

CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Gabriela Ferreira Falcão

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFF

Paulo Renato Perdigão Paiva

Orientador, Eng. Metalúrgico, M. Sc.

RESUMO

A grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido responsável pelo crescente interesse nas zeólitas em diversos setores, destacando-se a indústria de petróleo, agricultura, tratamento de solos contaminados, purificação de águas e de rejeitos da indústria mineiro-metalúrgica. O presente trabalho descreve a caracterização física e química, além da capacidade e cinética de adsorção de NH_4^+ de duas amostras de zeólitas provenientes da costa equatoriana. As amostras de zeólita são compostas principalmente por mordenita e quartzo. Para avaliar a sua capacidade de adsorção foram utilizadas várias concentrações de sulfato de amônia e a quantidade de NH_4^+ adsorvida foi medida pelo método do eletrodo seletivo.

1- INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O . São compostas de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensados por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos de Al ou Si vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si, como mostra a Figura 1. As mesmas apresentam ainda, propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ [SAWYER, 2000; DUMITRU, 1976; WILSON, 2002].

Suas principais propriedades, a capacidade de troca de cátions, capacidade de retenção de água livre nos canais e a habilidade na adsorção, conferem-lhes grande interesse para uso na agricultura [MARQUEZ, 2000]. A zeólita pode atuar na melhoria da eficiência do uso de nutrientes através do aumento da disponibilidade de fósforo da rocha fosfática e redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis

(especialmente K^+). Tem sido utilizada também no cultivo zeopônico de plantas em substrato artificial composto por minerais zeolíticos misturados a rochas fosfáticas, o qual funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes para as plantas.

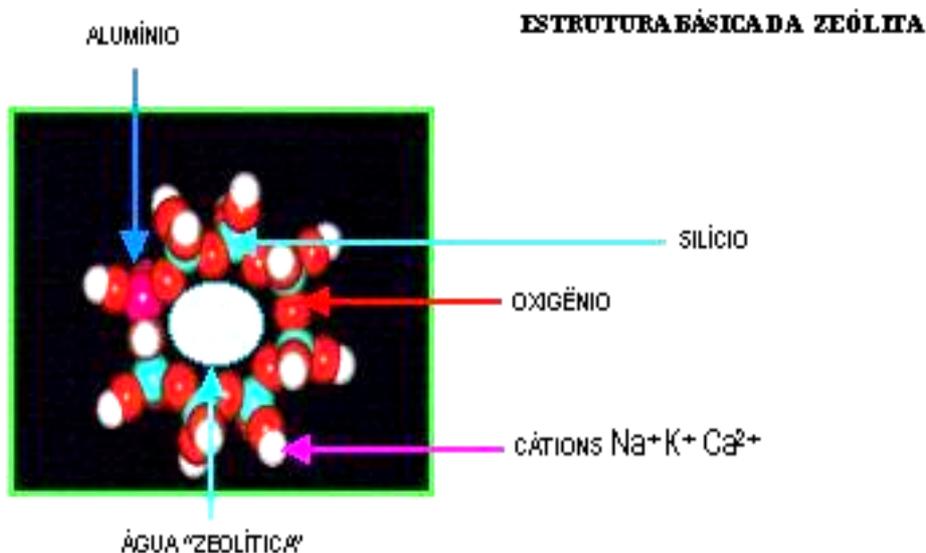


Figura 1- Estrutura básica de uma zeólita [RODRIGUEZ, 2001].

2- METODOLOGIA

As zeólitas em estudo pertencem à Costa Equatoriana, são de origem vulcânico-sedimentar, se encontram na Formação Cayo Membro Calentura (Figura 2), o tipo de rocha presente nessa área são arenitos, lutitos, piroclásticos (tuffs) e calcáreos em lâminas intercaladas entre os pacotes de conglomerados, em que se observam um forte diaclasamento. Sua textura fenerítica de fina a média e sua cor é variável desde bege a marrom e verde, com brilho metálico (óxidos de ferro e manganês) nas fraturas existentes na rocha. Este tipo de rocha é propício para a exploração de manifestações de zeolitização [MORANTE, 2004].



