

APLICAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL COMO FERTIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

PAIVA, P.R.P.¹; MONTE, M.B.M.¹; DUARTE, A.C.P.²; SALIM, H.³; BARROS, F.S.³

1- Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais – Coordenação de Inovação Tecnológica - Centro de Tecnologia Mineral – Av. Ipê, 900 – Ilha da Cidade Universitária - 21941-590 – Rio de Janeiro – RJ.

Ppaiva@cetem.gov.br; Mmonte@cetem.gov.br

2- Ian Wark Research Institute – University of South Australia – Mawson Lakes Campus – Mawson Lakes SA 5095 – Australia

Ana.PereiraDuarte@postgrads.unisa.edu.au

3- Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Ilha da Cidade Universitária – 21945-970 Rio de Janeiro – RJ.

Hsalim@if.ufrj.br; F sbarros@if.ufrj.br

Este trabalho consiste no estudo do processamento da zeólita natural proveniente da Bacia do Parnaíba, que representa o primeiro depósito de zeólita natural do País com potencial de aproveitamento econômico. A zeólita é estudada nas formas concentrada e modificada, para uma análise de adsorção/dessorção de nutrientes, como por exemplo, fósforo (na forma de fosfato). Com base nos resultados obtidos, observa-se que a zeólita na forma homoiônica mostra maior eficiência na adsorção de nutrientes, quando comparada à zeólita natural concentrada e à *head sample* modificada. Em relação à adsorção de fosfato, as amostras modificadas com KNO_3 apresentaram um rendimento cinco vezes maior que a zeólita natural concentrada e duas vezes mais que a *head sample* modificada. Os ensaios de dessorção comprovaram que ocorre uma liberação lenta de fosfato pela zeólita. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias torna possível a aplicação desses insumos minerais na obtenção de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, substratos para crescimento de plantas e agentes de condicionamento de solos.

Palavras-chave: zeólita, adsorção, dessorção, agricultura.

Área Temática: Tratamento de Minérios

INTRODUÇÃO

O presente trabalho desen envolveu um estudo com amostras naturais de zeólitas proveniente da Bacia do Parnaíba, correspondente a primeira ocorrência brasileira com potencial econômico. Basicamente, consistiu no estudo de técnicas alternativas para a modificação química das zeólitas, visando aumentar o valor agregado desse insumo mineral, tornando-o mais competitivo no mercado.

A zeólita natural não apresenta o mesmo sucesso comercial das zeólitas sintéticas, que têm a preferência por serem monominerálicas. Além disso, apresentam um único tipo de CTC prevista, têm poucas impurezas e poros, assim como canais e cavidades com dimensões preestabelecidas. Uma das vantagens da zeólita natural reside em seu valor econômico, pois existe uma relação 4:1 entre uma zeólita sintética de sódio tipo A (US\$ 551/t) e uma clinoptilolita (US\$ 138/t). As zeólitas têm sido extensivamente estudadas, embora a atenção tenha sido concentrada nas zeólitas sintéticas, amplamente empregadas nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo. Para uma avaliação do comportamento de uma zeólita natural, dois parâmetros são muito importantes, dentre outros, i) composição química na sua forma original e ii) sua conversão a uma forma iônica simples, o que favorece a determinação acurada de suas propriedades, tais como, troca catiônica (CTC) e capacidade adsorptiva.

Zeólitas naturais são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos [SERVIN, 2002]. São composta por uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por 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 pelos cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions durante o processo de troca iônica (Figura 01). Os átomos de Al ou Si ocupam o centro dos tetraedros 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 [LUZ, 1995].

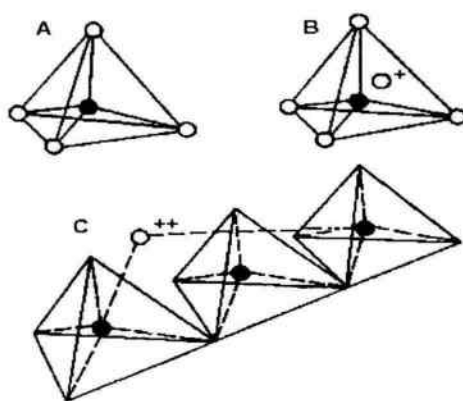


Figura 01: Unidades estruturais básicas das zeólitas.

Onde:

- A- Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices (círculos vazios).
- B- Tetraedro com átomo de alumínio substituindo o silício e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga.

C- Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

Sendo a zeólita formada por vários cátions de compensação, esta deve passar por um tratamento, cuja finalidade é remover íons específicos de sua estrutura e adicionar uma certa quantidade de um único íon, para que o material se torne homoiônico, ou próximo a essa forma, objetivando a minimização da competição entre os cátions [COONEY, 1999; AGUIAR, 2002].

A utilização na agricultura das zeólitas tem como característica a alta porosidade e capacidade de troca catiônica do mineral. Estas características auxiliam no controle da liberação lenta de nutrientes, facilitando sua retenção no solo, além da alta capacidade de concentração de água.

OBJETIVO

O presente trabalho objetivou o estudo do processamento da zeólita natural, sendo usada na sua forma concentrada e modificada, para uma análise de adsorção/dessorção de nutrientes, como por exemplo, o fósforo. Visando a aplicação na agricultura como condicionador de solos ou carreador de nutrientes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram retiradas 3 amostras (NAM 01, NAM 02 e NAM 03) em diferentes pontos na Bacia do Parnaíba para avaliação do material quanto ao teor de zeólitas. A amostra é composta basicamente por quartzo (impureza predominante) e por zeólitas do tipo *Estilbita*, porém cabe ressaltar que esta ocorrência mineral, ou seja, o afloramento pode conter teores de zeólita diferenciados para cada ponto de amostragem. Portanto, a análise granulométrica foi de suma importância no início deste projeto. A técnica de meio denso foi empregada como método de análise granulométrica e como método de controle da qualidade dos produtos obtidos durante a separação magnética e mesagem.

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que as amostras coletadas na Bacia do Parnaíba apresentam diferenciados teores de zeólitas. Sendo assim, a amostra identificada como NAM 03 (*head sample*), que apresentou aproximadamente 45% de zeólita, foi a escolhida para a continuação do projeto.

A produção da zeólita (NAM 03) concentrada foi avaliada por separação magnética e mesa vibratória. Sendo que o melhor concentrado, ou seja, o produto com maior teor de zeólita, foi obtido utilizando-se a separação por mesa vibratória. O concentrado apresentou 83,76% de teor de zeólita, o que representa uma recuperação de aproximadamente 98%. A vantagem desta etapa de concentração reside no aumento da CTC_T, que passou de 1,69 meq/g na amostra NAM 03 para 2,55 meq/g no concentrado obtido por mesa vibratória, representando um acréscimo nesta propriedade de 66%. Sendo assim, o concentrado zeolítico apresentará possivelmente uma melhor resposta à incorporação de nutrientes e aos testes agronômicos quando comparado ao material “*in natura*”.

A Figura 02 apresenta uma comparação entre zeólitas provenientes de outros países com a zeólita concentrada (NAM 03). Observa-se que não existe significativa variação nos teores dos compostos presentes,

portanto pode-se afirmar que a zeólita concentrada proveniente da Bacia do Parnaíba é competitiva para ser empregada no mercado. Os teores abaixo relacionados foram determinados a partir da espectrometria de absorção atômica (AAS).

