

Análise quantitativa de adsorção de amônia através do uso de zeólitas

Quantitative analysis of ammonia adsorption using zeolites

DOI:10.34117/bjdv8n5-038

Recebimento dos originais: 21/03/2022

Aceitação para publicação: 29/04/2022

Bruna de Souza Magalhães

Pós-Graduada em Perícia e Auditoria Ambiental

Instituição: Senac

Endereço: Rua Matoso Maia Forte, 341, Santa Amália, Vassouras-RJ

E-mail: brunadesouzamagalhaes@gmail.com

Guilherme do Canto Pereira

Pós-Graduando em Lean Manufacturing

Instituição: Universidade Católica de Petrópolis

Endereço: Rua Leonina Borges de Oliveira, 90, Residencial Park dos Ipês

Vila Paraíso – Três Rios – RJ

E-mail: guicanto17p@gmail.com

David Vilas Boas de Campos

Doutor em Agronomia Ciência do Solo

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: Embrapa Solos – Rua Jardim Botânico 1024, Rio de Janeiro -RJ

E-mail: david.campos@embrapa.br

RESUMO

Atualmente, um dos grandes problemas que vem aumentando nos corpos hídricos e nos solos das atividades agrícolas, são as elevadas concentrações de nitrogênio. Causadas originalmente pela aplicação de fertilizantes nitrogenados, desencadeando emissões de N_2O . Esses fertilizantes que contêm nitrogênio em sua formulação, causam perdas por volatilização, e visando a redução dessas perdas, um dos aditivos mais utilizados para essa função são as zeólitas. As zeólitas possuem suma importância em processos adsorptivos, e também apresentam potencial para adsorção da amônia, recurso esse que pode ser utilizado na produção de fertilizantes de liberação lenta, assim como reduzir a volatilização de amônio em diversos segmentos como: em criação de frangos, plantios agrícolas e compostagem. O presente estudo objetivou a avaliação do potencial de adsorção de Nitrogênio nas argilas (zeólitas), determinando os diferentes potenciais adsorptivos de amônio e análises do comportamento da bentonita em diferentes concentrações de amônio, observou-se através das análises que a zeólita chilena apresentou melhores resultados adsorptivos, equivalentes a aproximadamente 78,24% do amônio adicionado por amostra, podendo assim ser utilizada com maior rentabilidade na produção de insumos para fertilizantes.

Palavras-chave: nitrogenados, efluentes, mineral.

ABSTRACT

Currently, one of the major problems that has been increasing in water bodies and soils in agricultural activities are the high concentrations of nitrogen. Originally caused by the application of nitrogen fertilizers, triggering N₂O emissions. These fertilizers that contain nitrogen in their formulation, cause losses by volatilization, and in order to reduce these losses, one of the most used additives for this function are zeolites. Zeolites are of paramount importance in adsorption processes, and also have the potential for adsorption of ammonium, a resource that can be used in the production of slow-release fertilizers, as well as reducing ammonium volatilization in several segments such as: in chicken farming, plantations agricultural and composting. The present study aimed to evaluate the nitrogen adsorption potential in clays (zeolites), determining the different adsorption potentials of ammonium and analysis of the behavior of bentonite in different ammonium concentrations, it was observed through the analyzes that the Chilean zeolite presented better adsorptive results, equivalent to approximately 78.24% of the ammonium added per sample, thus being able to be used with greater profitability in the production of inputs for fertilizers.

Keywords: nitrogenated, effluents, mineral.

1 INTRODUÇÃO

Zeólitas são minerais formados em depósitos, onde ocorrem uma reação entre as rochas vulcânicas com a água alcalina, contendo altos teores de Si (silício) e Al (alumínio) (WASEN, 2012). São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (Na, K, Ca, Mg), que possuem sistemas de cavidades tridimensionais, uniformes e regulares, permitindo de forma facilitada a troca de cátions entre sítios de trocas intercrystalinos e soluções aquosas, devido a grande abertura dessas cavidades, tais características tornam-as um referencial de material adsorativo (LUZ, 1994).

As cavidades tridimensionais presentes nas zeólitas as caracterizam como um amplo grupo de sólidos porosos, sendo capazes de realizar um peneiramento molecular, ou seja, adsorve moléculas compatíveis com os tamanhos dos seus poros (QUINTELA, 2011).