Figura 2- Afloramento da Formação Cayo Membro Calentura, tipo de rochas lutitos [MORANTE, 2004].

As amostras foram codificadas da seguinte forma :

- amostra 1: CZ-1.
- amostra 2: CZ-7.

2.1- Caracterização de Zeólita

Para caracterizar uma zeólita é necessário fazer um estudo de laboratório utilizando diferentes técnicas afim de determinar suas propriedades físicas e químicas [LUZ, 1995]. Os ensaios realizados nas amostras CZ-1 e CZ-7 são os seguintes:

- Caracterização Física: Difração de raios X e BET.
- Caracterização Química: Fluorescência de raios X, modificação química, capacidade de troca catiônica (CTC).

Modificação Química

Existem vários métodos para a modificação química de argilominerais, como por exemplo o tratamento da zeólita com sais de Na para a sua conversão na forma homoiônica sódica. Com este tratamento, a capacidade de troca catiônica e de adsorção da zeólita podem ser favorecidas mediante a minimização da competição entre os cátions existentes em sua composição e os demais a serem removidos da solução. Para a conversão na forma homoiônica sódica, a zeólita é deixada em constante agitação com uma solução 0,5N de NaCl por 24h em temperatura ambiente, numa proporção de 1:10. A concentração de sódio incorporada à zeólita é determinada analisando-se os sobrenadantes por Espectrometria de Absorção Atômica.

Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades das zeólitas, a qual pode ser determinada por diversos métodos. Dentre estes, cita-se a determinação da CTC por “troca” dos íons Na⁺ por K⁺. Este método consiste em colocar a amostra modificada sódica em contato com uma solução 0,5N de nitrato de potássio (KNO₃), numa proporção de 1:40, em constante agitação por 24h, a temperatura ambiente. A concentração dos íons K⁺ incorporada à zeólita também é determinada analisando-se os sobrenadantes por Espectrometria de Absorção Atômica.

Obs.: A quantidade (q) de Na e K incorporada na zeólita foi calculada de acordo com a Equação (1).

$$\text{Eq. (1)} \quad q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m}$$

Onde: C_o = concentração inicial (mg/l); C_f = concentração final (mg/l); V = volume (l); m = massa de zeólita (g) [ENGLERT, RUBIO, 2004].

2.2- Aplicação de Zeólita

- Adsorção de NH_4^+ em solução sintética de sulfato de amônio $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}$.

Adsorção de NH_4^+ e Estudo da Cinética

Para realizar as medidas de adsorção de NH_4^+ foi utilizado o eletrodo seletivo, que é um eletrodo de membrana líquida que pode detectar a presença do nitrogênio em suas diferentes formas como amoniacal, nitratos, nitritos, em concentrações menores que 1 mg/l aproximadamente. A vantagem deste método é que uma vez calibrado a análise das espécies do nitrogênio é rápida. Além disso, o eletrodo adapta facilmente para a monitoria contínua e para o controle automático do processo. As desvantagens são as interferências dos diferentes íons comuns como o cloreto e o bicarbonato no caso de nitratos e também não é sensível em concentrações mais baixas que 0,01 mg/l. A curva de calibração para este trabalho está representada na Figura 3.

