

ESTUDO DA ZEÓLITA PARA UTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA

Jaqueline Guizardi Correia

Bolsista de Iniciação Científica, Químico, Unigranrio

Paulo Renato Perdigão de Paiva

Orientador, Eng^o. Metalúrgico, M. Sc.

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo de técnicas para a modificação química da zeólita, proveniente da Bacia do Parnaíba (que representa o primeiro depósito de zeólita natural do País com potencial de aproveitamento econômico), para aplicação na agricultura. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias torna possível a aplicação de insumos minerais na obtenção de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, substratos para crescimento de plantas e agente de condicionamento de solos.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que a zeólita modificada com NaCl (forma homoiônica), mostra maior eficiência na adsorção de nutrientes quando comparada com a zeólita natural concentrada. Em relação a adsorção de fosfato, as amostras modificadas com KNO₃ obtiveram um melhor rendimento em relação a zeólita natural concentrada (cerca de 5,4 vezes a mais). Os ensaios de dessorção comprovaram que ocorre uma liberação lenta de fosfato pela zeólita.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil necessita desenvolver tecnologias próprias para obtenção de matérias-primas e novos fertilizantes voltados às condições geoclimáticas de nossos solos. Neste contexto, os minerais industriais têm uma importância significativa na agricultura, podendo ser aplicados como condicionador de solos ou carreador de nutrientes. No universo dos minerais industriais cabe ressaltar as zeólitas naturais.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos [1]. São composta 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 (Figura 1). 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 [2].

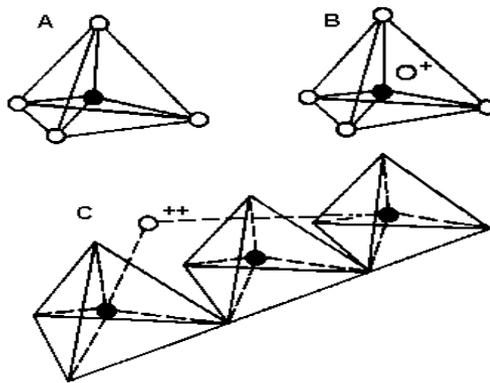


Figura 1: Unidades estruturais básicas das zeólitas.

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 [2].

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 [3,4].

A estilbita (zeólita rica em Ca que pode ser descrita como sendo um polígono contendo quatro ou cinco anéis de tetraedro) estudada no presente trabalho é proveniente da Bacia do Parnaíba, localizada no Maranhão [2].

2. OBJETIVO

O presente trabalho visa o estudo do processamento da zeólita natural concentrada, sendo usada na sua forma concentrada e modificada, para uma análise de adsorção de nutrientes, como sódio e potássio e, adsorção e desorção de fosfato. Visando a aplicação na agricultura como condicionador de solos ou carreador de nutrientes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram retiradas 3 amostras (ZEO 01, ZEO 02 e ZEO 03) em diferentes pontos na Bacia do Parnaíba/MA 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 granuloquímica foi de suma importância no início deste projeto. A técnica de meio denso foi empregada como método de análise granuloquímica 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 ZEO 03, que apresentou aproximadamente 45% de zeólita, foi a escolhida para a continuação do projeto.

A produção da zeólita 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 ZEO 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”.

3.1- Modificação Química da zeólita

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 por Absorção Atômica. A quantidade (Q) de sódio (Na) ou potássio (K) presentes na zeólita foi determinada de acordo com a equação abaixo, onde C_i é a concentração inicial (mg/L) e C_f a concentração final (mg/L) de NaCl ou KNO₃ na solução. V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

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

3.2- Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades das zeólitas, a qual pode ser determinada pelo método de “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 por Absorção

Atômica e o sólido foi seco à 100°C durante 24h. A capacidade de troca catiônica é calculada pela fórmula citada acima.

3.3- Adsorção/dessorção de fosfato pela zeólita

1ª etapa: 1g de zeólita concentrada é deixada em contato com uma solução de fosfato de potássio (K_2HPO_4 1M) numa proporção de 1:40 por 24h em temperatura ambiente com constante agitação. Em seguida o material é filtrado, sendo o sobrenadante analisado por Absorção Atômica, para a determinação do teor de PO_4 . 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) e 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).

