ZEÓLITAS EM ROCHAS SEDIMENTARES.	11
TABELA 4: FÓRMULAS E PROPRIEDADES DE ALGUMAS ESPÉCIES DE ZEÓLITAS.	15
TABELA 5: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS NO CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ÍONS.	30
TABELA 6: VALORES DE NITRATO NA ÁGUA DEIONIZADA DO LABORATÓRIO.	31
TABELA 7: RESULTADOS DAS ANÁLISES DO BRANCO E DOS EXPERIMENTOS SEM MATERIAL ADSORVENTE NOS TEMPOS DETERMINADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE NO_3^- , SENDO [1] = 12,3 MG/L; [2] = 31,3 MG/L E [3] = 58,3 MG/L.....	31
TABELA 8: VALORES FINAIS DE NITRATO EM SOLUÇÃO APÓS O ENSAIO DE BATELADA NOS TEMPOS ESTABELECIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL [1] DE NO_3^- = 12,3 MG/L.....	32
TABELA 9: VALORES FINAIS DE NITRATO EM SOLUÇÃO APÓS O ENSAIO DE BATELADA NOS TEMPOS ESTABELECIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL [2] DE NO_3^- = 31,3 MG/L.....	32
TABELA 10: VALORES FINAIS DE NITRATO EM SOLUÇÃO APÓS O ENSAIO DE BATELADA NOS TEMPOS ESTABELECIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL [3] DE NO_3^- = 58,3 MG/L.....	32
TABELA 11: CONCENTRAÇÃO DE BROMETO EM SOLUÇÃO A PARTIR DOS ENSAIOS DE BATELADA EM BZT UTILIZANDO AS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE NO_3^- DE [1] = 12,3 MG/L; [2] = 31,3 MG/L E [3] = 58,3 MG/L.....	36
TABELA 12: CONCENTRAÇÃO DE BROMETO EM SOLUÇÃO A PARTIR DOS ENSAIOS DE BATELADA EM ZCT UTILIZANDO AS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE NO_3^- DE [1] = 12,3 MG/L; [2] = 31,3 MG/L E [3] = 58,3 MG/L.....	37
TABELA 13: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIONS NO CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ÍONS.	38
TABELA 14: VALORES DE AMÔNIO NA ÁGUA DEIONIZADA DO LABORATÓRIO.	38
TABELA 15: RESULTADOS DAS ANÁLISES DO BRANCO E DOS EXPERIMENTOS SEM MATERIAL ADSORVENTE NOS TEMPOS DETERMINADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE NH_4^+ , SENDO [1] = 1,94 MG/L; [2] = 4,97 MG/L E [3] = 12,38 MG/L.....	39
TABELA 16: VALORES FINAIS DE AMÔNIO EM SOLUÇÃO APÓS O ENSAIO DE BATELADA NOS TEMPOS ESTABELECIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL [1] DE NH_4^+ = 1,94 MG/L.	40
TABELA 17: VALORES FINAIS DE AMÔNIO EM SOLUÇÃO APÓS O ENSAIO DE BATELADA NOS TEMPOS ESTABELECIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL [2] DE NH_4^+ = 4,97 MG/L.	40
TABELA 18: VALORES FINAIS DE AMÔNIO EM SOLUÇÃO APÓS O ENSAIO DE BATELADA NOS TEMPOS ESTABELECIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL [3] DE NH_4^+ = 12,38 MG/L.	40

LISTA DE SIGLAS

BZ	Basalto Zeolítico
BZT	Basalto Zeolítico Tratado
CEPAS	Centro de Pesquisa em Águas Subterrâneas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HDTMA-Br	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
PMP	Província Magmática Paraná
SBU	<i>Secondary Building Units</i> – Unidades Secundárias de Construção
ZC	Zeólita Cubana
ZCT	Zeólita Cubana Tratada

1 INTRODUÇÃO

Zeólitas são minerais com ampla gama de aplicações industriais e ambientais. De acordo com Coombs et al (1997),

“o mineral zeólita é uma substância cristalina com uma estrutura caracterizada por um arranjo tetraédrico, onde cada um dos quatro átomos de oxigênio está circundando um cátion. Esta estrutura contém cavidades abertas na forma de canais e poros. Geralmente estão ocupados por moléculas de H₂O e cátions *extraframework* que são comumente trocáveis. Os canais são grandes o suficiente para permitir a passagem de determinadas espécies. Na fase hidratada, a desidratação ocorre em temperaturas geralmente abaixo de 400°C e sendo amplamente reversível. O arranjo de tetraedro pode ser interrompido por grupos do OH, F, onde um deles ocupa um vértice do tetraedro que não é compartilhado com os tetraedros adjacentes.”

As zeólitas naturais são formadas em rochas vulcânicas ou sedimentares, em geral por processos hidrotermais. As condições de temperatura (<250° C) e pressão (<200 MPa), a composição da rocha primária e do fluido e a proporção rocha/água são os fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólita (Deer *et. al*, 2004).

De maneira geral, as principais aplicações de zeólitas estão relacionadas à sua capacidade de troca catiônica e à sua estrutura porosa. As zeólitas possuem tendência natural de adsorver cátions em sua superfície, devido à sua carga residual negativa. Para que zeólitas possam adsorver ânions, é necessário o tratamento com tensoativos (surfactantes) para modificar a carga da superfície do mineral. O tensoativo é um tipo de molécula em parte apolar e em parte polar. Segundo Daltin (2011), se a parte polar possuir carga negativa trata-se de um tensoativo aniônico e se carga polar for positiva trata-se de um tensoativo catiônico. O HDTMA-Br é um tensoativo catiônico que pertence ao sistema cristalino monoclinico (figura 1). Quando dissolvido em água, o HDTMA se separa em seus monômeros e libera o ânion brometo para solução. Os monômeros se fixam na superfície da zeólita através de sua extremidade positiva, onde está o cátion nitrogênio. As caudas apolares destes monômeros se conectam às caudas apolares de uma segunda camada de monômeros, cuja extremidade positiva (N) fica disponível para adsorção de ânions presentes em solução (figura 2). A liberação de brometo no tratamento de águas com cloro pode contribuir para a formação de trihalometanos (THMs), porém segundo estudo de Reeve e Fallowfield (2018), o surfactante é

amplamente utilizado para modificar a superfície de zeólitas e quando fixo na superfície da mesma não oferece risco aos micro-organismos presentes no solo, pois superfícies sólidas modificadas por HDTMA-Br são estáveis quando expostas a pH extremos, forças iônicas e solventes orgânicos (Haggerty e Bowman, 1994). Porém são necessários mais estudos e monitoramento para verificar a sua toxicidade antes da utilização em sistemas abertos e de larga escala.

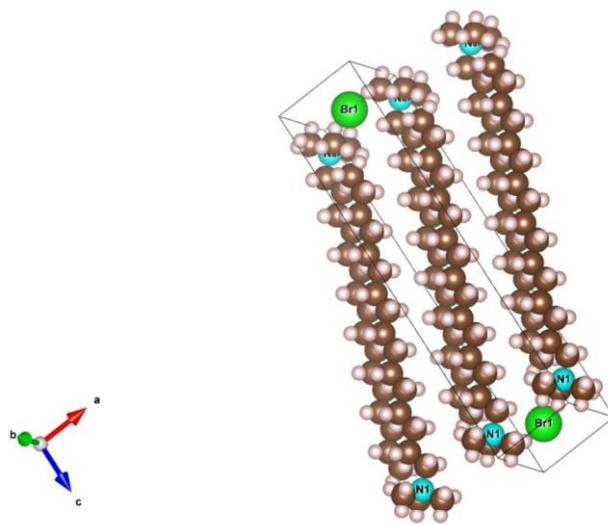


Figura 1. Estrutura cristalina de HDTMA-Br (referência CCDC 1941223, Cambridge Crystallographic Data Centre).

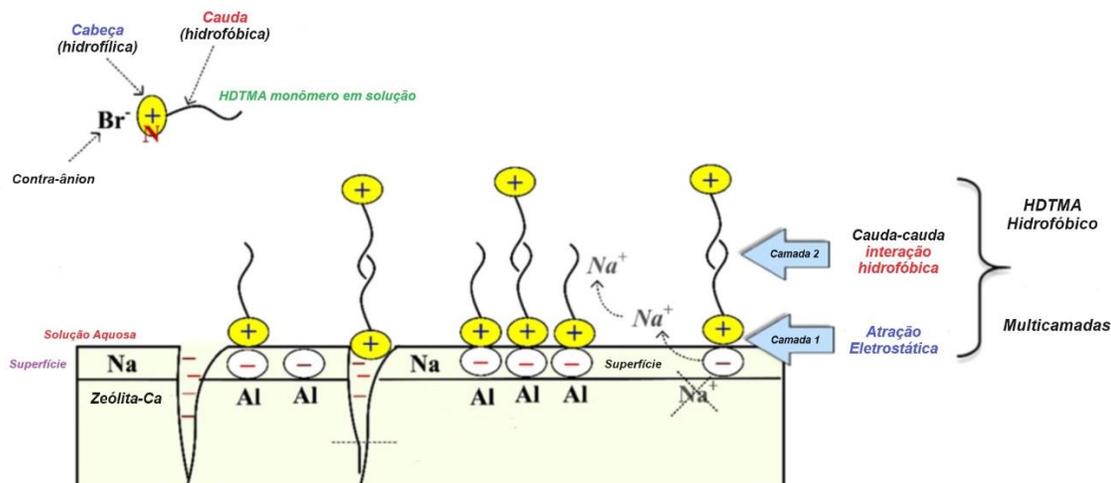


Figura 2: Mecanismo de adsorção de ânions através de tratamento das zeólitas com HDTMA-Br. Fonte: Tran et. al, 2018.

O aumento no interesse em zeólitas se dá a partir de 1950, quando estes minerais passam a ser utilizados no refinamento do petróleo. Com a descoberta de depósitos de zeólitas naturais pelo mundo, seu uso se diversificou, por conta do baixo custo e do fato que “as zeólitas no seu estado desidratado podem absorver outras moléculas, desde que o tamanho dos canais seja grande o suficiente para acomodá-las. Moléculas muito grandes para passar através dos canais são excluídas, originando a propriedade de “peneira molecular”” (Klein & Dutrow, 2012).

Na área ambiental, a propriedade de peneira molecular e de capacidade de troca catiônica das zeólitas pode ser aplicada na captura de CO₂, na descontaminação de águas contaminadas por metais pesados e no tratamento de efluentes industriais, domésticos e agrícolas.

No tratamento de efluentes, as zeólitas são amplamente usadas para remoção de compostos à base de nitrogênio, pois estes são responsáveis pela contaminação de águas, tanto pelo uso em fertilizantes (contaminação por NO₃⁻) como por efluentes domésticos (contaminação por NH₄⁺).

No ciclo do nitrogênio, o nitrato e o amônio ocorrem naturalmente no ambiente como espécies iônicas através da decomposição da matéria orgânica. Os compostos de nitrogênio são nutrientes fundamentais para o solo e as plantas. O aumento da disponibilidade de nitrogênio para a agricultura ocorreu devido à invenção do processo Haber-Bosch, no início do século XX. A produção de nitrogênio pelo método Haber-Bosch (a partir da atmosfera) tem superado a taxa de crescimento da população (Rocha, 2010), sendo a produção de nitrogênio para fertilizantes é da ordem de 80 Tg/ano (1 Tg = 10¹² g). Em altas concentrações, o nitrato pode levar à eutrofização dos corpos d'água, com multiplicação acelerada de algas, consumo excessivo de oxigênio e mortandade de fauna. A amônia, por sua vez, é um composto tóxico restritivo à vida de peixes e outras espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L.

No Brasil, órgãos ambientais como Ministério da Saúde e Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamentam os padrões de qualidade da água para consumo humano e de potabilidade. O valor máximo de nitrogênio amoniacal total é limitado pela resolução CONAMA 357/2005 de acordo com a classe das águas e com o pH; adotou-se no presente trabalho a Classe 1 (água doce) em pH ≤ 7,5 cujo limite de

nitrogênio amoniacal total é de 3,7 mg/L (N). O Ministério da Saúde (Portaria GM/MS 888/2021) estabelece o valor máximo permitido de nitrato para água potável como sendo 10 mg/L (N). O CONAMA segue o mesmo valor segundo a tabela das águas doces, já para as águas salinas e salobras esse valor varia.

No presente estudo foram testadas zeólitas cubanas de alta pureza e amostras de basalto zeolítico da Bacia do Paraná quanto à sua capacidade de adsorver amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-). Os adsorventes foram testados *in natura* e após tratamento com o surfactante HDTMA-Br, com o objetivo de testar a eficácia destes materiais na descontaminação de águas por compostos nitrogenados. A zeólita cubana é importada e comercializada para diversos fins, enquanto o basalto zeolítico é rejeito da mineração de agregados na construção civil.

2 OBJETIVOS

Os objetivos desta pesquisa são:

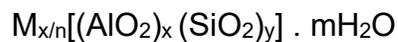
- testar a eficiência de zeólitas cubanas (clinoptilolita, mordenita) e do basalto zeolítico brasileiro *in natura* (tal qual) e tratados com o surfactante HDTMA-Br na adsorção de amônio (NH_4^+) e de nitrato (NO_3^-) em solução aquosa;
- testar a hipótese das zeólitas modificadas por HDTMA-Br serem capazes de adsorver nitrato em sua superfície externa e amônio na superfície interna dos canais, posto que se considera que as moléculas do surfactante têm dimensões que superam o diâmetro dos poros das zeólitas e, portanto, não alterariam a carga superficial da superfície interna dos canais;
- analisar a influência do tempo de contato e da variação na concentração das soluções de nitrato e amônio na eficiência da adsorção;
- fornecer opção de aplicação de abundante rejeito de mineração de basalto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mineralogia de Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos pertencentes à sub-classe dos tectossilicatos, cuja estrutura é composta pela polimerização tridimensional de tetraedros de $(\text{AlO}_4)^{5+}$ e $(\text{SiO}_4)^{4+}$, unidos entre si através de átomos de oxigênio (Breck, 1974). Essas combinações são chamadas de unidades primárias de construção das zeólitas.

A fórmula geral das zeólitas, segundo Gianneto (1989) é:



Onde:

m é o número de moléculas de água;

M é o cátion de valência n ;

$x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária

O arranjo estrutural forma cavidades (poros, canais) 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).