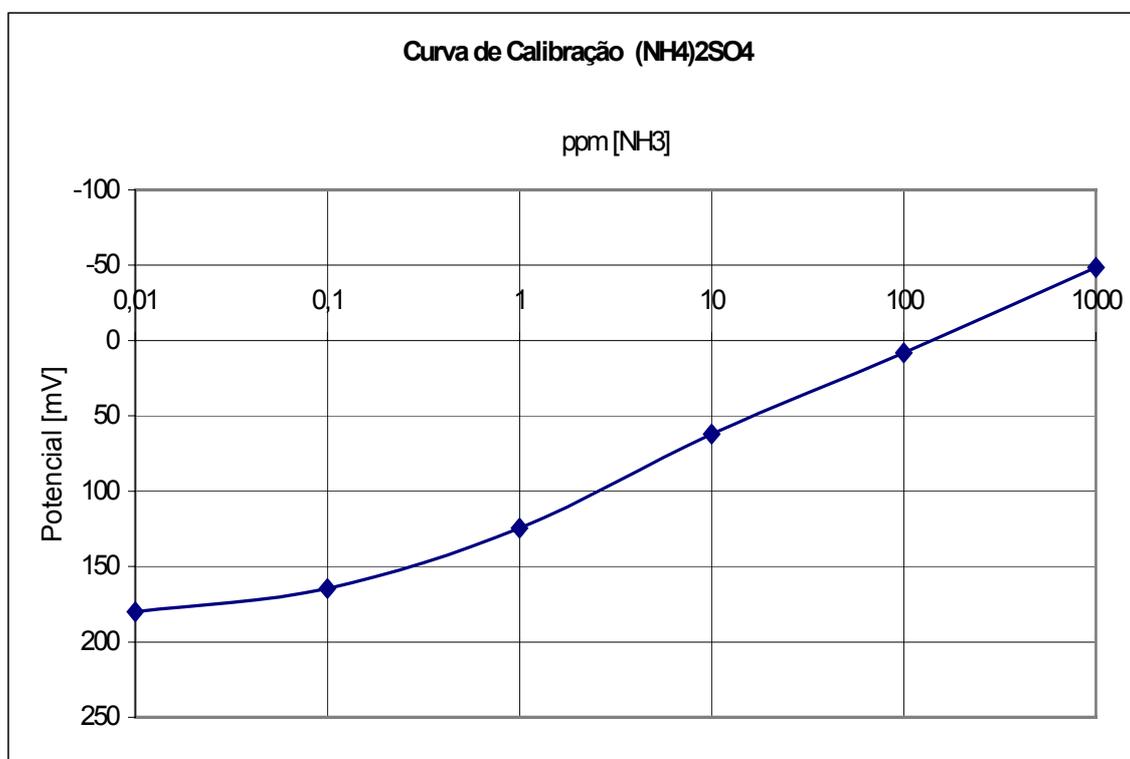


Figura 3- Curva de Calibração do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Para realizar os estudos cinéticos, o sistema que contém uma suspensão (0,5 g de zeólita + 50 ml de uma solução contendo 100 mg $\text{NH}_3\text{-N/l}$) foi agitado com velocidade de 120 rpm, na temperatura ambiente por períodos de tempos diferentes (1 a 24 horas). Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 20 minutos a uma velocidade de 3200 rpm.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Física

Difração de Raios X (DRX)