As zeólitas naturais ou sintéticas podem ser empregadas em diversos segmentos, como o tratamento de efluentes e agricultura, essa por sua vez desempenha melhoria da qualidade do solo, podendo ser recolhida no segmento agropecuário (BERNARDI, 2008). Países como Cuba, Chile e Brasil aumentaram exponencialmente a cada ano a extração mineral de origem vulcânica, tendo um papel essencial no desenvolvimento sustentável. Suas variadas aplicações abrangem áreas como resgate e melhoria de solos, filtros de gases nocivos para o meio ambiente, nutrição animal e aditivos ecológicos. Os diversos usos das zeólitas derivam do seu potencial como intercambiador natural de íons, alto

poder de adsorção reversível, e tamis molecular natural, o que permite o seu uso na descontaminação de substâncias tóxicas agressivas. O potencial de troca catiônica das zeólitas beneficia a retenção de nutrientes pelo solo, tais como nitrogênio. Podendo também ser utilizada como condicionador para o solo, advindo de sua alta capacidade de retenção de água.

Para controlar a retenção e a liberação de amônio (NH_4^+), as perdas de N podem também ser reduzidas por meio da utilização de zeólitas como aditivo aos fertilizantes, essas perdas de nitrogênio (N) por volatilização de amônia (NH_3) para a atmosfera é um fator responsável pela baixa eficiência da uréia quando aplicada na superfície do solo por exemplo, podendo essa perda atingir valores próximos a 80% do nitrogênio total aplicado, especialmente quando a uréia é aplicada superficialmente no sistema de plantio como método fertilizante (Lara Cabezas et al., 1997). Uma redução significativa das perdas por volatilização pode ser obtida mediante incorporação da uréia, adição de ácidos e de sais de K, Ca e Mg, seguido de alteração na granulometria ou transformação para haver liberação lenta. A incorporação de zeólitas nesse sistema permite dessa forma haver trocas catiônicas mais eficientes, o que resulta em melhorias na retenção e liberação de N.

O potencial de troca apresentado pelos substratos, pode ser aproveitado em diversos processos, pois aplicando-os em campos de criação aviária e sistemas circulantes de água, esta adsorção auxilia na remoção de nitrogênio e metais pesados em efluentes ou em águas residuárias, promovendo também a remoção de moléculas de amônio, posteriormente podendo ser recuperada e empregue na agricultura, como na produção de fertilizantes de liberação lenta.

Holcomb (1979) e Huett (1997) realizaram estudos sobre os fertilizantes de liberação lenta (FLL), que tem como característica principal liberar nutrientes de uma forma que retarde a sua disponibilidade de absorção, estendendo assim a sua disponibilidade no solo, atendendo as necessidades nutricionais da planta. Os FLLs que apresentam em suas composições zeólitas, proporcionam diminuição de perdas de nutrientes por lixiviação em relação aos adubos convencionais, aumentando o rendimento de produção e diminuindo a necessidade de mão de obra, uma vez que a perda de nutrientes é reduzida e a necessidade de reaplicações se torna dispensável (FRENCH, 1989).

Outro componente analisado, a bentonita, cujo potencial de adsorção gera uma diminuição na volatilização quando comparada as perdas ocasionais sem a presença da mesma. Assim como as zeólitas, é um aluminossilicato argiloso que forma-se pela

conformação de minerais básicos formados através de atividades geológicas hidrotermais. São partículas policatiônicas, que promovem a captação de moléculas de amônia e nitrogênio, designando-as ao uso como FLL, aumentando-se assim a eficiência de uma adubação nitrogenada (SILVA, 2008); (OLIVEIRA, 2014).

O presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de adsorção de Nitrogênio nas argilas (zeólitas) determinando assim os diferentes potenciais adsorptivos de amônia e análises do comportamento da bentonita em diferentes concentrações de amônia para potencial aplicação e uso em desenvolvimento de fertilizantes naturais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido no laboratório de tecnologia em Fertilizantes da Embrapa Solos, onde foram escolhidas quatro argilas para análise, que foram agitadas com solução contendo NH_4OH , para avaliar a capacidade de adsorção de N. O experimento foi montado no delineamento inteiramente casualizado com 4 repetições.

2.1 ZEÓLITAS

Foram escolhidas três zeólitas de diferentes países: Cubana (Clinoptilolita), Chilena (Clinoptilolita), Nacional (Estilbita) e uma amostra de Bentonita comercial.

2.2 ANÁLISE DA ADSORÇÃO DA AMÔNIA

O estudo consistiu inicialmente na agitação de 10,0 g de cada substrato em erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se posteriormente 10,00 mL de uma solução contendo as quantidades aproximadas de 10, 20, 50, 100, 200 e 400 mg de amônio, respectivamente, e mais 70 mL de água destilada. As amostras foram colocadas em mesa agitadora pendular TECNOW (modelo TE – 240/1) pelo período de 60 minutos a 120 rpm. Para cada dosagem de amônia, foram preparadas quatro provas em branco, somente com as soluções, porém, sem as argilas. Esses brancos foram utilizados para determinação da quantidade padronizada de amônio adicionado para cada dose.