A estrutura desidratada da zeólita pode ser completamente reidratada quando imersa em água ou também absorver outras moléculas desde que o tamanho dos canais seja grande o suficiente para acomodá-las (Klein & Dutrow, 2012).

Conforme seu comportamento durante a desidratação, as zeólitas podem ser classificadas, de acordo com Gottardi (1985), em:

- aquelas que não apresentam mudanças estruturais durante a desidratação e exibem perda de peso em função da elevação da temperatura. Exemplos: clinoptilolita, mordenita, erionita e chabazita, que são termicamente estáveis até 800° C.

- aquelas que mostram mudanças estruturais, incluindo colapsos, durante a desidratação, e apresentam descontinuidades na perda de peso. Essas zeólitas se desidratam em baixas temperaturas ($\sim 250^\circ \text{C}$) e, algumas vezes em etapas, mas entram em colapso em altas temperaturas ($\sim 400^\circ \text{C}$). Exemplo: zeólitas fibrosas (natrolita, mesolita e escolecita) e as zeólitas do grupo da heulandita.

Na estrutura, a substituição isomórfica de Si por Al, define a carga negativa da estrutura cristalina que pode ser compensada por cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e certos metais de transição, como Cu, Zn, Cr e Cd. Na estrutura da zeólita, cátions de Fe, B, Cr, Ge, Ti também podem substituir o silício (Shinzato, 2007). A carga residual negativa da estrutura cristalina gera a capacidade de troca catiônica característica desses minerais.

A polimerização de tetraedros forma um arranjo espacial de formas geométricas – as unidades secundárias de construção (SBU – *Secondary Building Units*), tais como a corrente de 4 anéis conectadas individualmente, cadeia de 4 anéis duplamente conectada, folha hexagonal com alças e outras como mostra a figura 3.

As possibilidades geométricas de arranjos teóricas são praticamente infinitas. No entanto, nas estruturas encontradas nos silicatos, os tetraedros formam um número bastante pequeno de unidades estruturais complexas (cadeias, anéis, gaiolas) de baixa energia potencial. As estruturas existentes podem ser descritas como maneiras diferentes de conectar as mesmas unidades estruturais complexas.

De acordo com esse princípio, Meier (1968) definiu um número de unidades estruturais complexas formadas por um número finito de tetraedros (SBU) que podem ser combinados para formar estruturas. As SBUs correspondem a estruturas obtidas a partir das ligações dos tetraedros gerando anéis, cadeias e estruturas tridimensionais. Os grupos são divididos de acordo com as SBUs (Braga e Morgon, 2007).

As SBU estão dispostas de modo a formar canais e cavidades de várias formas e tamanhos (Figura 3), responsáveis pela baixa densidade das zeólitas quando comparadas a outros silicatos.

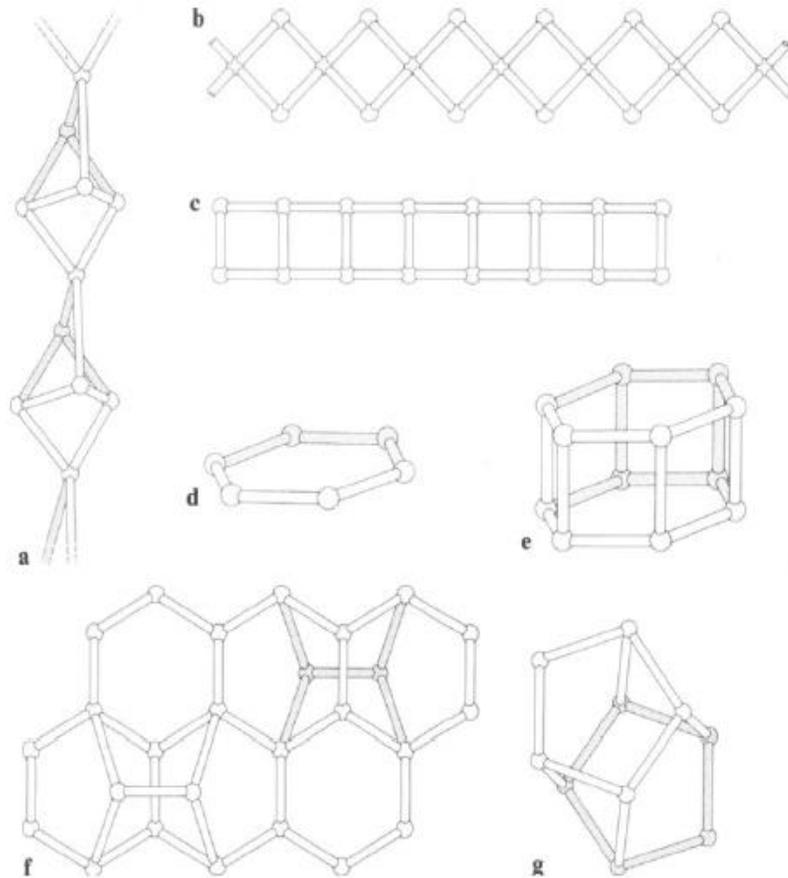


Figura 3: As unidades estruturais, finitas ou infinitas, que podem ser usadas para montar as estruturas das zeólitas. a) cadeia das zeólitas fibrosas; b) corrente de 4 anéis conectadas individualmente; c) cadeia de 4 anéis duplamente conectada; d e e) 6 anéis com conexões simples e duplas; f) folha hexagonal com alças; g) grupo da heulandita 4-4-1-1. Fonte: Gottardi, (1985).

Os cátions que não estão nos sítios tetraédricos polimerizados são denominados de cátions *extraframework*, em geral são cátions solúveis alcalinos ou alcalino-terrosos (Na, K, Ca). Na estrutura das zeólitas, cavidades que contêm cátions *extraframework* podem ser chamadas de gaiolas (*cages*) e canais (*channels*), dependendo de seu comprimento finito ou idealmente infinito, respectivamente (Gottardi e Galli, 1985).

Seguindo as SBUs, as zeólitas naturais podem ser classificadas da seguinte forma segundo Gottardi e Galli (1985) (Tabela 1):

Tabela 1: Classificação das zeólitas.

CLASSIFICAÇÃO	ESPÉCIES DE ZEÓLITAS
Fibrosas	natrolita, mesolita, escolecita, thomsonita, edingtonita, gonnardita
Com anéis simples de 4 (TO ₄)	analcima, wairakita, viséita, hsianghualita, laumontita, leonhardita, yugawaralita, ruggianita
Com anéis duplos de 4 (TO ₄)	gismondina, garronita, amicita, gobbinsita, phillipsita, harmotoma, merlinoita, mazzita, paulingita
Com anéis simples e duplos de 6 (TO ₄)	gmelinita, chabazita, willherndersonita, levyna, erionita, offretita, faujasita
Grupo da mordenita (T ₈ O ₁₆)	mordenita, dachiardita, epistilbita, ferrierita, bikitaita
Grupo da heulandita (T ₁₀ O ₂₂)	heulandita, clinoptilolita, estilbita, estelerita, barrerita, brewsterita

Fonte: Gottardi e Galli, 1985.

A formação e a conexão dos canais, gaiolas e anéis dão às zeólitas a variedade de tamanhos da sua área superficial e permite a seletividade na troca e adsorção dos íons. Na tabela 2, é possível observar as características que conferem às zeólitas suas propriedades.

Tabela 2: Características das zeólitas que lhes conferem determinadas propriedades.

Propriedades	Características
Alto Grau de Hidratação	Diâmetro de poro: 2 a 12 Å
Baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada	Diâmetro de cavidade: 6 a 12 Å
Alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada	Capacidade de intercâmbio iônico: 0 a 800 meq/g
Propriedades de troca catiônica	Capacidade de adsorção: 0,35 cm ³ /g
Canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados	Estabilidade térmica: 200°C até mais de 1000°C
Propriedades catalíticas	Densidade: 1,9 a 2,8 g/cm ³
Adsorção seletiva de gases e vapores	Área Superficial: 300 a 800 m ² /g

Fonte: Breck, 1974.

Segundo Deer et. al (2004), as zeólitas são derivadas da saturação em água em rochas vulcânicas ou de rochas que possuem algum componente de origem vulcânica, porém o aumento da temperatura e pressão irá favorecer a cristalização de zeólitas mais densas e menos hidratadas. Portanto, o gradiente vertical de pressão e a temperatura em coluna de rochas resulta na zonação vertical de diferentes espécies de zeólitas, da mais hidratada na superfície à menos hidratada na região basal (Hay, 1966).

O pH é outro fator que afeta as taxas de reação de formação, em pH acima de 9 se formam mais rapidamente do que em valores mais baixos. O aumento nas taxas de reação também é atribuído ao aumento da solubilidade das espécies SiO_2 e Al_2O_3 em pH acima de 9 (Taylor e Sudam, 1981). Os cátions presentes irão determinar qual será a espécie de zeólita (Hay, 1966). Na tabela 3 estão os principais aspectos composicionais para a formação de zeólitas em rochas sedimentares de acordo com os cátions dominantes.

Tabela 3: Principais aspectos composicionais de espécies de zeólitas em rochas sedimentares.

Zeólita	Si / (Al + Fe³⁺)	H₂O	Cátions dominantes
Clinoptilolita	4.0 – 5.1	3.5 – 4.0	K > Na
Mordenita	4.3 – 5.3	3.0 – 3.5	Na > K
Heulandita	2.9 – 4.0	2.5 – 3.1	Ca, Na
Erionita	3.0 – 3.6	3.0 – 3.5	Na, K
Chabazita	1.7 – 3.8	2.7 – 4.1	Ca, Na
Phillipsita	1.3 – 3.4	1.7 – 3.3	K, Na, Ca
Analcima	1.7 – 2.9	1.0 – 1.3	Na
Laumontita	2.0	2.0	Ca
Waikarita	2.0	1.0	Ca
Natrolita	1.5	1.0	Na

Fonte: Hay, 1966.

Além da combinação entre os fatores químicos e físicos essenciais para formação das espécies de zeólitas, os tipos de ambientes favorecem ou não essa combinação. Sendo alguns dos principais ambientes descritos a seguir.

3.1.1 Ambientes de formação

3. 1. 1. 1 Lagos Alcalinos e Salinos

Os lagos alcalinos e salinos ocorrem em bacias fechadas em regiões áridas e semiáridas, sendo águas com pH 9,5 ricas em carbonato e bicarbonato de sódio dissolvido. Vidro vulcânico, sílica biogênica, argila pouco cristalina, montmorilonita, plagioclásio, nefelina e quartzo podem reagir para formar as zeólitas nesse ambiente, refletindo a solubilidade da alumina e da sílica em pH alto.

As zeólitas estão entre os silicatos autigênicos mais comuns formados nesse ambiente, assim como silicatos de sódio, feldspato potássico e borossilicatos. Entre as espécies mais comuns destacam-se philipsita, clinoptilolita, heulandita e erionita. As menos abundantes são chabazita e mordenita (Bish e Ming, 2001).

3. 1. 1. 2 Solos salinos e alcalinos

Os solos contêm uma grande variedade de zeólitas, em sua maioria originárias de outras espécies de zeólitas pela decomposição em solos neutros e ácidos (Mupton, 1985). A formação *in situ* (pedogênica) nos solos está claramente estabelecida para as espécies analcima, phillipsita, clinoptilolita, chabazita e natrolita. Zeólitas *in situ* podem ser formadas em solos altamente alcalinos a partir de vidro vulcânico e aluminossilicato cristalino, incluindo minerais de argila. Os teores mais altos de zeólitas autigênicas são formadas perto da superfície, onde o pH é 9,5, como resultado da concentração de carbonato e bicarbonato de sódio por evapotranspiração (Mupton, 1985)

3. 1. 1. 3 Sedimentos marinhos profundos

Os ambientes sedimentares marinhos profundos têm temperaturas relativamente baixas, sendo a phillipsita e a clinoptilolita as principais zeólitas ali formadas (Kastner, 1979). A sílica biogênica pode ser um fator significativo na formação de zeólitas, assim como material vitroclástico máfico (Sheppard e Hay, 2001). Embora o material vítreo seja importante, aparentemente não é necessário para a formação de phillipsita e clinoptilolita a baixas temperaturas em sedimentos do fundo do mar. De fato, apenas 20-25% da clinoptilolita do fundo do mar ocorre em sedimentos predominantemente vulcanoclásticos (Kastner e Stonecipler, 1978).

A phillipsita pode ser encontrada na interface água-sedimento ou próximo a ela, é mais comum em profundidades inferiores a 150 m e raramente ocorre em profundidades inferiores a 500 m (Kastner e Stonecipler, 1978). A clinoptilolita é relativamente rara em profundidades inferiores a 100 m e aumenta com a profundidade e a idade da rocha hospedeira.

3. 1. 1. 4 Sistemas hidrológicos abertos

Em sistemas hidrológicos abertos, as sequências de cinzas vulcânicas geralmente mostram zonação vertical de zeólitas e de outros silicatos, refletindo a mudança química na composição da água meteórica no sistema. A dissolução e a hidrólise das cinzas vítreas pela água na parte superior do sistema aumentam o pH até o ponto no qual o vidro se altera e zeólitas são precipitadas. O fluxo em um sistema hidrológico aberto é descendente, onde a água meteórica entra no sistema resultando no zonamento vertical dos minerais autógenos (Walton, 1975).

Camadas espessas de cinzas vulcânicas podem ser divididas em zona superior de 200 a 500 m de espessura de vidro fresco, montmorilonita e possivelmente opala, e zona inferior, com até 500 metros ou mais de espessura, com predomínio de clinoptilolita.

A clinoptilolita da zona zeolítica substitui o vidro e preenche o espaço dos poros na rocha. O contato com a zona subjacente é nítido podendo ser marcado por espaços vazios de 2 a 20 mm de espessura no qual os fragmentos se dissolveram (Hay, 1963).

No sistema aberto, as alterações zeolíticas do vidro, uma vez iniciadas, podem ser rapidamente concluídas. Provavelmente, refletindo o alto pH causado pela hidrólise (Hay, 1966).