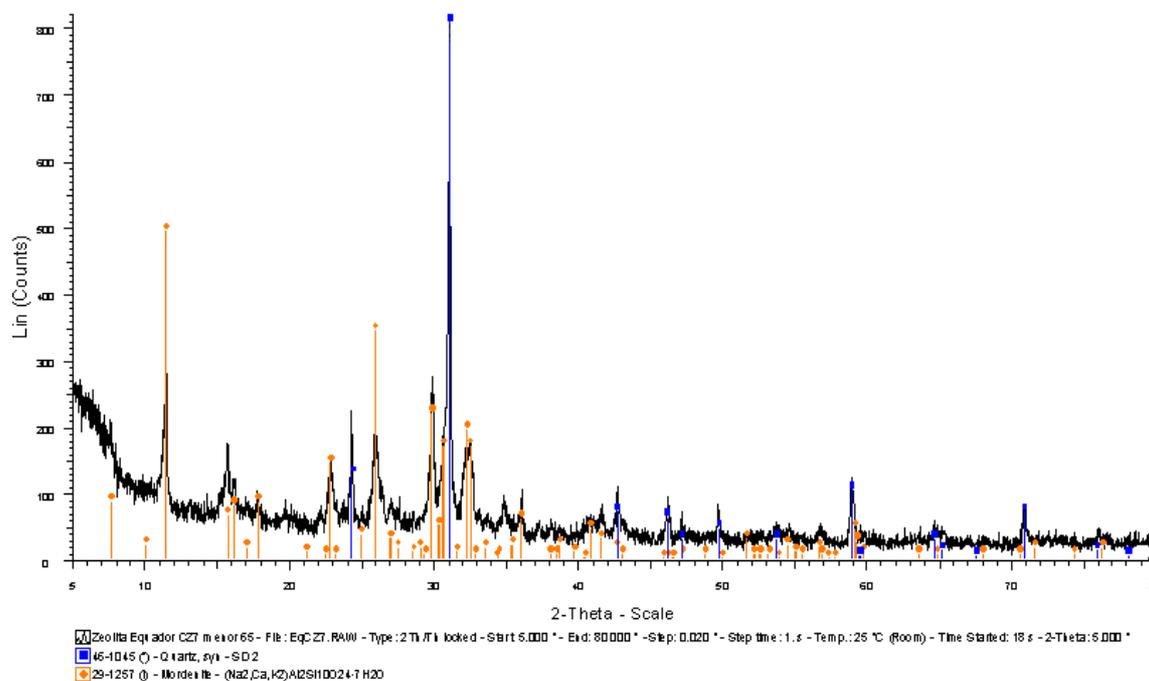
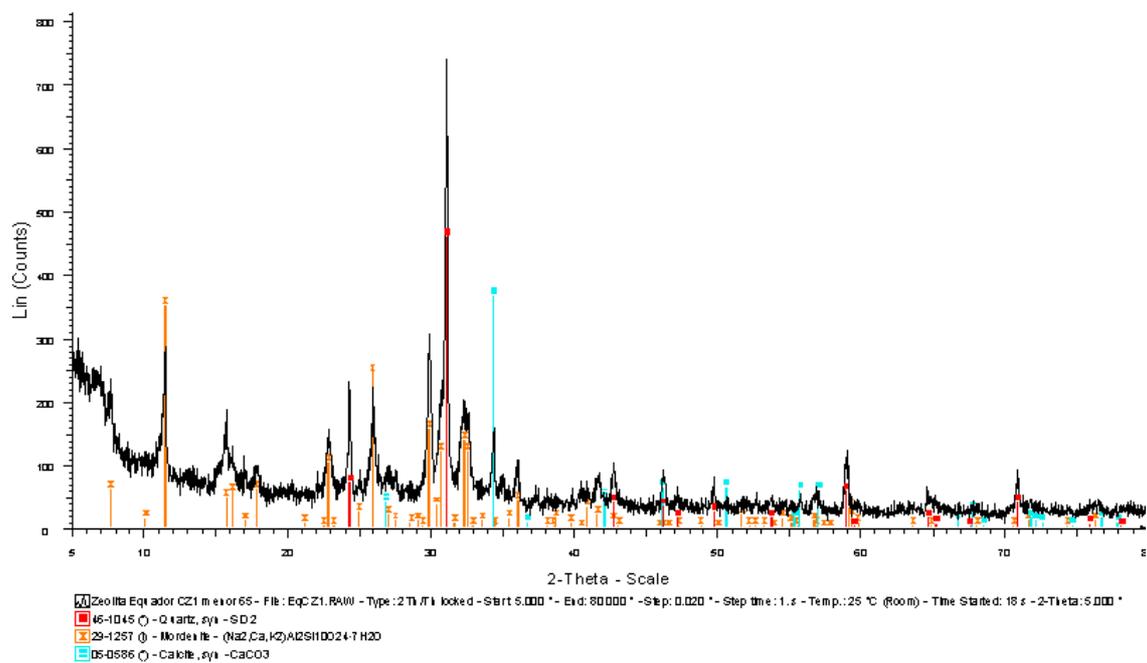


Figura 4- Difratogramas CZ-1e CZ-7, respectivamente.