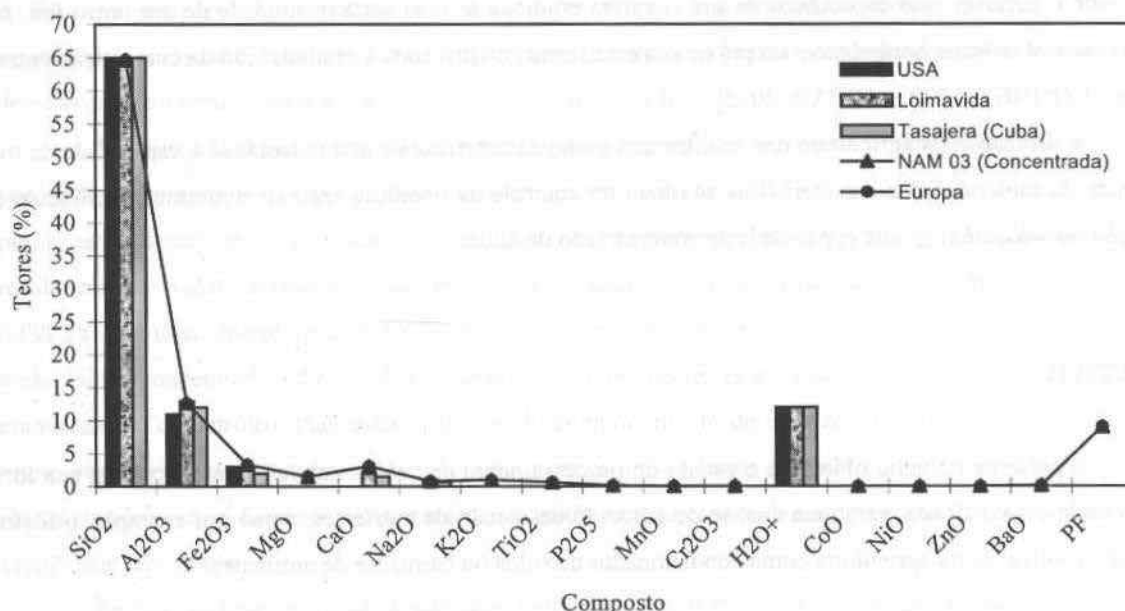


Figura 02: Comparação entre zeólitas provenientes de outros países com a zeólita concentrada (NAM 03).

Modificação Química da zeólita

A modificação de zeólitas naturais é efetuada com o objetivo de aumentar suas capacidades adsorptivas e de troca catiônica, devido a presença de uma variedade de elementos em sua composição. 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 [DUARTE, 2002; CURKOVIC, 1997].

Por serem constituídas por diversos cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, as zeólitas devem ser transformadas em sua forma homoiônica. Com este objetivo, a zeólita concentrada é deixada em constante agitação com uma solução 0,5N de NaCl por 24h em temperatura ambiente. A proporção sólido/líquido utilizada nesta etapa é de 1:10. Após o tratamento, a suspensão é filtrada e a zeólita seca a 100°C. Repetir o teste utilizando KNO₃ 0,5N. Desta forma, teremos as amostras de concentrado de zeólita modificadas, sódica (Zeo-Na) e potássica (Zeo-K). A determinação da concentração de sódio e potássio 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 (Zeo-Na) 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. Filtrar o material e reservar o sobrenadante para posterior determinação dos íons K. Lavar o material com

100 mL água deionizada reservando a mesma. Os sobrenadantes foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica e o sólido foi seco à 100°C durante 24h.

Adsorção de fosfato pela zeólita

O termo adsorção, habilidade de certos sólidos de concentrar (em suas superfícies) substâncias existentes em soluções, é empregado para descrever a penetração de moléculas em zeólitas e a capacidade de retenção dessas moléculas naqueles minerais.

Para realizar os testes de adsorção foi utilizada a seguinte metodologia: 1g de zeólita concentrada é deixada em contato com uma solução de fosfato de potássio (K_2HPO_4 1M e K_2HPO_4 0,01M) numa proporção de 1:40 por 24h em temperatura ambiente com constante agitação. Em seguida o material é filtrado, sendo o sobrenadante analisado por Espectrometria de Absorção Atômica. Repetir o teste com a zeólita modificada (zeo-K) e a *head sample* modificada com KNO_3 0,5N.

Dessorção de fosfato pela zeólita

O material adsorvido (na etapa anterior) é, então, lavado com água deionizada numa proporção de 1:40, agitando-se constantemente por 30 min. Filtrar, reservar e repetir o processo. Aumentar o tempo de agitação para 1h, repetir o mesmo mais duas vezes, finalizar com um total de 4h. Os sobrenadantes foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modificação Química da zeólita

Os resultados de modificação química da zeólita são representados pela quantidade de sódio e potássio incorporados por grama de zeólita. A Tabela 01 apresenta estes resultados, na qual se observa que 3 mg de sódio da solução inicial de NaCl e 25 mg de potássio da solução inicial de KNO_3 foram incorporados por grama de zeólita.

Tabela 01: Resultados da modificação química da zeólita

Quantidade de sódio incorporado: $Q_{Na} = 3$ mg/g de zeólita
Quantidade de potássio incorporado: $Q_K = 25$ mg/g de zeólita

A quantidade (Q) de sódio (Na) ou potássio (K) incorporados/trocados na zeólita foi determinada de acordo com a equação abaixo. Onde C_i é a concentração inicial (mg/L), C_f a concentração final (mg/L) de NaCl ou KNO_3 na solução, V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{M} \text{ (mg K ou Na/g zeólita)}$$

Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Tabela 02 apresenta a CTC após a obtenção da zeólita em sua forma homiônica (Zeo-Na). Estes resultados indicam um aumento de 5,12 vezes, em termos de teor de potássio, quando comparadas à zeólita

homoioônica potássica (Zeo-K). Com respeito à CTC_T , a zeólita concentrada não excede a 2,55 meq/g, mas com o tratamento (obtenção da Zeo-Na/K), este valor aumenta para 3,28. Isto indica que o tratamento favorece a CTC em aproximadamente 1,3 vezes, quando comparada ao valor obtido para a zeólita concentrada.