3. 1. 1. 5 Alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ou sedimentares

A temperatura é um fator determinante na alteração zeolítica, controlando o tipo de zeólita a ser formada, bem como a taxa que ocorre essa reação nesse ambiente. O zoneamento mineralógico comumente observado em áreas geotérmicas, ao redor de corpos intrusivos e durante a diagênese e/ou metamorfismo é devido à variação da temperatura. A química dos fluidos mineralizantes, incluindo pH, as razões de atividade

$(Na^+ K^+) / H^+$ e $K^+ / (Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})$ e as relações H_4SiO_4 , $Al(OH)_4^-$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O e CO_2 são fatores importantes adicionais que podem controlar o zoneamento mineralógico, especialmente nesses ambientes em sistemas fechados (Hay, 1966).

Weisenberger e Selbekk (2009) analisaram a cristalização de zeólitas em dois estágios paragenéticos distintos nos eventos de soterramento e história hidrotermal de lavas na Islândia. A variação na composição química e precipitação mineral variou com o aumento da profundidade e a temperatura de soterramento formando 11 diferentes espécies em três zonas distintas: analcima, chabazita, epistilbita, heulandita, laumonita, levina, mesolita, estilbita, estelerita, thomsonita e yugawaralita.

Zeólitas e argilas exibem zonação complexa produzida pela alteração hidrotermal marinha e diagênese a baixas temperaturas. Um halo argiloso envolve os depósitos de minério e é imediatamente cercado por uma zona de analcima distinta e uma zona de mordenita sódica, ambas sobrepostas à zona clinoptilolita-mordenita da diagênese.

A ocorrência de zeólitas em ambientes hidrotermais difere em certa medida das zeólitas formadas na diagênese. Wairakita e yugawaralita, por exemplo, são mais comuns como minerais hidrotermais (Ijima e Utada, 1972).

3. 1. 2 Propriedades

3. 1. 2. 1 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca iônica (CTC) na zeólita ocorre em função do grau de substituição Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura, pois quanto maior a substituição, maior a deficiência de carga na estrutura e maior o número de átomos de metais alcalinos e alcalino-terrosos necessários para manter a neutralidade elétrica (Mumpton, 1985).

A capacidade máxima teórica de troca iônica pode ser dada pela relação expressa na equação 1, dada em Nascimento (2014).

$$CTC_T = \frac{N_{Al}}{N_{Av} \cdot \rho V_C} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

CTC_T = capacidade teórica máxima de troca catiônica (equivalente/grama de zeólita);

N_{Al} = número de átomos de alumínio por célula unitária de zeólita;

N_{Av} = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}/\text{mol}$);

ρ = Densidade da zeólita (g/cm^3);

V_c = volume da cela unitária (cm^3).

A troca iônica nas zeólitas depende do raio iônico e da configuração e dimensão dos canais, que determinam se um cátion pode ou não entrar na estrutura, da densidade de carga da estrutura aniônica, da carga iônica (valência) e da concentração da solução eletrolítica externa (Pabalan e Bertetti., 2001). Contudo, a capacidade teórica máxima nem sempre é alcançada, devido à existência de sítios catiônicos inacessíveis (Rupp, 1996).

Na tabela 4 verifica-se a variabilidade na dimensão dos canais em cada espécie de zeólita apresentada e a sua capacidade de troca catiônica.

Tabela 4: Fórmulas e Propriedades de algumas espécies de zeólitas.

Zeólita	Fórmula	Volume vazio* (%)	Dimensão dos canais (Å)	Estabilidade térmica	CTC** (meq.g ⁻¹)
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	18	2,6	Alta	4,54
Chabazita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	47	3,7 X 4,2	Alta	3,81
Clinoptilolita	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	3,9 x 5,4	Alta	2,54
Erionita	$(\text{Na}, \text{Ca}_5, \text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3,6 X 5,2	Alta	3,12
Faujasita	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	7,4	Baixa	3,39
Ferrierita	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	39	4,3 x 5,5 3,4 X 4,8	Baixa	2,33
Heulandita	$\text{Ca}_3(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	4,0 x 5,5 4,4 X 7,2 4,1 x 4,7	Alta	2,91
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	31	4,6 X 6,3	Baixa	4,25
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	47	2,9 X 5,7 6,7 X 7,0	Alta	2,29
Phillipsita	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	50	4,2 X 4,4 2,8 X 4,8 3,3	Alta	3,87
Estilbita	$(\text{CaO})_{0.82} (\text{Na}_2\text{O})_{0.19} (\text{K}_2\text{O})_{0.15}$ $(\text{MgO})_{0.56} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.30} (\text{TiO}_2)_{0.11}$ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.85} (\text{SiO}_2)_{16} (\text{H}_2\text{O})_{4.7}$				2,5

Fonte: Embrapa, 2008.

3. 1. 2. 2 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico onde moléculas ou íons são transferidos da fase líquida (solução) para a superfície de uma fase sólida. Este fenômeno é dependente da temperatura, natureza e concentração do adsorvato (espécie química em solução) e das características da superfície, do tamanho de poros e da composição química do adsorvente, além das condições do meio, como pH e força iônica (Mello, 2009).

A adsorção química é resultante de reações de transferência de elétrons entre espécies químicas do adsorvato e do adsorvente. A adsorção física é um fenômeno reversível, no qual estão envolvidas forças de atração eletrostática fraca entre as espécies em solução e aquelas presentes na superfície do adsorvente (Nascimento *et al*, 2014).

A capacidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, à porosidade, ao volume específico de poros e à distribuição do tamanho dos poros. Mas não significa que toda a área esteja disponível para adsorção, pois fatores como a existência de sítios não específicos para o adsorvato e modificações na superfície do adsorvente podem obstruir os poros e reduzir a área superficial (Nascimento, 2014).

3.2 Basalto Zeolítico da Província Magmática Paraná

A Província Magmática Paraná (PMP) originou-se do magmatismo fissural intracontinental Pós-Paleozóico com idades que variam entre 134,8 e 131,5 Ma (e.g. Janasi *et al.*, 2011), correspondendo ao maior volume de rochas ácidas relacionadas ao basalto (Nardy *et al.*, 2018) e está inserido na Formação Serra Geral - Bacia Sedimentar do Paraná.

A Bacia Sedimentar do Paraná, abrangendo aproximadamente 1.400.000 km², estende-se pelo Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina e constitui-se de uma vasta área de sedimentação paleozoica-mesozoica (figura 4) (Milani e Faccini, 1998). O registro estratigráfico desta bacia consiste em cinco sequências deposicionais principais que variam, em idade, do Neo-Ordoviciano ao Neo-Cretáceo (Milani e Faccini, 1998). As rochas sedimentares são predominantemente siliciclásticas, sendo capeadas por rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Milani e Zalán, 1998) (figura 5).



Figura 4: Mapa geológico da Bacia do Paraná. Fonte: IBGE, 2000.

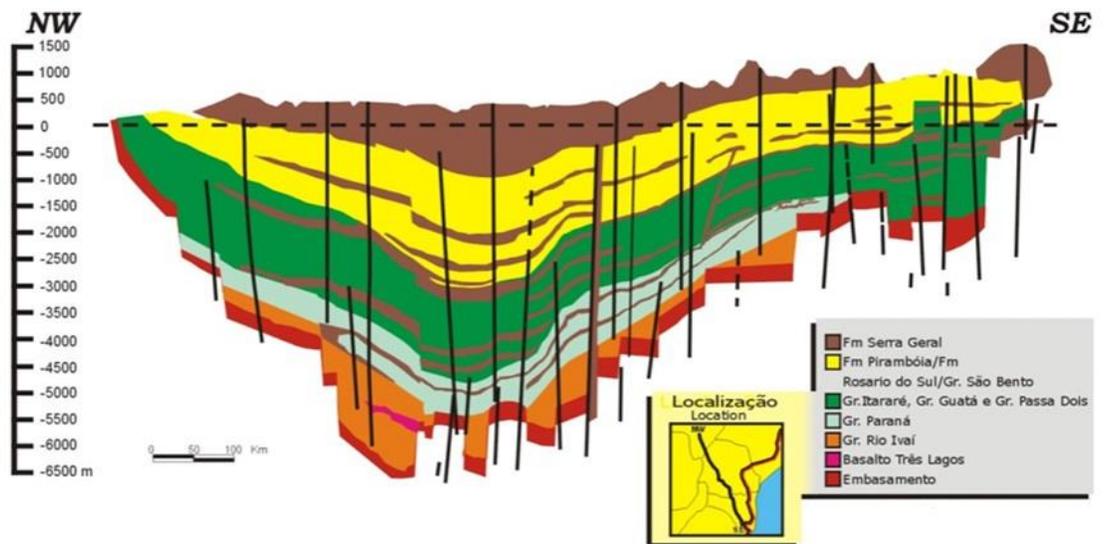


Figura 5: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná. Fonte: Milani e Zalán, 1998.

A PMP registra uma espessura total de até 1,7 km e um volume estimado de 600.00 km³ sobre os sedimentos da Bacia do Paraná (Frank et al., 2009). Sendo 90% composta de basalto, 7% de rochas intermediárias e 3% de rochas ácidas. Encontram-se em contato concordante e abrupto com os arenitos eólicos subjacentes da Formação Botucatu (Bellieni et. al, 1984).

As rochas efusivas ocorrem sob a forma de uma sucessão de derrames de basalto, acumulados em um pacote espesso segundo Piccirillo & Melfi (1988). Os derrames cobrem cerca de 75% da Bacia do Paraná e totalizam volume da ordem de 800.000 Km³ (Mantesso-Neto e Bartorelli, 2004).

As rochas vulcânicas félsicas desses derrames são compostas de quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio, piroxênios, titanomagnetita e ilmenita (Piccirillo & Melfi, 1988).

As rochas magmáticas extrusivas são oriundas do resfriamento diferencial entre o topo, a base e a parte central, e de estruturas decorrentes do fluxo diferencial de lava, além de fraturas presentes nas rochas (Mantesso-Neto e Bartorelli, 2004). São basaltos toleíticos e andesibasaltos toleíticos com augita e pigeonita, compondo 90% do material vulcânico com presença também de andesitos toleíticos, riocacitos e riolitos.

“O vulcanismo ocorrido na PMP foi essencialmente de natureza bimodal (basalto-riolito), uma vez que rochas intermediárias (57 < SiO₂ < 63%) são pouco abundantes, em comparação com as de natureza básica (SiO₂ < 57%) e ácida (SiO₂ > 63%)” (Mantesso-Neto e Bartorelli, 2004)

Explicando a variabilidade química observada nas rochas vulcânicas encontradas na Província Magmática Paraná.

Segundo Hartmann e Medeiros (2012), após a solidificação das lavas, formação das vesículas no topo e na base dos derrames basálticos, configurando os basaltos com porosidade e permeabilidade, houve eventos hidrotermais. Na fase inicial desses eventos, vesículas e microfraturas foram preenchidas por esmectitas e zeólitas, das espécies heulandita, clinoptilolita e mordenita (Almeida e Carneiro, 2012). Na fase final, a sobreposição de fluidos adjacentes às lavas alterou os basaltos e os geodos presentes dando origem à celadonita, esmectita, calcedônia, quartzo, ametista, calcita, gipsita e barita (Almeida e Carneiro, 2012).

3.3 Zeólitas Cubanas

Em toda a extensão territorial de Cuba há ocorrência de rochas vulcânicas e sedimentares com presença de diferentes espécies de zeólitas datando do Cretáceo-Superior ao Paleoceno-Eoceno, segundo Orozco e Rizo (1998), conforme figura 6.



Figura 6: Localização dos principais depósitos de zeólitas naturais por região de Cuba. Fonte: Orozco e Rizo, 1998.

Os depósitos de zeólitas de Cuba são divididos por regiões (ocidental, central e oriental) caracterizadas por contextos geológicos distintos, que foram descritos por Iturralde-Vinent (1996) e Orozco e Rizo (1998). Na zona ocidental tem-se rochas vulcânicas e sedimentares oriundas do arco vulcânico cretácico que afloram desde a Pinar del Río até Matanzas sendo tufos ácidos e andesíticos alterados apresentando zeolitização, silificação, carbonitização e hematização (Iturralde-Vinent, 1996). São constituídas pela espécie clinoptilolita com alto grau de pureza (Orozco e Rizo, 1998). Na zona central encontra-se o principal depósito de zeólitas de Cuba (região de Villa Clara), contendo tufas do Cretáceo Superior alteradas e zeolitizadas de teor de 50% a 90% em zeólitas. Há predomínio da espécie clinoptilolita com presença de mordenita (Orozco e Rizo, 1998). Na zona oriental encontram-se as espécies heulandita oriunda de formações

vulcanossedimentares do Cretáceo Superior; analcima de tufas alteradas contendo cristais de zeólitas, quartzo, oligoclásio e argilas (Coutin e Brito, 1985); clinoptilolita em tufos depositados em águas marinhas profundas, longe de fontes vulcânicas (Iturralde-Vinent, 1996) e mordenita, mais ao sul da região, em tufos contendo entre 70 e 80% de zeólitas (Torres, 1987).

As condições geológicas e geoquímicas proporcionaram a transformação do vidro vulcânico dos tufos em zeólitas. Em suma, os depósitos zeolíticos cubanos se caracterizam pelo predomínio de clinoptilolita e mordenita e os maiores conteúdos de zeólitas se encontram nas partes superiores dos ciclos de sedimentação associados aos tufos vitroclásticas (Orozco e Rizo, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Basalto Zeolítico

Amostras de basalto zeolítico foram coletadas em pilhas de rejeito de mineração de agregados para construção civil na cidade de Araraquara, as amostras foram cominuídas em britador e peneiradas até atingir a granulometria entre 0,1 e 1,0 mm.

4.2 Zeólitas Cubanas

A amostra de zeólita cubana foi cedida pela empresa Celta Brasil, extraída em depósitos naturais de Cuba sendo composta por mistura de clinoptilolita e mordenita em granulometria variável de 0,4 a 1mm.

4.3 Preparo das Soluções de Nitrato e Amônio

As soluções de nitrato e amônio foram preparadas utilizando nitrato de potássio sólido (KNO_3 , Labsynth, pureza 99,5%) e cloreto de amônio sólido (NH_4Cl , Labsynth, pureza 99%). Para preparar as soluções de nitrato de potássio nas concentrações de 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L foram pesadas no béquer em balança analítica 5 mg, 12,5 mg e 25 mg, respectivamente, de nitrato de potássio sólido e dissolvidos em 250 mL de água deionizada e armazenadas em recipiente com tampa. As soluções preparadas nas concentrações de 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L de KNO_3 correspondem respectivamente a 12,26 mg/L, 30,66 mg/L e 61,32 mg/L de nitrato (NO_3^-).