De acordo com os difratogramas das amostras CZ-1 e CZ-7 identificado pelos picos típicos dado pelos diferentes ângulos de reflexão(2θ) nos diversos planos(d). Assim, para a amostra CZ-1, há presença de quartzo, mordenita e calcita. O pico mais representativo para o quartzo está na altura do ângulo 26.57° com uma intensidade de 2291.024 e uma distância interplanar de 3.8369 \AA , para a mordenita está na altura do ângulo 27.73° com uma intensidade de 1510.951 e uma distância interplanar de 3.212 \AA e a calcita está na altura do ângulo 35.63° com uma intensidade de 433.906 e uma distância interplanar de 2.52 \AA , os demais picos apresentam intensidade menores. Referindo-se a amostra CZ-7 os picos que apresentam são de quartzo e mordenita, portanto as intensidade dos seus picos característicos são as mesmas com a diferença de esta amostra apresenta maior quantidade de mordenita.

Análise de BET

A Tabela I expressa a área BET das amostras CZ-1 e CZ-7 que são 13,77 e 9,12 m^2/g , respectivamente, o que significa que a área superficial é menor que a teórica para este tipo de zeólita que é de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ como o citado [LUZ, 1995] e seu valor diminuí mais ainda se desidratamos as amostras o que equivale dizer que os poros da zeólita, à uma temperatura de 400°C , se fecham cada vez mais impedindo a entrada de moléculas de tamanho maior.

Tabela I- Resultados da análise de BET

Amostra	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume Microporo (cm^3/g)	Área Microporo (m^2/g)	Área Superficial Externa (m^2/g)	Diâmetro Médio do Poro (Å)
CZ-1	13,77	0,001917	4,0284	9,7408	36,3020
CZ-1(D)	12,96	0,001658	3,4499	9,5056	35,9636
CZ-7	9,12	0,001115	2,4002	6,7157	34,9670
CZ-7(D)	7,51	0,000674	1,4661	6,0480	35,9132

Caracterização Química

Modificação Química

Os resultados de modificação química são representados pela quantidade de sódio incorporados por 100 gramas de zeólita, sendo que as amostras CZ-1 e CZ-7 apresentam uma modificação muito parecidas.

Figura 2- Resultados de modificação química.

Amostra	Q = meq/100g zeol
CZ-1	52
CZ-7	48

Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica, depois da modificação com NaCl, apresentam um aumento de 12,07 e 150% para as amostras CZ-1 e CZ-7, comparadas com as amostras originais. Isto indica que a modificação química favorece a CTC em aproximadamente 1,12 e 2,5 vezes para as amostras CZ-1 e CZ-7.

Tabela III- Resultados da capacidade de troca catiônica

Amostra	CTC (meq/100 g zeólita)
CZ-1	174
CZ-1M	195
CZ-7	92
CZ-7M	230

Onde: CZ-1M e CZ-7M são as amostras modificadas com NaCl e incorporadas com nitrato de potássio.

CZ-1 e CZ-7 são as originais incorporadas com nitrato de potássio.

Fluorescência de Raios X

Tabela IV – Resultados da fluorescência de Raio X

CZ-1		CZ-7	
Composto	%	Composto	%
CuO	0,021	CuO	0,015
Cr ₂ O ₃	0,021	ZrO	0,0257
SO ₃	0,049	SrO	0,0869
MnO	0,088	P ₂ O ₅	0,11
P ₂ O ₅	0,13	MnO	0,111
TiO ₂	0,359	TiO ₂	0,326
K ₂ O	0,704	MgO	0,813
MgO	0,783	K ₂ O	0,864
Na ₂ O	1,91	Na ₂ O	1,9
Fe ₂ O ₃	3,933	Fe ₂ O ₃	3,341
CaO	6,24	CaO	3,45
Al ₂ O ₃	11,7	Al ₂ O ₃	12,6
SiO ₂	74,1	SiO ₂	76,37
H ₂ O	7,6	H ₂ O	6,2
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (mol)	10,77	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (mol)	10,31

A composição química obtida pela fluorescência de raios X mostra uma alta quantidade de silício e alumínio, próprio dos aluminossilicatos, que apresentam uma alta relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10,77 - 10,31) para CZ-1 e CZ-7, os quais permitem uma maior estabilidade térmica com os agentes ácidos proporcionando ampla aplicabilidade para tratamentos do meio-ambiente.