Tabela 02: Resultados da capacidade de troca catiônica.

Quantidade de potássio incorporado: $Q_K = 128$ mg/g de zeólita
$CTC = 3,28$ meq/g de zeólita

Nota-se que, com o tratamento é possível obter um aumento da CTC experimental, em relação à teórica, o que permite presumir que a zeólita, após prévio tratamento químico, terá suas propriedades de troca catiônica sensivelmente favorecidas. A CTC é função, dentre outras, das espécies catiônicas presentes na estrutura da zeólita [HOLMES, 1994], ou seja, a existência de diversas espécies dificulta a determinação deste parâmetro, sendo de fundamental importância a obtenção da zeólita na forma homoioônica.

Adsorção de fosfato pela zeólita

A Tabela 03 e 04 mostram a quantidade de fosfato adsorvida pela zeólita utilizando-se diferentes concentrações de fosfato em solução (1 e 0,01 M).

Tabela 03: Resultados da adsorção de PO_4 pela zeólita presente em solução de K_2HPO_4 1M.

Quantidade de fosfato adsorvido na zeólita concentrada: $Q_{PO_4} = 51,2$ mg/g de zeólita
Quantidade de fosfato adsorvido na zeólita <i>head sample</i> modificada $Q_{PO_4} = 120$ mg/g de zeólita
Quantidade de fosfato adsorvido na Zeo-K: $Q_{PO_4} = 278,2$ mg/g de zeólita

Observa-se que, estes resultados comprovam que a modificação de zeólitas concentradas aumentam suas capacidades adsorptivas, uma vez que a Zeo-K adsorveu 5,4 vezes mais fosfato do que a zeólita natural concentrada e 2,3 vezes do que a zeólita *head sample* modificada, quando a adsorção é efetuada em concentração de K_2HPO_4 1M. Para concentração de K_2HPO_4 0.01M os resultados de adsorção não são satisfatórios, como mostra a Tabela 04.

Tabela 04: Resultados da adsorção de PO_4 pela zeólita presente em solução de K_2HPO_4 0.01M.

Quantidade de fosfato adsorvido na zeólita concentrada: $Q_{PO_4} = 6,52$ mg/g de zeólita
Quantidade de fosfato adsorvido na zeólita <i>head sample</i> modificada: $Q_{PO_4} = 5,15$ mg/g de zeólita
Quantidade de fosfato adsorvido na Zeo-K: $Q_{PO_4} = 4,90$ mg/g de zeólita

A quantidade (Q_{ads}) de fosfato adsorvida pela zeólita foi determinada de acordo com a equação abaixo. Onde C_i é a concentração inicial (mg/L), C_f a concentração final (mg/L) de K_2HPO_4 , V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{M} \text{ (mgPO}_4\text{/g zeólita)}$$

Dessorção de fosfato pela zeólita

Os resultados de dessorção estão apresentados na Figura 03.