No preparo das soluções de cloreto de amônio nas concentrações de 6 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L foram pesadas no béquer em balança analítica, respectivamente, 1,5 mg, 3,75 mg e 7,5 mg de cloreto de amônio sólido, dissolvidos em 250 mL de água deionizada e armazenadas em recipiente com tampa. As soluções preparadas nas concentrações de 6 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L de NH_4Cl correspondem respectivamente a 2,023 mg/L, 5,06 mg/L e 10,12 mg/L de nitrato (NH_4^+).

4.4 Tratamento com HDTMA-Br

Para o tratamento do basalto zeolítico e das zeólitas cubanas com o surfactante HDTMA-Br, pesou-se em balança analítica 27,36 g do surfactante HDTMA-Br sólido (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) a ser diluído em 1,25 L de água deionizada. A concentração final da solução de HDTMA-Br foi de 60 mmol/L. Para o tratamento de cada adsorvente foram utilizados 625 mL de solução de HDTMA-Br a 60 mmol/L e 125 mg de zeólitas em agitador magnético por 24 horas em temperatura de 45° C segundo Schick et al (2010). A solução foi filtrada em papel de filtro qualitativo e seca em estufa por 12 horas a 100° C. As amostras foram moídas à mão em almofariz de ágata até obtenção de um pó fino e homogêneo.

4.5 Difractometria de Raios X

Para análise das amostras de basalto zeolítico (BZ), basalto zeolítico tratado (BZT), zeólitas cubanas (ZC) e zeólitas cubanas tratadas (ZCT) por difratometria de raios X, as amostras foram moídas em almofariz de ágata até obtenção de pó fino e homogêneo. As análises foram feitas em difratômetro Bruker D8 Advance, K_{α} cobre em intervalo angular de 2° a 65°, passo angular 0,02°.

4.6 Ensaio de Adsorção em Batelada

Nos ensaios de adsorção em batelada foram utilizados 5 g de cada material adsorvente (BZ, BZT, ZC, ZCT). Mediu-se em proveta 20 mL de cada solução (nitrato e amônio) nas três diferentes concentrações preparadas. Em um béquer, misturou-se 5 g do material adsorvente e 20 mL da solução contaminante nas diferentes concentrações e colocou-se em agitação no agitador magnético sem aquecimento Marte Mag-06 a 500 rpm pelos tempos pré-estabelecidos de 45, 60, 180 e 360 minutos; o becker foi tampado com vidro-relógio, proposta de Schick et al (2010). Após agitação, filtrou-se a solução em papel de filtro qualitativo com porosidade de 3 micras de 11 cm de diâmetro da Nalgon (80g/m²).

Cada uma das soluções finais foi armazenada em embalagens individuais de 50 mL de volume para posterior análise por cromatografia líquida de íons.

Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (25° C), massa do adsorvente (5 g), velocidade de agitação (500 rpm) e pH entre 5 e 6 (figura 7).

Em todas as concentrações e tempos pré-estabelecidos foram realizados ensaios em batelada apenas com a solução, sem utilizar material adsorvente com objetivo de verificar a volatilização dos contaminantes durante os testes.

Tempo	Adsorvato	[]	Basalto Zeolítico	Zeólita Cubana	Basalto Zeolítico Tratado	Zeólita Cubana Tratada	Sem material adsorvente
45 minutos	NH ₄ ⁺	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
	NO ₃ ⁻	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
60 minutos	NH ₄ ⁺	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
	NO ₃ ⁻	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
180 minutos	NH ₄ ⁺	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
	NO ₃ ⁻	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
360 minutos	NH ₄ ⁺	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				
	NO ₃ ⁻	1	<input checked="" type="checkbox"/>				
		2	<input checked="" type="checkbox"/>				
		3	<input checked="" type="checkbox"/>				

Figura 7: Desenho experimental do ensaio de adsorção em batelada.

4.7 Cromatografia Líquida de Íons

A análise das soluções finais coletadas após os ensaios de batelada foi realizada por cromatografia líquida de íons no Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas (CEPAS) do Instituto de Geociências da USP. O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo de Íons Dionex ICS 900, sendo a coluna de cátions DS5 Conductivity Detector – Dionex CERS 500 4 mm e Dionex IonPac CG12A 4 x 50 mm e a coluna de ânions Dionex AERS 500 4 mm, todos da Thermo Scientific. A condição de pressão do equipamento foi entre 6 e 9 psi.

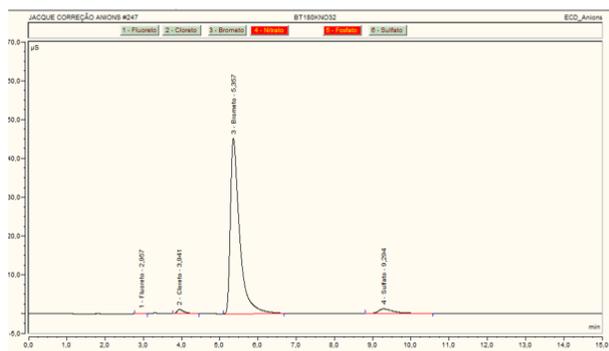
Para preparo do eluente de cátions regenerante utilizou-se 1,2 mL de H_2SO_4 em 2 L de H_2O deionizada. No preparo do eluente de ânions regenerante utilizou-se 4,5 mN Na_2CO_3 / 1,4 mN Na_2CO_3 (solução-mãe) e 50 mN de H_2SO_4 , sendo 2,8 mL de H_2SO_4 em 2 L de H_2O deionizada e 50 mL de solução-mãe em 2 L de H_2O deionizada.

As amostras foram coletadas individualmente nas embalagens armazenadas com seringa de 5 mL descartável sem agulha, utilizando filtro de seringa da Thermo Scientific membrana de PVDF, diâmetro de 25 mm, tamanho do poro 0,22 μm , pré-limpo para transferir para os Vials de 5 mL e tampado com Filter Caps da Thermo Scientific.

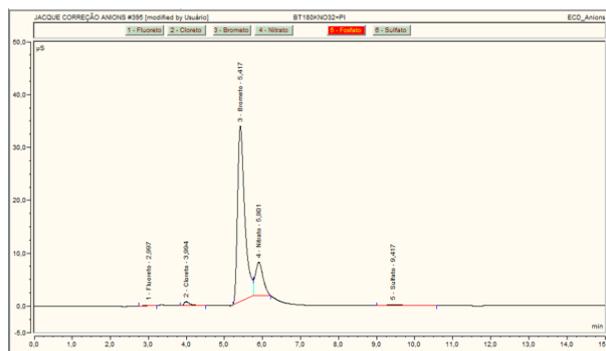
Nas primeiras análises das soluções de NO_3^- oriundas dos ensaios em batelada realizados com o basalto zeolítico e zeólita cubana tratadas por HDTMA-Br percebeu-se não ser possível detectar e quantificar o nitrato em solução, pois houve uma sobreposição de picos entre o brometo (Br^-) e o nitrato (NO_3^-) como é possível verificar nas figuras 8a e 8c para o BZT e ZCT, respectivamente. Sabe-se, devido ao padrão utilizado para as análises, que a sequência de picos dos ânions gerada pelo equipamento é fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}). Devido à essa sobreposição o equipamento não detectou a presença de nitrato na solução, portanto foram realizados testes variando a pressão do equipamento (acima de 9 psi). Como resolução final, preparou-se novas soluções de nitrato contendo 1 mL de H_2O deionizada, 7 mL de solução coletada após o ensaio de batelada e 2 mL de KNO_3^- em concentração de 0,03 mmol/L.

O objetivo da contaminação foi, ao adicionar mais nitrato, de separar os picos para o equipamento ser capaz de detectar e quantificar o nitrato sem ocorrer a sobreposição com o pico do brometo, como é possível verificar nas figuras 8b e 8d.

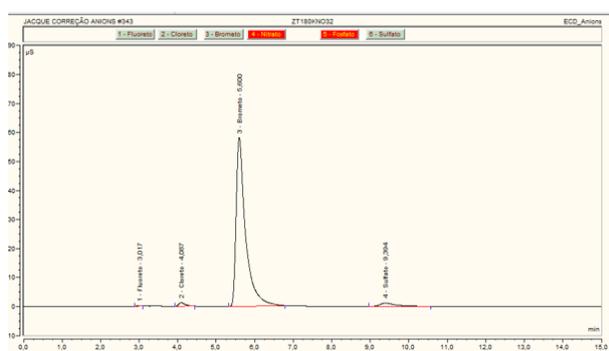
As novas soluções foram analisadas posteriormente por cromatografia líquida de íons.



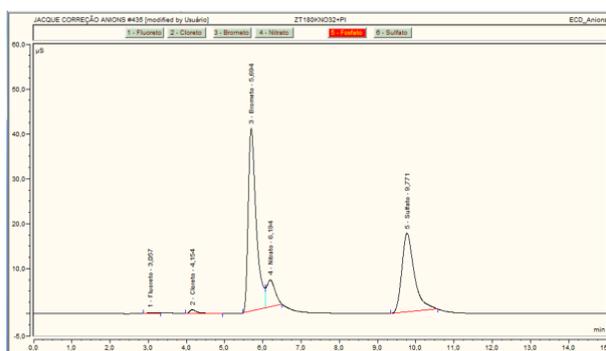
a) Basalto zeolítico tratado por HDTMA-Br sem contaminação posterior.



b) Basalto zeolítico tratado por HDTMA-Br com acréscimo de 2 mL de NO_3^- na concentração de 0,03 mmol/L.



c) Zeólita cubana tratada por HDTMA-Br sem contaminação posterior.



d) Zeólita cubana tratada por HDTMA-Br com acréscimo de 2 mL de NO_3^- na concentração de 0,03 mmol/L.

Figura 8: Análises das soluções de NO_3^- na concentração inicial de 30,66 mg/L coletadas em ensaio de batelada durante 180 minutos mostrando a separação dos picos de brometo e nitrato após contaminação extra por NO_3^- .

As soluções finais dos ensaios em batelada sem a utilização de materiais adsorventes também foram analisadas através da cromatografia líquida de íons.

A água deionizada utilizada para o preparo das soluções de nitrato e amônio em batelada foi coletada e analisada a fim de detectar e/ou quantificar a presença dos mesmos íons em solução. As soluções foram analisadas sem a utilização dos filtros de seringa da Thermo Scientific e com o uso do filtro de seringa para verificar possíveis contaminações prévias dos recipientes por amônio e nitrato.

Todas as soluções foram analisadas quatro vezes por cromatografia líquida de íons, onde o primeiro resultado da análise foi descartado considerando-se a média dos três resultados subsequentes devido à ruído e erros característicos do equipamento na primeira análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Materiais Adsorventes

A partir da difratometria de raios X determinou-se a composição mineralógica das amostras de BZ, BZT, ZC e ZCT. Sendo a amostra de ZC composta por proporções similares de clinoptilolita e mordenita (figura 9).

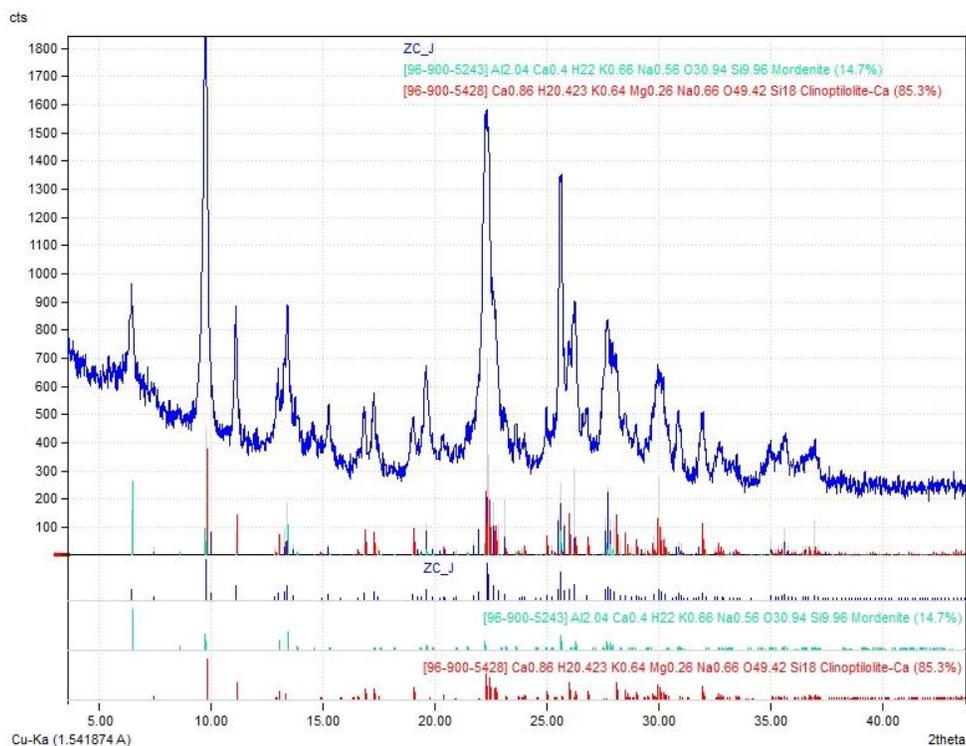


Figura 9: Difratograma da ZC com composição das espécies clinoptilolita e mordenita.

A amostra de BZ utilizada nos experimentos é composta majoritariamente pelas espécies heulandita, natrolita e analcima, conforme difratograma na figura 10.