Pela composição química também é possível obter a fórmula química da zeólita em função dos pesos moleculares, são elas:

- Amostra CZ-1: $(\text{Na}_2\text{O})_{0,37} (\text{K}_2\text{O})_{0,089} (\text{MgO})_{0,23} (\text{CaO})_{1,33} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,29} ((\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,37} (\text{SiO}_2)_{14,78}) (\text{H}_2\text{O})_{5,05}$
- Amostra CZ-7: $(\text{Na}_2\text{O})_{0,37} (\text{K}_2\text{O})_{0,11} (\text{MgO})_{0,24} (\text{CaO})_{0,73} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,25} ((\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,48} (\text{SiO}_2)_{15,17}) (\text{H}_2\text{O})_{4,1}$

Adsorção de NH_4^+ em Solução Sintética de Sulfato de Amônio $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}$

A determinação das concentrações de amônia nas soluções sobrenadantes foi realizada pelo método do eletrodo seletivo, onde estabeleceu-se a cinética e as isotermas de adsorção, as quais obedecem o modelo de Langmuir.

De acordo com as curvas de cinética para as amostras CZ-1 e CZ-7 mostradas na figura 5, o tempo gasto para obter a estabilidade é de 4 horas e que a adsorção significativa começa a partir das 2 horas de contato.

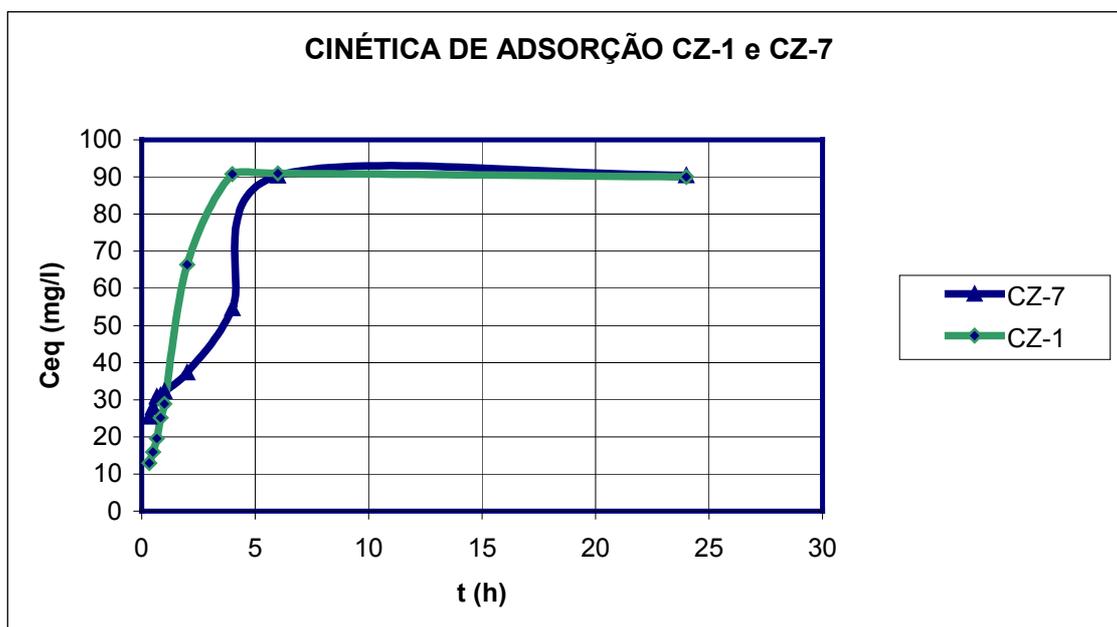


Figura 5- Cinética de adsorção de amônia para as amostras CZ-1 e CZ-7.

A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção de CZ-1 e CZ-7, indicando que a máxima quantidade adsorvida é de 9,8 e 4,5 mg/g, para um tempo de equilíbrio de 4h.