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

2ª etapa: O material adsorvido 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 serão analisados por Absorção Atômica. 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.

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Modificação Química da zeólita

A tabela I mostra os resultados da análise de modificação, onde mostra 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 I: Resultados da modificação química da zeólita

	Concentração das Espécies
Identificação da Amostra	Na (mg/L)
Solução Inicial NaCl 0,5N	11300
Solução Final da Zeo-Na	11000
Quantidade de sódio incorporado: $Q_{Na} = 3$ mg/g de zeólita	
Identificação da amostra	K (mg/L)
Solução inicial KNO ₃ 0,5N	18400
Solução final Zeo-K	15900
Quantidade de potássio incorporado: $Q_K = 25$ mg/g de zeólita	

A modificação é efetuada com o objetivo de aumentar suas capacidades adsorptiva 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 sódio (Na) e potássio (K) para a sua conversão à forma homoiônica sódica e potássica. Com este tratamento a capacidade de troca catiônica e de adsorção de fosfato pela zeólita pode ser favorecida mediante a minimização da competição entre os cátions existentes em sua composição e os demais a serem removidos da solução [5,6].

4.2- Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Tabela II apresenta a CTC após a obtenção da Zeo-Na. Estes resultados indicam um aumento de 5,12 vezes, em termos de teor de potássio, quando comparadas à zeólita homoiônica 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 II: Resultados da capacidade de troca catiônica.

Identificação da amostra	Concentração das espécies
	K (mg/L)
Solução inicial KNO ₃ 0,5N	18400
Solução final Zeo-Na/K	14900
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 atingir uma CTC experimental bem próxima 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 [7], ou seja, a existência de diversas espécies prejudica a determinação deste parâmetro, sendo de fundamental importância a obtenção da zeólita na forma homoiônica.

4.3- Adsorção/ dessorção de fosfato pela zeólita

A tabela III mostra a quantidade de fosfato adsorvida pela zeólita.

Tabela III: Resultados da adsorção de PO₄ pela zeólita presente em solução de K₂HPO₄ 1M.

Identificação da amostra	Concentração das espécies
	PO ₄ (mg/L)
Solução inicial	94000
Solução final da zeólita concentrada	92720
Solução final Zeo-K	87045
Quantidade de fosfato adsorvido na zeólita concentrada: Q _{PO4} = 51,2 mg/g de zeólita	
Quantidade de fosfato adsorvido na Zeo-K: Q _{PO4} = 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.

Os resultados de dessorção serão apresentados no gráfico abaixo.

Quantidade de PO₄ dessorvido em função do tempo

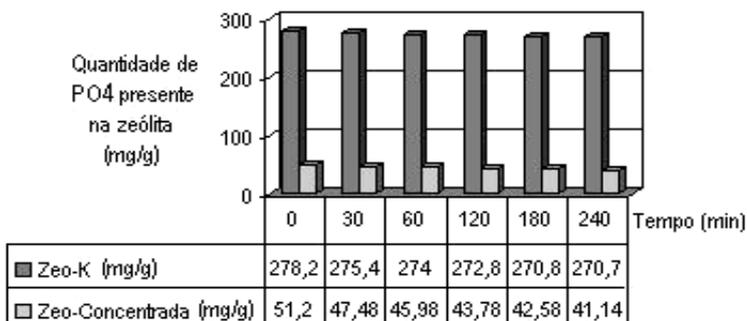


Figura 2: Gráfico de dessorção de fosfato

Pelo gráfico acima, pode-se observar 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.

5. CONCLUSÕES

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

Com o tratamento feito 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 nutrientes (fosfato e potássio).

Pelos 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.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SERVIN, J.L. (2002). Metalurgia de minerais no metalicos: Zeólitas. www.monografias.com.
- [2] LUZ, A. B. (1995). Tecnologia Mineral; Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais – MCT/CNPq/CETEM, 35 p., vol 68.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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).
- [6] CURKOVIC, L., Cerjan-Stefanovic, S. and Filipan, T (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31(6), p. 1379-1382.
- [7] 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.