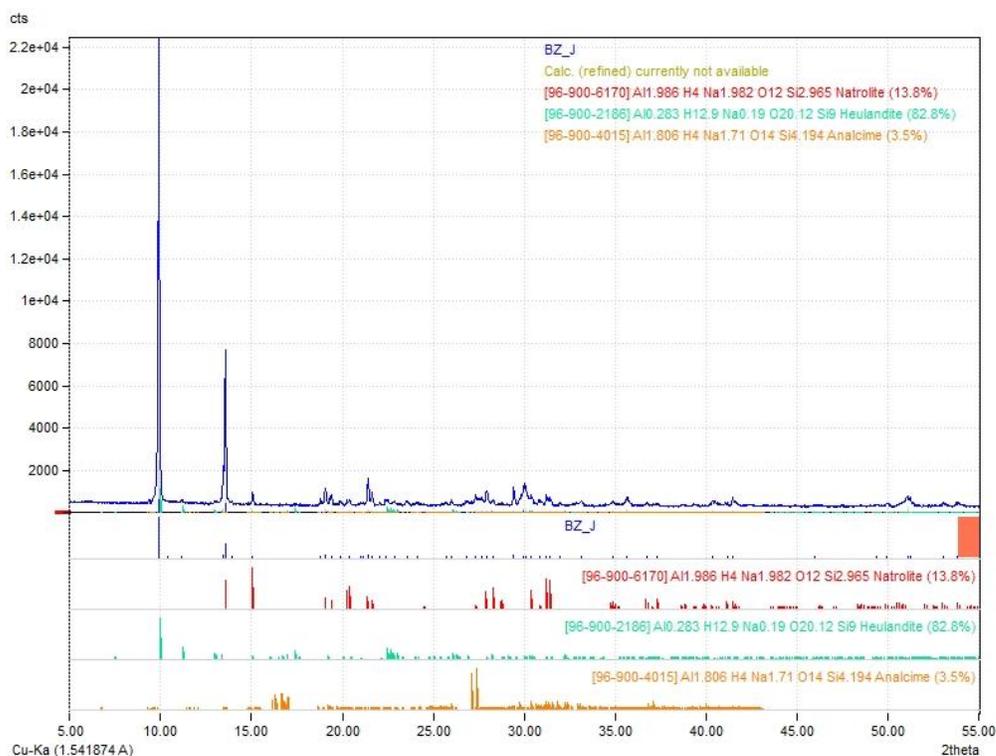


Figura 10: Difratoograma da BZ com composição das espécies natrolita, heulandita e analcima.

As amostras de zeólita cubana e basalto zeolítico apresentaram variações estruturais após o tratamento com HDTMA-Br, com o aparecimento de picos de difração em baixo ângulo (Figuras 11 e 12, respectivamente). O basalto zeolítico tratado apresenta pico largo e de baixa intensidade em $4,6^\circ$ $2-\theta$ (Cu-K α), que corresponde a distância interplanar de $19,8\text{\AA}$. A zeólita cubana tratada apresenta pico mal definido, mas de intensidade significativa, em $4,5^\circ$ $2-\theta$, correspondendo a distância de $19,7\text{\AA}$. O aparecimento destes picos em baixo ângulo indica a formação de estruturas com baixo grau de organização estrutural e com distâncias interatômicas relativamente grandes, a partir da interação da superfície dos minerais com o surfactante HDTMA-Br. Difratoogramas calculados de HDTMA-Br puro indicam a presença de pico principal de difração correspondente a distância interplanar de $26,4\text{\AA}$ (Figura 13).

Fungaro e Borrelly (2012) analisaram por DRX zeólitas sintéticas antes e depois de tratamento por HDTMA-Br e não constataram variações estruturais.

Variações estruturais em minerais submetidos a tratamento com HDTMA-Br são mais comuns em argilas, devido à incorporação de moléculas orgânicas no espaço intercamada (e.g. Naranjo et al., 2015).

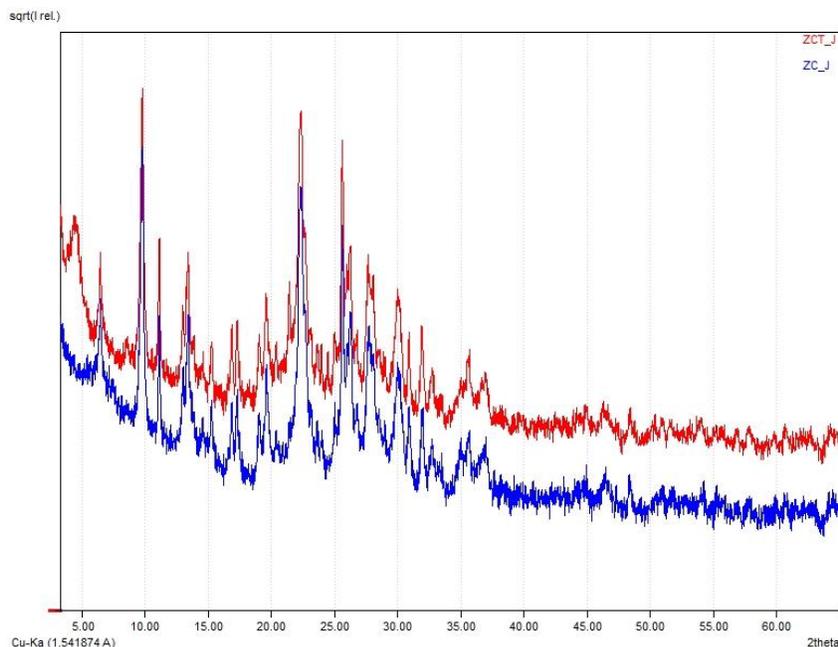


Figura 11: Difratoograma das ZCT e ZC sobrepostas mostrando que o tratamento por HDTMA-Br causa o aparecimento de pico em $4.47^\circ 2\theta$ ($d=19,8\text{\AA}$).

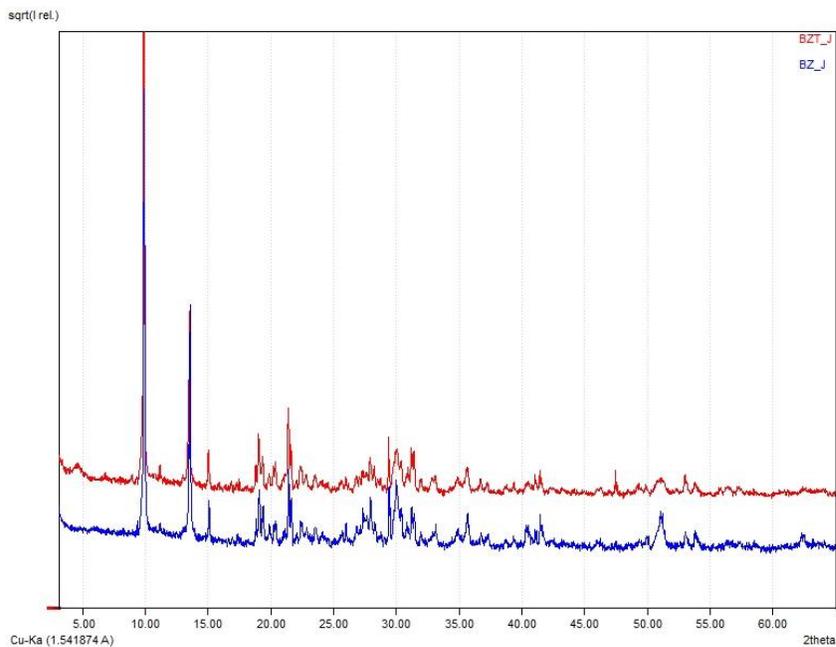


Figura 12: Difratoograma das BZT e BZ sobrepostas mostrando que o tratamento por HDTMA-Br causa o aparecimento de pico em $4.47^\circ 2\theta$ ($d=19,8\text{\AA}$).

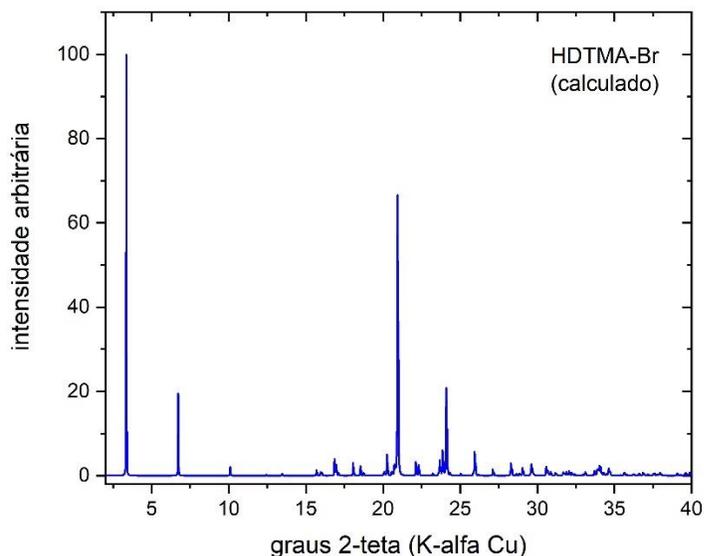


Figura 13: Difratograma calculado de HDTMA-Br (Cu-K α), baseado em estrutura publicada por Cockroft et al. (2020). O pico de mais baixo ângulo (3,35° 2- θ) corresponde a distância interplanar de 26,3Å.

5.2 Ensaios de Batelada

5.2.1 Nitrato

Na tabela 5 encontram-se os limites de detecção e quantificação da coluna de ânions utilizada no cromatógrafo líquido de íons. Observa-se que limites abaixo de 0,2 mg/L para o íon nitrato não é detectável, portanto, adota-se como ruído do equipamento valores obtidos abaixo disso.

Tabela 5: Limites de detecção e quantificação de ânions no cromatógrafo líquido de íons.

Limites de Detecção e Quantificação de Ânions (mg/L)							
	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Fosfato	Sulfato
Detecção	0,01	0,20	0,02	0,08	0,20	0,10	0,90
Quantificação 10s	0,03	0,70	0,07	0,20	0,60	0,40	2,60

Na tabela 6 estão os valores obtidos na análise da água deionizada utilizada para o preparo da solução de KNO_3^- a fim de detectar e quantificar o nitrato com e sem o uso do filtro de preparo dos frascos para análise, onde é possível observar que não há presença de nitrato. Sendo os resultados oriundos, portanto, de ruído do equipamento.

Tabela 6: Valores de nitrato na água deionizada do laboratório.

Água Deionizada (mg/L)	
Sem uso de filtro	0,01
Com uso de filtro	0,01

Na tabela 7 encontra-se os valores obtidos a partir das análises do branco da solução de NO_3^- para as concentrações iniciais [1], [2] e [3] dos ensaios sem a utilização dos materiais adsorventes mostrando que não há volatilização do ânion e não há aumento da concentração de NO_3^- por evaporação da água nos tempos estabelecidos para os experimentos. As variações apresentadas entre o branco e os ensaios por tempo estão dentro do erro estimado dos valores. Além disso, há outra fonte possível de erro na variação desses valores devido à necessidade de preparo de várias soluções de KNO_3^- ao longo da execução dos experimentos em função da limitação da embalagem de armazenamento, com isso a sequência de análises não foi realizada a partir da mesma solução de KNO_3^- .

Tabela 7: Resultados das análises do branco e dos experimentos sem material adsorvente nos tempos determinados para as concentrações iniciais de NO_3^- , sendo [1] = 12,3 mg/L; [2] = 31,3 mg/L e [3] = 58,3 mg/L.

Tempo (min)	Concentração inicial (mg/L)					
	[1]	σ	[2]	σ	[3]	σ
Branco	12,27	0,31	31,30	0,28	58,30	0,12
45	10,15	0,27	30,20	0,29	57,74	0,46
60	12,21	0,24	30,69	0,27	57,72	0,18
180	11,68	0,36	30,62	0,10	57,83	0,11
360	12,86	0,49	31,38	0,29	57,88	0,39

Os resultados obtidos para os ensaios de batelada nos tempos determinados reagindo com os materiais adsorventes nas concentrações iniciais 12,3, 31,3 e 58,3 mg/L de NO_3^- são apresentados nas tabelas 8, 9 e 10, respectivamente. Nos valores apresentados há a subtração da contaminação adicional de 0,3 mmol/L de NO_3^- para os adsorventes tratados com HDTMA-Br (BZT e ZCT) a fim de detectar e quantificar o nitrato devido ao efeito da sobreposição do pico de brometo no cromatógrafo.

Tabela 8: Valores finais de nitrato em solução após o ensaio de batelada nos tempos estabelecidos para a concentração inicial [1] de $\text{NO}_3^- = 12,3$ mg/L.

$\text{NO}_3^- \text{ C}_i$ [1] (mg/L)				
	45 min	60 min	180 min	360 min
BZ	14,0	12,0	10,0	9,7
ZC	11,5	6,5	2,5	7,7
BZT	4,4	6,6	8,7	32,8
ZCT	2,7	1,5	12,2	10,7

Tabela 9: Valores finais de nitrato em solução após o ensaio de batelada nos tempos estabelecidos para a concentração inicial [2] de $\text{NO}_3^- = 31,3$ mg/L.

$\text{NO}_3^- \text{ C}_i$ [2] (mg/L)				
	45 min	60 min	180 min	360 min
BZ	30,7	30,2	29,3	30,8
ZC	34,5	31,2	26,4	24,2
BZT	6,0	6,7	19,4	46,3
ZCT	8,6	10,0	13,7	11,6

Tabela 10: Valores finais de nitrato em solução após o ensaio de batelada nos tempos estabelecidos para a concentração inicial [3] de $\text{NO}_3^- = 58,3$ mg/L.

$\text{NO}_3^- \text{ C}_i$ [3] (mg/L)				
	45 min	60 min	180 min	360 min
BZ	63,9	62,7	58,2	58,3
ZC	67,4	61,2	53,4	58,3
BZT	22,7	10,0	15,8	123,5
ZCT	8,1	5,3	27,2	19,8

A figura 14 apresenta as concentrações finais de NO_3^- em solução em função dos tempos do ensaio de batelada de 45, 60, 180 e 360 minutos em contato com o basalto zeolítico a partir das concentrações iniciais pré-estabelecidas. Nota-se que a adsorção não ocorre, devido à capacidade de adsorver naturalmente cátions que as espécies zeolíticas possuem. As variações acima dos valores iniciais nas concentrações de 12,3 e 58,3 mg/L após 45 minutos pode ser associada à imprecisão e variação na preparação das soluções de KNO_3^- .