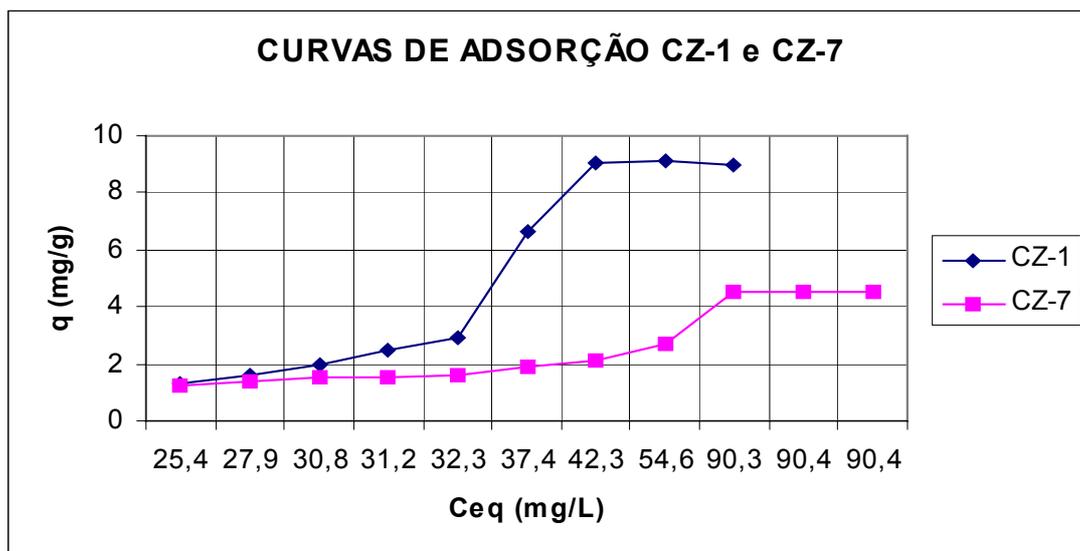


Figura 6. Isotermas de equilíbrio de adsorção da amônia para as amostras CZ-1 e CZ-7.

4- CONCLUSÕES

- 1- Baseando-se na análise, realizada a partir dos difratogramas de raios X, é possível definir que as amostras em estudo constitui-se de uma zeólita do tipo mordenita, apresentando quartzo e calcita como impurezas.
- 2- O aumento da CTC, de aproximadamente 1,12 e 2,5 vezes para as amostras CZ-1 e CZ-7, respectivamente, favorece as principais propriedades da zeólita, que são a alta capacidade de retenção de água livre nos canais bem como a alta habilidade em adsorver metais e íons amônio.
- 3- O modelo da Isoterma utilizado forneceu uma boa correlação para os dados de equilíbrio.
- 4- Os resultados obtidos indicam o potencial significativo para a zeólita natural da costa equatoriana como um adsorvente de íons NH_4^+ . Portanto é possível usar as zeólitas naturais como fertilizante de liberação lenta e na minimização da volatilização de NH_4^+ nos solos.

5- AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao orientador, Paulo Renato Perdigão Paiva, colaboradores do CETEM, Professor Hélio Salim do Instituto de Física da UFRJ, Maria Diaz Peñafiel e ao CNPq.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SAWYER CI-Química para Ing. Ambiental 4^{ta} edición. Mc Grawhill-Colombia, p: 295-297, 2000.
- DUMITRU, T. "Thermal Analysis of Minerals". ABACUS PRESS, Romênia, 1976.

WILSON M.J. "Clay Mineralogy:Spectroscopic and Chemical Determinative Methods" Head, Division of Soils, FRSE, New York, 45-49, 2002.

MARQUEZ E. Características físico-químicas de las zeólitas Naturales como Medio Filtrante-XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental-Asociación Brasileira de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2000.

RODRIGUEZ, G. Eliminación de Metales Tóxicos mediante Zeólitas Naturales-Habana Cuba-Inst. Superior Minero Metalúrgico, 2001.

MORANTE, F. Las zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones. Dissertação (doutorado), Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, 382 p., 2004.

LUZ, A. B. Tecnologia Mineral; Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais – MCT/CNPq/CETEM, 35 p., vol 68, 1995.

ENGLERT, AH., RUBIO, J., Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite, 2004.