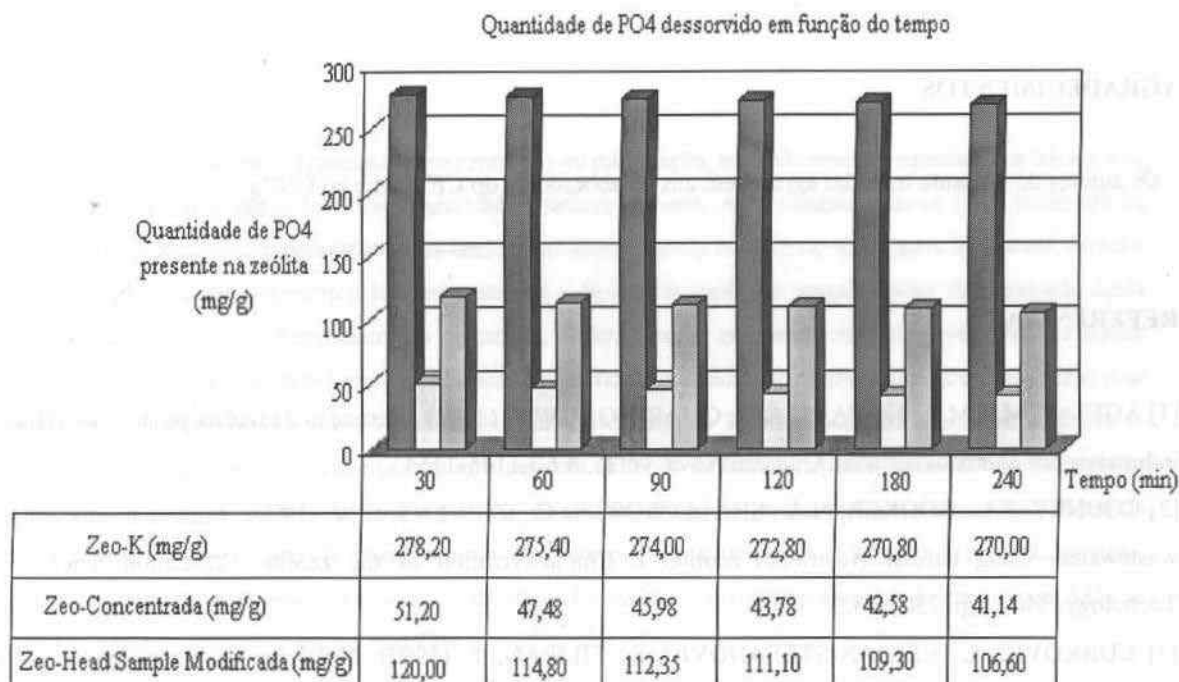


Figura 03: Gráfico de dessorção de fosfato

Com base nesta Figura, observa-se que as zeólitas, por serem porosas e possuírem alta capacidade de troca catiônica, favorecidas pela modificação, podem auxiliar no controle da liberação lenta de fosfato. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias torna possível a aplicação desses insumos minerais na obtenção de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, substratos para crescimento de plantas e agente de condicionamento.

A quantidade (Q_{des}) de fosfato dessorvida pela zeólita foi determinada de acordo com a equação abaixo. Onde L é a concentração final de PO_4 (mg/L), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente em g.

$$Q_{PO_4} = \frac{L \cdot V}{M} \text{ (mgPO}_4\text{/g zeólita)}$$

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que a zeólita (estilbita), proveniente da Bacia Parnaíba – Brasil, apresenta boa capacidade de adsorção e dessorção de nutrientes podendo ser empregada na agricultura.

Com o tratamento realizado na zeólita natural concentrada conseguiu-se uma incorporação significativa de Na, que proporcionou a zeólita um aumento na capacidade de troca catiônica, que passou de 2,55 (zeólita natural concentrada) para 3,28 meq/g na modificada. Este aumento da capacidade de troca catiônica na zeólita modificada permitiu uma melhora na adsorção de fosfato.

Com base em testes preliminares, em termos de adsorção e dessorção de fosfato, pode-se concluir que é possível a aplicação da zeólita na agricultura como carreador de nutrientes com liberação lenta de substratos para crescimento de plantas e agente de condicionamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores do presente trabalho agradecem aos colaboradores do CETEM e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C., GUARINO, A.W.S. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, vol25, n 6B,1145-1154.
- [2] COONEY, E.L., BOOKER, N.A., SHALLCROSS, D.C., STEVENS, G.W. (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. *Separation Science and Technology*, 34(12), p. 2307-2327.
- [3] CURKOVIC, L., CERJAN-STEFANOVIC, S., FILIPAN, T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31(6), p. 1379-1382.
- [4] DUARTE, A.C.P.; MONTE, M.B.M; NETO, A., A.; LUZ, A.B. (2002). Effect of Chemistry Modification of Stilbite Zeolite on Removing Heavy Metals from wastewater. *Proceedings of 12th International Clay Conference*, (in press).
- [5] HOLMES, D.A. (1994). Zeolites. In: *Industrial Minerals and Rocks*. Carr, D.D. (editor), Soc. For Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Colorado, p. 1129-1158.
- [6] LUZ, A. B. (1995). *Tecnologia Mineral; Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais – MCT/CNPq/CETEM*, 35 p., vol 68.
- [7] SERVIN, J.L. (2002). *Metalurgia de minerales no metalicos: Zeólitas*. www.monografias.com.