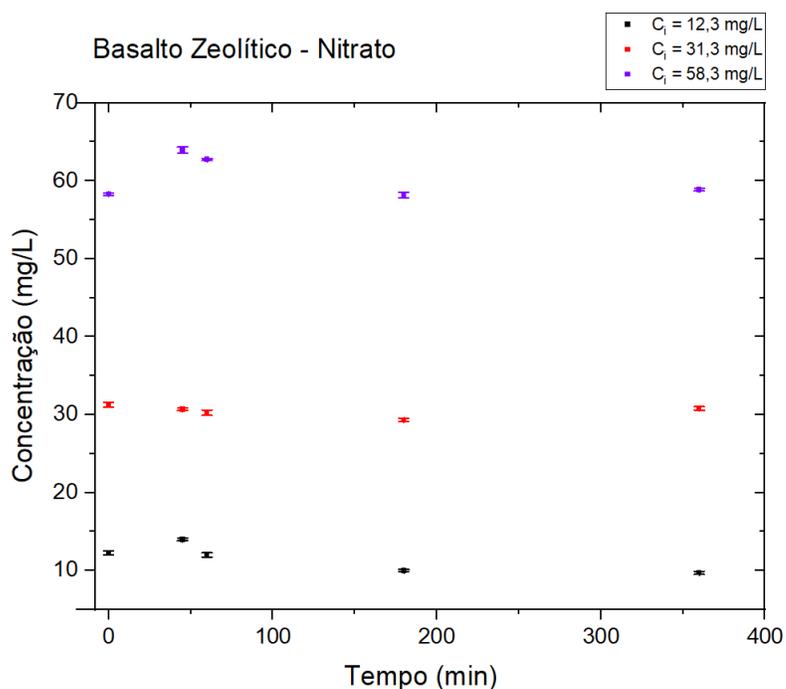


Figura 14: Concentração final por tempo de NO_3^- em solução após contato com basalto zeolítico nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

Na figura 15 estão as concentrações finais de NO_3^- em solução em função dos tempos do ensaio de batelada de 45, 60, 180 e 360 minutos em contato com a zeólita cubana a partir das concentrações iniciais pré-estabelecidas. Assim como no basalto zeolítico, a adsorção é inexistente devido à incapacidade de adsorver ânions. As variações que se encontram acima dos valores iniciais nas três concentrações após 45 minutos podem estar associadas à imprecisão e variação na preparação das soluções de KNO_3^- .

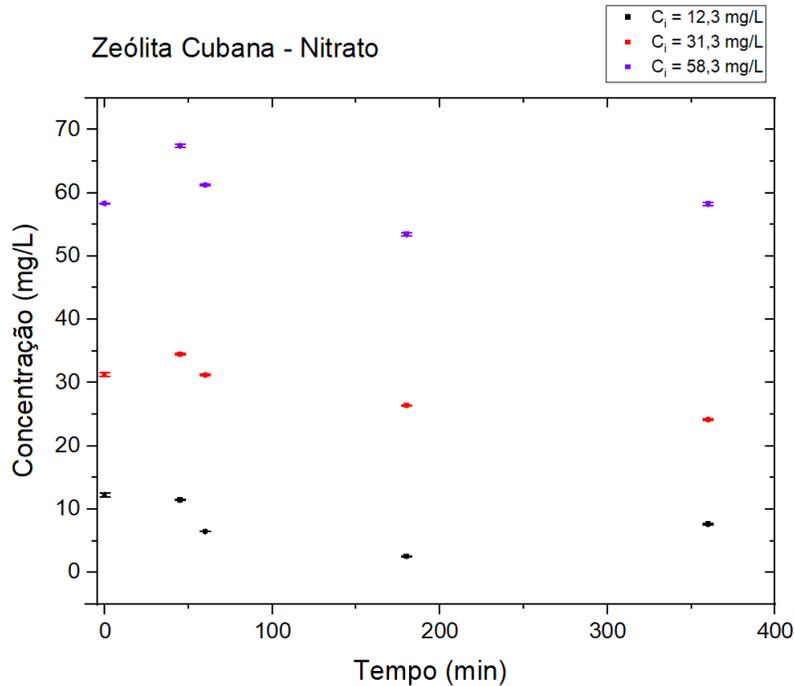


Figura 15: Concentração final por tempo de NO_3^- em solução após contato com zeólita cubana nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

O gráfico apresentado na figura 16 mostra, a partir das concentrações iniciais, os valores finais de NO_3^- nas soluções após 45, 60, 180 e 360 minutos em contato com o BZT com HDTMA-Br. Verifica-se uma eficiência de retenção na superfície externa do BZT de 64,2%, 80% e 61%, respectivamente, para as concentrações iniciais de 12,3, 31,3 e 58,3 mg/L de NO_3^- após 45 minutos. Sabe-se que ocorre na superfície externa devido ao tamanho da molécula de HDTMA-Br ser maior que a dimensão dos canais e, com isso, não conseguir ingressar e realizar a troca de carga na superfície interna das espécies zeolíticas.

O aumento significativo na concentração final de NO_3^- a partir de 180 minutos observado pode ser atribuído a dois fatores principais: efeito brometo e quantificação do padrão do equipamento.

Apesar de ser possível detectar e quantificar o nitrato após a contaminação adicional, os picos do brometo e do nitrato se sobrepõem, conforme apresentado na figura 17, influenciando ainda nos teores finais de nitrato. Esse efeito brometo se deve ao fato de que em pH neutro a levemente ácido, os tensoativos catiônicos são mais

solúveis em água (Daltin, 2011). Quando entra em contato com a solução, o HDTMA é adsorvido na superfície zeolítica e o brometo que é o contra-íon se dissolve na água, explicando assim o aumento no teor de brometo na solução quanto maior o tempo de ensaio.

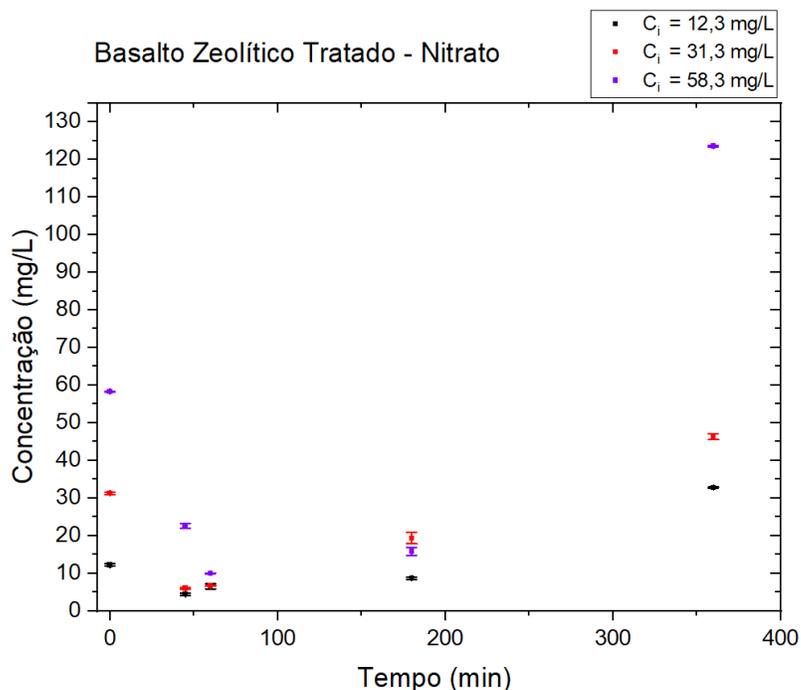


Figura 16: Concentração final por tempo de NO_3^- em solução após contato com basalto zeolítico tratado com HDTMA-Br nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

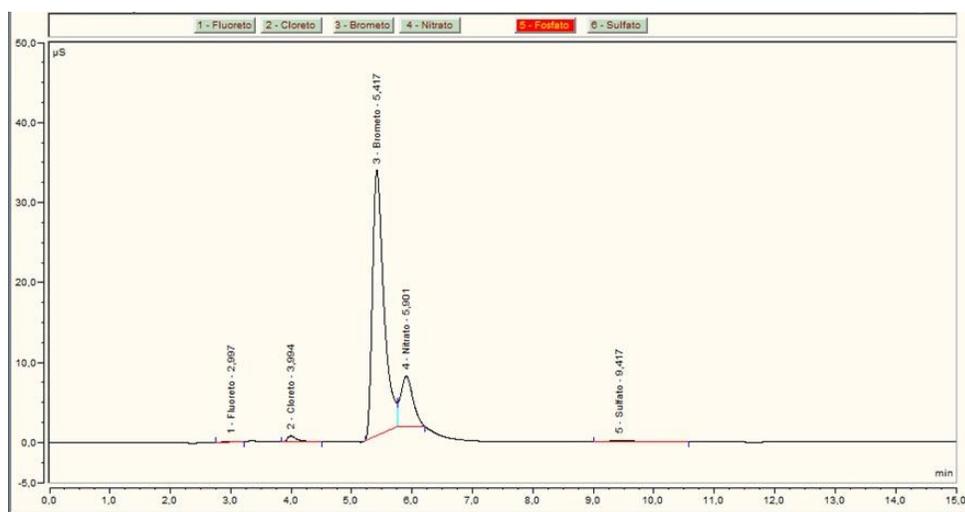


Figura 17: interferência de picos de brometo e nitrate após adição de NO_3^- nos adsorventes tratados com HDTMA-Br (BZT e ZCT).

Outro fator possível é a quantificação do padrão utilizado na rotina de determinação de ânions, onde há um limite de quantificação de 100 mg/L tanto para o nitrato quanto para o brometo. No brometo, conforme tabela 11, os valores altos obtidos nos ensaios de batelada em todas as concentrações e todos os tempos ultrapassam o limite do padrão de rotina de análise em mais de 100%. No caso dos ensaios nos tempos de 180 e 360 minutos verifica-se um aumento extremo por extrapolação dos valores, com isso o erro embutido também aumenta significativamente para o nitrato pela associação dos dois no cromatógrafo. Não conseguindo separar o que, de fato, é nitrato e o que brometo em solução.

Tabela 11: Concentração de brometo em solução a partir dos ensaios de batelada em BZT utilizando as concentrações iniciais de NO_3^- de [1] = 12,3 mg/L; [2] = 31,3 mg/L e [3] = 58,3 mg/L.

Tempo (min)	Concentração de Brometo (mg/L)		
	[1]	[2]	[3]
45	252,31	271,67	305,56
60	273,60	282,07	344,19
180	448,95	475,92	1589,61
360	1303,18	2094,18	2453,64

A figura 18 apresenta os resultados das concentrações de NO_3^- em solução após ensaios de batelada realizados na ZCT nos tempos determinados. Observa-se uma eficiência na retenção de 78%, 73% e 86% a partir das concentrações iniciais de 12,3, 31,3 e 58,3 mg/L de NO_3^- . Comprovando assim como Abo-Alenen e Mourad (2018) que a eficiência na remoção aumenta com o aumento da concentração inicial de NO_3^- .

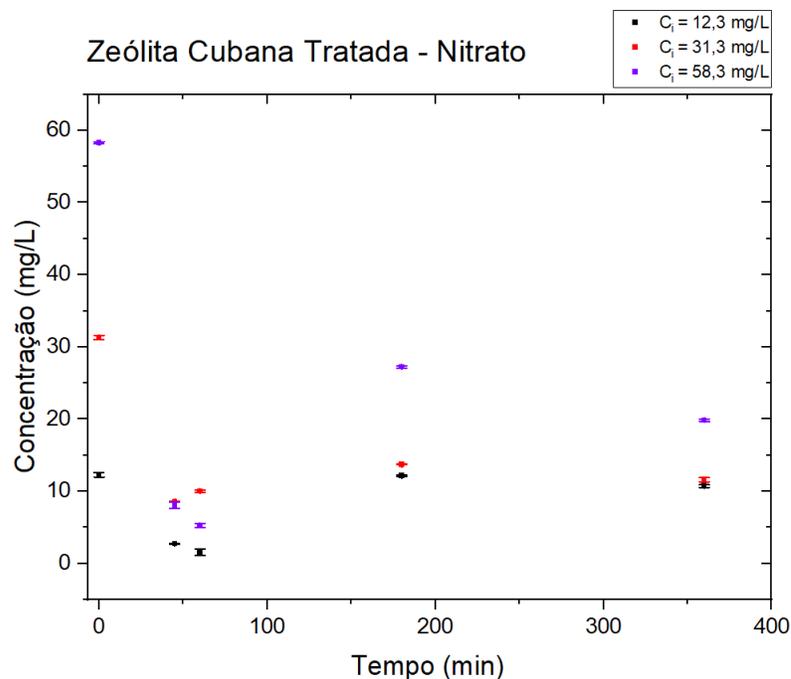


Figura 18: Concentração final por tempo de NO_3^- em solução após contato com zeólita cubana tratada com HDTMA-Br nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

O efeito brometo observado na adsorção em BZT também é visto na ZCT após 180 minutos. Além disso, o aumento nas concentrações de nitrato devido ao erro pela estimativa alta nos valores de brometo é visto nesta situação, conforme mostra os valores de brometo para os ensaios de batelada nas concentrações iniciais de NO_3^- [1] 12,3; [2] 31,3 e [3] 58,3 mg/L na tabela 12.

Tabela 12: Concentração de brometo em solução a partir dos ensaios de batelada em ZCT utilizando as concentrações iniciais de NO_3^- de [1] = 12,3 mg/L; [2] = 31,3 mg/L e [3] = 58,3 mg/L.

Tempo (min)	Concentração de Brometo (mg/L)		
	[1]	[2]	[3]
45	295,72	407,46	372,95
60	381,42	366,11	447,64
180	567,46	625,88	770,88
360	937,47	972,85	1109,77

Conclui-se que nas concentrações iniciais de 12,3 e 58,3 mg/L de NO_3^- , a ZCT possui taxas de retenção melhores que o BZT, mostrando melhor eficiência na adsorção

nessas concentrações. No caso da concentração inicial de 31,3 mg/L o BZT mostrou-se mais eficiente que a ZCT. Ambos os adsorventes são mais eficientes na adsorção nos ensaios de curta duração, comprovando que a remoção de nitrato em solução aquosa por superfície zeolítica modificada por HDTMA ocorre rapidamente (Schick et. al, 2011).

5.2.2 Amônio

Na tabela 13 encontram-se os valores limites de detecção e quantificação da coluna de cátions utilizada no cromatógrafo líquido de íons. Observa-se que abaixo de 0,06 mg/L o íon amônio não é detectável, portanto, desconsidera-se valores abaixo deste.

Tabela 13: Limites de detecção e quantificação de cátions no cromatógrafo líquido de íons.

Limites de Detecção e Quantificação de Cátions (mg/L)						
	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Detecção	0,02	0,28	0,06	0,13	0,32	0,48
Quantificação 10s	0,07	0,94	0,18	0,39	0,96	1,50

Na tabela 14 estão os valores obtidos na análise da água deionizada utilizada para o preparo da solução de NH₄Cl a fim de detectar e quantificar o amônio com e sem o uso do filtro de preparo dos frascos para análise, onde é possível observar que não há presença de amônio sem o uso de filtro, considerando o resultado oriundo de ruído do equipamento.

Na análise com o uso de filtro de seringa, há liberação de 0,55 mg/L de amônio para a solução final considerando, portanto, uma contaminação por amônio na membrana do filtro de seringa de PVDF utilizada na preparação dos frascos de análise.

Tabela 14: Valores de amônio na água deionizada do laboratório.

Água Deionizada (mg/L)	
Sem uso de filtro	0,02
Com uso de filtro	0,55

Na tabela 15 encontram-se os valores obtidos a partir das análises do branco da solução de NH_4^+ para as concentrações iniciais [1], [2] e [3] dos ensaios sem a utilização dos materiais adsorventes mostrando que não há perda por volatilização do cátion e não há aumento da concentração do mesmo por evaporação da água nos tempos estabelecidos para os experimentos. As variações apresentadas entre o branco e os ensaios por tempo sem adsorvente estão dentro do erro estimado dos valores. Além disso, há outra fonte possível de erro na variação desses valores devido à necessidade de preparo de várias soluções de NH_4Cl ao longo da execução dos experimentos em função da limitação da embalagem de armazenamento, com isso a sequência de análises não foi feita a partir da mesma solução de NH_4Cl .

Nos valores obtidos que constam na tabela 15 não houve a subtração do valor de 0,55 mg/L por contaminação no filtro de seringa de membrana PVDF, pois o filtro não foi utilizado no preparo das amostras nas quais não houve uso de adsorvente.

Tabela 15: Resultados das análises do branco e dos experimentos sem material adsorvente nos tempos determinados para as concentrações iniciais de NH_4^+ , sendo [1] = 1,94 mg/L; [2] = 4,97 mg/L e [3] = 12,38 mg/L.

Tempo (min)	Concentração inicial (mg/L)					
	[1]	σ	[2]	σ	[3]	σ
Branco	1,94	0,05	4,97	0,08	12,38	0,13
45	1,09	0,20	4,07	0,01	12,58	0,13
60	1,95	0,00	5,36	0,06	14,56	0,14
180	1,63	0,01	4,80	0,05	11,50	0,07
360	1,92	0,06	5,41	0,72	15,66	0,23

Nas tabelas 16, 17 e 18 estão os resultados obtidos para os ensaios de batelada nos tempos determinados reagindo com os materiais adsorventes para as concentrações iniciais [1], [2] e [3] de NH_4^+ onde houve a subtração de 0,55 mg/L pela contaminação por uso do filtro de membrana PVDF no preparo das amostras em todos os materiais adsorventes.

Tabela 16: Valores finais de amônio em solução após o ensaio de batelada nos tempos estabelecidos para a concentração inicial [1] de $\text{NH}_4^+ = 1,94 \text{ mg/L}$.

$\text{NH}_4^+ C_i [1]$ (mg/L)				
	45 min	60 min	180 min	360 min
BZ	0,00	0,21	0,00	0,00
ZC	0,21	0,00	0,12	0,80
BZT	0,00	0,00	0,00	0,00
ZCT	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 17: Valores finais de amônio em solução após o ensaio de batelada nos tempos estabelecidos para a concentração inicial [2] de $\text{NH}_4^+ = 4,97 \text{ mg/L}$.

$\text{NH}_4^+ C_i [2]$ (mg/L)				
	45 min	60 min	180 min	360 min
BZ	0,00	0,01	0,00	0,00
ZC	0,00	0,11	0,00	0,55
BZT	0,00	0,00	0,00	0,00
ZCT	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 18: Valores finais de amônio em solução após o ensaio de batelada nos tempos estabelecidos para a concentração inicial [3] de $\text{NH}_4^+ = 12,38 \text{ mg/L}$.

$\text{NH}_4^+ C_i [3]$ (mg/L)				
	45 min	60 min	180 min	360 min
BZ	0,00	0,00	0,00	0,00
ZC	0,08	0,06	0,46	1,08
BZT	0,06	0,32	0,17	0,18
ZCT	0,00	0,00	0,00	0,00

A figura 19 apresenta as concentrações finais de NH_4^+ em solução em função dos tempos do ensaio de batelada de 45, 60, 180 e 360 minutos em contato com o basalto zeolítico a partir das concentrações iniciais pré-estabelecidas. Observa-se taxas de retenção de 100% do NH_4^+ nas concentrações iniciais de 4,97 e 12,38 mg/L em todos os tempos de ensaio, mostrando uma ótima eficiência na adsorção do cátion. Na concentração inicial de 1,94 mg/L apresenta uma queda na eficiência de adsorção (de 100% para 89%) entre 45 e 60 minutos, mas que retorna à máxima efetividade de retenção a partir dos 60 minutos mantendo-se constante em 100% até 360 minutos.

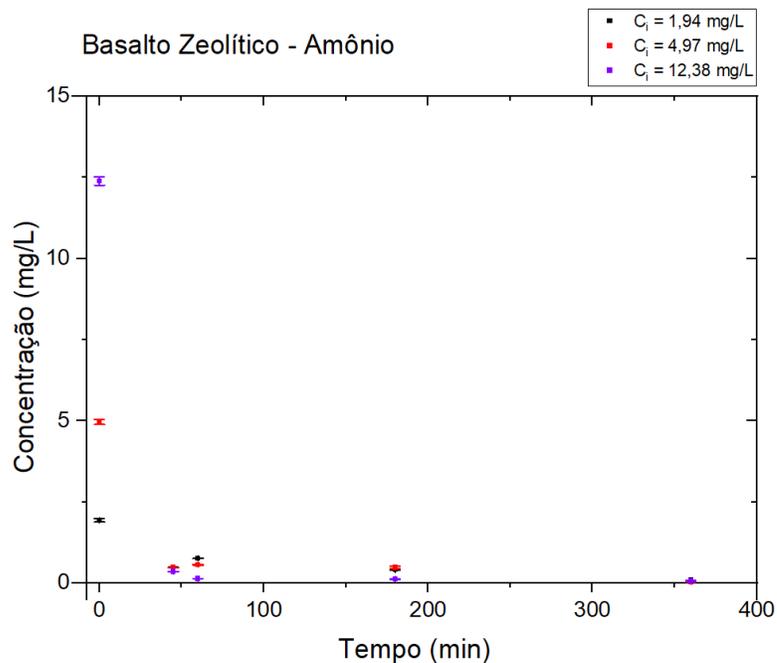


Figura 19: Concentração final por tempo de NH_4^+ em solução após contato com basalto zeolítico nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

Na figura 20 estão as concentrações finais de NH_4^+ em solução em função dos tempos do ensaio de batelada de 45, 60, 180 e 360 minutos em contato com a zeólita cubana a partir das concentrações iniciais pré-estabelecidas. Observa-se que a capacidade de remoção de NH_4^+ é, assim como demonstrado por Widiastuti e Wu (2011), inicialmente mais rápida e gradualmente diminui com o tempo de contato.

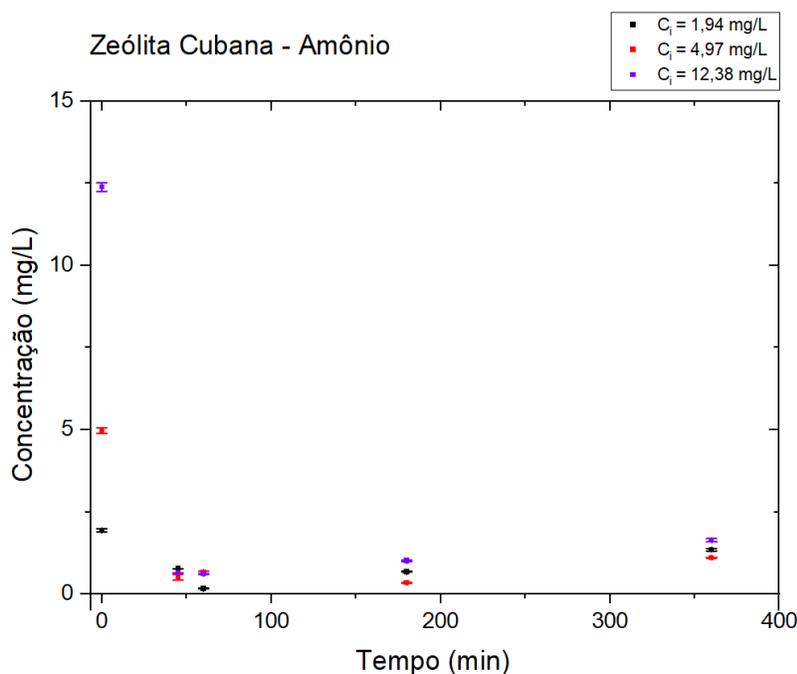


Figura 20: Concentração final por tempo de NH_4^+ em solução após contato com basalto zeolítico nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

O gráfico apresentado na figura 21 mostra, a partir das concentrações iniciais, os valores finais de NH_4^+ nas soluções após 45, 60, 180 e 360 minutos em contato com o BZT com HDTMA-Br. Verifica-se uma eficiência de retenção na superfície interna do BZT de 100%, em todos os tempos, para as concentrações iniciais de 1,94 e 4,94 mg/L de NH_4^+ .

Observa-se que apesar do tratamento com HDTMA-Br, com objetivo de modificar a carga da superfície para adsorver ânions, o basalto zeolítico tratado é capaz adsorver cátions com alto grau de eficiência em sua superfície interna. Isso deve-se ao fato de o HDTMA-Br não ser capaz de modificar a carga da superfície interna nos canais e cavidades em função do tamanho de sua molécula, por ser muito largo para entrar nos poros das zeólitas ele é adsorvido apenas na superfície externa (Loganathan e Vigneswaran, 2013).

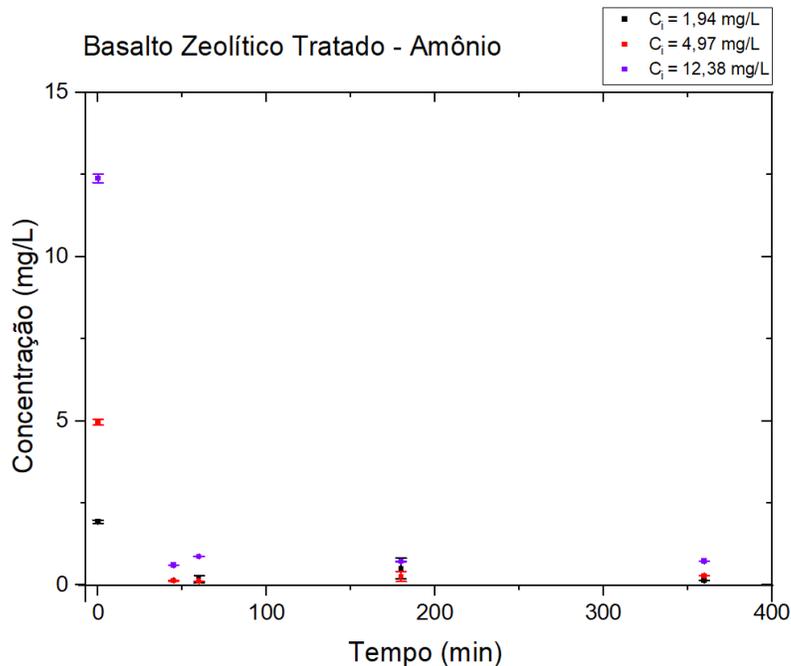


Figura 21: Concentração final por tempo de NH_4^+ em solução após contato com basalto zeolítico tratado com HDTMA-Br nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

A figura 22 apresenta os resultados das concentrações de NH_4^+ em solução após os ensaios de batelada realizados na ZCT nos tempos determinados, demonstrando uma eficiência de retenção de 100% para todos os tempos e nos três teores iniciais. O mesmo fenômeno observado no BZT, é observado na ZCT onde mesmo com tratamento por HDTMA-Br, a ZCT é capaz adsorver cátions com alto grau de eficiência em sua superfície interna. Tao e Hu (2015) mostraram que zeólitas modificadas por HDTMA-Br têm grande potencial para remover cátions e ânions simultaneamente.

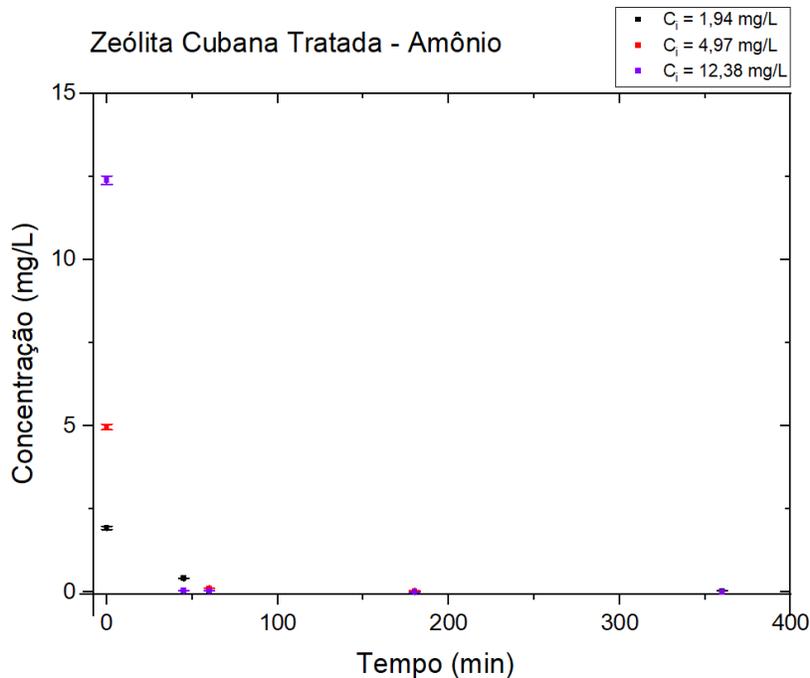


Figura 22: Concentração final por tempo de NH_4^+ em solução após contato com zeólita cubana tratada com HDTMA-Br nos tempos 45, 60, 180 e 360 minutos.

Conclui-se que em baixas concentrações, os adsorventes tratados possuem, em geral, uma taxa média de remoção melhor que os adsorventes naturais, sendo a ZCT mais eficiente para concentração mais alta e, para as concentrações baixa e intermediária, ambos (BZT e ZCT) possuem a mesma eficiência de retenção de NH_4^+ .

Nos adsorventes naturais (BZ e ZC), o basalto zeolítico mostrou-se mais eficiente em todas as concentrações do que a zeólita cubana.

A ZCT mostrou-se mais eficiente do que a ZC na adsorção de NH_4^+ , mantendo 100% de retenção em todos tempos e concentrações iniciais, onde a ZC mostrou variações significativas na taxa de retenção abaixo de 90% na concentração inicial de 1,94 mg/L.

Nas concentrações iniciais de NH_4^+ 1,94 mg/L e 4,97 mg/L, o BZ e o BZT mostraram-se igualmente eficientes na adsorção mantendo uma taxa de 100% de retenção do contaminante em superfície durante todos os tempos. Para a concentração mais alta (12,38 mg/L), o BZ possui 100% de retenção de NH_4^+ enquanto o BZT varia entre 45 e

60 minutos com uma queda na adsorção e, posteriormente, outra queda entre 180 e 360 minutos.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a zeólita cubana e o basalto zeolítico mostraram ser materiais eficientes na adsorção de NH_4^+ . Com a preservação dos canais no tratamento com o surfactante HDTMA-Br, os adsorventes tratados com o objetivo de adsorver ânion demonstraram ser eficientes também na adsorção do cátion.

Nos adsorventes tratados e no basalto zeolítico *in natura* a adsorção ocorreu com ótima eficiência revelando que não há influência do tempo e independe da concentração inicial de NH_4^+ . Na zeólita cubana natural, a adsorção é mais eficaz nos teores iniciais mais altos e nos ensaios de menor duração, indicando as seguintes relações: quanto maior o tempo de contato, menor será a taxa de retenção e quanto maior a concentração, maior a taxa de retenção. Demonstrando que a concentração e a retenção são proporcionais entre si e o tempo e a retenção inversamente proporcionais.

Baseando-se na queda do teor do NO_3^- em solução nos experimentos de curta duração, o basalto zeolítico e a zeólita cubana tratados por HDTMA-Br apresentam bom potencial de adsorção, porém são necessárias outras técnicas analíticas para avaliar com maior e melhor precisão. No caso dos experimentos de maior duração, o efeito do brometo liberado para a solução impediu a análise do desempenho dos adsorventes na adsorção do NO_3^- .

A técnica de análise por cromatografia líquida mostrou ser inadequada para analisar nitrato e brometo contidos na mesma solução em altas concentrações devido à sobreposição de picos no cromatógrafo. Os métodos utilizados na tentativa de detectar e quantificar o NO_3^- encontram-se com muitos erros analíticos em função da alta concentração de Br na solução independente da concentração inicial de NO_3^- . Com isso, não foi possível analisar a influência do tempo de contato e da variação da concentração para o NO_3^- .

O basalto zeolítico demonstrou ser eficaz na adsorção de NH_4^+ e potencialmente eficaz na adsorção de NO_3^- quando modificado por HTMA-Br, oferecendo uma aplicação para o rejeito de mineração. Assim, tornando-se um material com capacidade para auxiliar na manutenção e preservação dos corpos hídricos contra a contaminação por compostos à base de nitrogênio. Em todos os tempos e concentrações, mostrou ser um

material eficiente em manter os valores de NH_4^+ abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA e Ministério da Saúde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberti, A., 1979, Possible 4-connected frameworks with 4-4-1 unit found in heulandita, estilbita, bresterite and scapolite, *Am Miner*, v. 64, p. 1188-1198.
- Alberti, A., Gottardi, G., 1975, Possible structures in fibrous zeolites, *Neus Jahrb Miner Monatsh*, p. 396-411.
- Abo-Alenen, D. S., Mourad, A. Y., Aggag, A. M., Shehata, S. M., 2018, Removal of nitrates from polluted waters using modified zeolites, *Middle East Journal of Applied Sciences*, v. 8, p. 1552-1559.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L. S., Melfi, A. J., Piccirilo, E. M. A., Nardy, A. J. R., Roisenberg, A., 1984, High and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin, *N. Jb. Mineral. (Abh)*, v. 150, p. 272-306.
- Bernardi, A. C. C. et al., *Potencial de uso de zeólitas na agropecuária*, São Carlos, Embrapa, 2008.
- Bish D. L., Ming D. W. (eds.), 2001, *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*, Texas, Mineralogical Society of America, 654 p.
- Braga, A. A. C., Morgon, N. H., 2007, Descrições estruturais cristalinas de zeólitos, *Química Nova*, v. 30, no. 1, p. 178-188.
- Brasil, 2021, Ministério da Saúde, portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021, https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html (acessado Fevereiro 2024).
- Breck, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1974, p. 771.
- Bosso, S.T., 2001, *Aplicação de esolecita na retenção de metais pesados em solução aquosa*, Dissertação de Mestrado]: Campinas, Universidade Estadual de Campinas, p. 58.
- Cockcroft, J. K., Shamsabadi, A., Wu, H., Rennie, A. R., 2020, Experimental crystal structure determination, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23503f.
- Coombs, D. S., et al., 1997, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, *The Canadian Mineralogist*, v. 35, p. 1571-1606.
- Coutin, D., Brito, A., 1975, Características de la zeolitización em rocas sedimentarias de orgin volcánico em Cuba oriental, Havana, *Serie Geológica*, Instituto de Geología y Paleontología, v. 20, 26 p.
- Couture, I. A., 1977, Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean, *Chem Geology*, v. 19, p. 113-130.
- Daltin, D., 2011, *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*, São Paulo, Blucher, 330 p.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Wise, W. S., Zussman, J., 2004, *Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and the zeolites*, The Geological Society, London, 986 p.
- Fernández, J.C.T., 2004, *Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos*, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 152 p.
- Franco R. R., 1952, *Zeólitas dos basaltos do Brasil meridional (gênese e paragênese)*, São Paulo, Universidade de São Paulo, 69 p.

- Frank, H. T., Gomes, M. E. B., Formoso, M. L. L., 2009, Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral formation, Paraná Basin, South America, *Pesqui. em Geocienc.*, v. 36, no. 1, p. 49-57.
- Fungaro, D. A., Borrelly, S. I., 2012, Síntese e caracterização de zeólita de cinza de carvão modificada por surfactante catiônico, *São Paulo, Cerâmica*, v. 58, p. 77-83.
- Galli E., Gottardi G., Mazzi, F., 1978, The natural and synthetic phases with the leucite framework, *Bologna, Miner Petrogr*, v. 22, p. 185-193.
- Gianneto, P., 1989, *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Venezuela.
- Gottardi G., Galli, E., 1985, *Natural zeolites*, Modena, Springer-Verlag, 419 p.
- Haggerty, G. M., Bowman, R. S., 1994, Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Schi. Technol.*, v. 28, p. 452-458.
- Hartmann, L. A., Medeiros, J. T. N., Petruzzellis, L. T., 2012, Numerical simulations of amethyst geode cavity formation by ballooning of altered Paraná rocks, *South America, Geofluids*, v. 12, no. 2, p. 133-141.
- Hasui, Y., Carneiro, C. D. R., Almeida, F. F. M., Bartorelli, A., 2012, *Geologia do Brasil*, São Paulo, Beca, 900 p.
- Hay, R. L., 1966, Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks, *Geol Soc Am Spec Paper*, v. 85, 130 p.
- Hay, R. L., 1963, Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon, *Califórnia University, Pubs. Geol. Sci*, v. 42, p. 199-262.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2000, *Macrocaracterização – províncias estruturais, escala 1: 12.000.000*, <https://portaldemapas.ibge.gov.br/portal.php#mapa222449>.
- Iijima, A., Utada, M., 1972, A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japan, *Jap J Geol Geog*, v. 42, p. 61-84.
- Inglezakis, V. J., Zorpas, A. A., 2012, *Handbook of natural zeolites*, Bentham books, 697 p.
- Iturralde-Vinent, M. A., 1996, Introduction to Cuban geology and tectonics, IN: M. Iturralde-Vinent (ed), *Ofiolitas y arcos volcánicos de Cuba*, Miami, cap 1, p. 3-35.
- Janasi, V. A., Freitas, V. A., Heaman, L. H., 2011, The onset of flood basalt volcanism, northern Paraná basin, Brazil: a precise U-Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite, *Earth Planet, Sci. Lett*, v. 302, p. 147-153.
- Kastner, M., 1979, Zeolites, *Rev Mineral*, v. 6, p. 111-120.
- Kastner, M., Stonecipher, S. A., 1978, *Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans*, New York, Pergamon Press, p. 199-220.
- Klein, C., Dutrow, B., 2012, *Manual de ciência dos minerais*, Porto Alegre, Bookman, p. 506-510.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., 2013, Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – a review, *Journal of Environmental Management*, v. 131, p. 363-374.
- Luz, A. B., 1995, *Zeólitas: propriedades e usos industriais*, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 35 p.
- Luz, A. B., Lins, F. A. F., 2008, *Rochas & Minerais Industriais*, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 990 p.
- Mantesso-Neto, V. et al., 2004, *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, 647 p.

- Meier, W. M., 1968, Zeolites Structures, London, Society of Chemical Industry, p. 10-27.
- Mello, C. R., 2009, Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas, [Dissertação de Mestrado]: Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 89 p.
- Merlino, S., 1984, Recent results in structural studies of zeolites and zeolite-like materials, Guildford, Butterworths, p. 747-759.
- Milani, E. J., Faccini, U. F., Scherer, C. M., Araújo, L. M., Cupertino, J. A., 1998, Sequências e hierarquia estratigráfica da bacia do Paraná (Ordoviciano ao Cretáceo), sul do Brasil, v. 29, p. 125-173, DOI: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v29i0p125-173>.
- Milani, E. J., Zalán, P. V., 1998, The geology of paleozoic cratonic basins and Mesozoic interior rifts of Brazil, Rio de Janeiro, Brazilian Geology, 368 p.
- Mumpton, F.A., 1985, Using Zeolites in agriculture, Washington, DC: U.S. Congress, Office of Technology Assessment, 34 p.
- Nardy, A. J. R., Machado, F. B., Oliveira, M. A. F., 2008, As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas, Rev. Bras. Geosci., v. 38, no. 1, p. 178-195.
- Naranjo, P. M., Molina, J., Sham, E. L., Torres, E. M. F., 2015, Synthesis and characterization of HDTMA-organoclays: insights into their structural properties, Argentina, Quím. Nova, v. 38, no. 2, p. 166-171.
- Nascimento, R. F. et al., 2014, Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 256 p.
- Noh, J. H., Boles, J. R., 1989, Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea, Clay & Clay Minerals, v. 37, p. 47-58.
- Orozco, G., Rizo, R., 1998, Depósitos de zeólitas naturales de Cuba, Acta Geológica Hispánica, v. 33, no. 1-4, p. 335-349.
- Pabalan, R. T., Bertetti, E. P., 2001, Cation-exchange properties of natural zeolites, p. 453-518 In: Bish, D. L., Ming, D.W. (ed), Natural zeolites: occurrence, properties, applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 45.
- Piccirillo, E. M., Melfi, A. J. (eds), 1988, The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects, São Paulo, USP, 600 p.
- Reeve, P. J., Fallowfield, H. J., 2018, Natural and surfactant modified zeolites: a review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms, Journal of Environmental Management, v. 205, p. 253-261.
- Rocha, J. C., Rosa, A. H., Cardoso, A. A., Introdução à química ambiental, Porto Alegre, Bookman, 2ª ed, p. 101-102.
- Rupp, M.T.C., 1996, Utilização de zeólitas no tratamento de efluente inorgânico [Tese de Doutorado]: Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Sato, M., 1979, Derivation of possible framework structures formed from parallel four and eight membered rings, Acta Crystallogr Sext a Cryst Phys Diff Theor Gen Crystallogr v. 35, p. 547-552.
- Sato, M., 1982, The slipping scheme of the double crankshaft structures in tectosilicates and its mineralogical implication, Z Kristallogr, v. 161, p. 187-194.
- Schick, J., Caultet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., Mangold-Callarec, C., 2010, Batch-Wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite, Microporous and Mesoporous Materials, v. 132, p. 395-400.

- Sheppard, R. A., Hay, R. L., 2001, Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview, Texas, Mineralogical Society of America, p. 217-234.
- Shinzato M. C., 2007, Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica, Revista do Instituto Geológico, v. 1, no. 2, p. 65-78.
- Smith, J. V., 1978, Enumeration of 4-connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates, *Am Miner*, v. 64, p. 551-562.
- Smith, J. V., 1983, Enumeration of 4 connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates: combination of 4-1 chain and 2D nets, *Z Krystallogr*, v. 165, p. 191-198.
- Tao, Q., Hu, M., Ma, X., Xiang, M., Zhang, T. C., Li, C., Yao, J., Liang, Y., 2015, Simultaneous removal of ammonium and nitrate by HDTMA-modified zeolite, *Water Science & Technology*, v. 72, no. 11, p. 1931-1939.
- Taylor, M. W., Surdam, R. C., 1981, Zeolite reactions in the tuffaceous sediments at Teels Marsh, Nevada, *Clays & Clays Minerals*, v. 29, p. 341-352.
- Torres, J., 1987, Evaluación geológica y algunos resultados tecnológicos de las zeolitas em Camagüey, ISMM, Moa, 76 p.
- Tran, H. N., Van Viet, P., Chao, H-P., 2018, Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 147, p. 55-63.
- Walton, A. W., 1975, Zeolitic diagenesis in Oligocene volcanic sediments, Texas, Trans-Pecos, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 86, p. 615-624.
- Weisenberg, T., Selbekk, R. S., 2007, Multi-stage zeolite facies mineralization in the Hvalfjörður area, Iceland, *International Journal of Earth Sciences*, v. 98, p. 985-999.
- Wells, A. F., 1954, The geometrical basis of crystal chemistry, *Acta Crystallogr*, v. 7, p. 545-554.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H. M., Zhang, Z. J., 2011, Removal of ammonium from greywater using natural zeolite, *Desalination*, v. 277, p. 15-23.
- Zoltai, T., 1960, Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures, *Am Miner*, v. 45, p. 960-973.