Após a agitação, as amostras foram submetidas á filtração rápida e a solução resultante foi transferida para tubos falcon de 100 mL. Em seguida todo o material filtrado foi transferido para tubos de destilação, o qual posteriormente foi levado ao destilador Kjeltex 8100 Foss, onde ocorreu a adição de 10 mL de NaOH 40%. O amônio destilado foi coletado em erlenmeyer de 250 mL, contendo 10 mL de ácido bórico 4% e 2 gotas da mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). Posteriormente, as

amostras foram tituladas com solução padronizada de HCl 0,5 molL⁻¹ para as doses de 20 a 400 mg de amônia, e HCl 0,1 molL⁻¹ para a dose de 10 mg de amônia.

A quantidade de nitrogênio adsorvida foi calculada pela diferença entre o amônio contida na solução sem adsorvente e o amônio contido em cada amostra, a quantidade de N foi calculada pela seguinte equação:

Eq. 1:

$$N(ad) = (M \times V_n \times 17) - (M \times V_a \times 17)$$

Onde:

N(ad) é a quantidade de amônio adsorvido, em mg.

M é a molaridade da solução padronizada de HCl (0,5/0,1 mol L⁻¹)

V_n é o volume de HCl gasto na solução sem adsorvente

V é o volume de HCl gasto na amostra 18 é massa molar de amônio em mg/mmol

2.3 ANÁLISE DE CTC

A capacidade de troca catiônica (CTC) corresponde à soma de cargas negativas nas partículas microscópicas do solo (fração argila e matéria orgânica) retendo os cátions como cálcio, magnésio, potássio, sódio, alumínio e hidrogênio. Essa importância da CTC refere-se não só a retenção de cátions, mas também de água, além de ter direta relação com a consistência e estruturação do solo.

Foram realizadas análises nas argilas, dos quais em triplicata extraiu-se 2g de cada amostra, onde para a CTC das zeólitas cubana, chilena e brasileira constatou-se as respectivas médias:

Tabela 1. Média ctc das amostras

Zeólita	Média
Cuba	277,664
Chile	273,203
Brasil	104,602

2.4 ANÁLISE DE PH

Foram realizadas análises para determinar o pH médio das amostras na triplicata

Tabela 2. Média ph das amostras

Zeólitas	pH
Cuba	8,38
Chile	7,48
Brasil	7,3
Bentonita	9,84

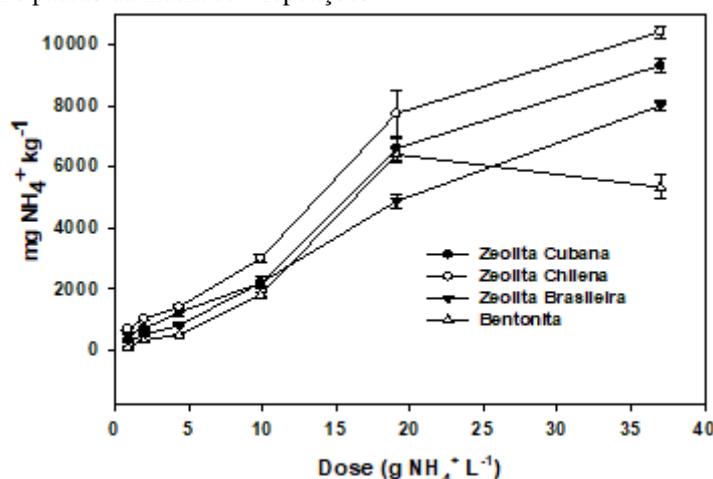
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA SISVAR

A quantidade de amônio foi convertida para miligrama adsorvida por quilo de material adsorvente. As médias de cada tratamento foram comparadas estatisticamente por meio de análise de variância (teste F; $Pr < 0,05$) e, ocorrendo efeito significativo, os tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey ($Pr < 0,05$), em programa SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2014).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As zeólitas estudadas apresentaram potencial para adsorção de amônio, mas com comportamentos diferentes. Houve diferença estatística significativa entre todas as zeólitas em todas as doses avaliadas (Figura 1, Tabela 1).

Figura 1- Adsorção de N amoniacal em zeólitas e bentonita, em 6 doses, em condições de laboratório. Barras de erro indicam o erro padrão da média de 4 repetições



O material adsorvente mais eficaz foi a zeólita chilena, adsorvendo como base na média das 4 repetições da primeira amostragem de 10 mg (NH₄⁺) 684,0 mg de NH₄⁺ por kg (Tabela 1), equivalente a 78,24% do amônio adicionado, enquanto a zeólita cubana adsorveu nessa mesma média 522,0 mg de N, equivalendo a 59,71% da totalidade de amônio adicionado. A zeólita nacional correspondeu a 275,0 mg adsorvidos, sua taxa ficou em 31,43%. A bentonita obteve a menor taxa de adsorção, onde apenas 92,0 mg de material foi adsorvido, sendo apenas 10,54% da amônia adicionada.

Adicionar todas as doses

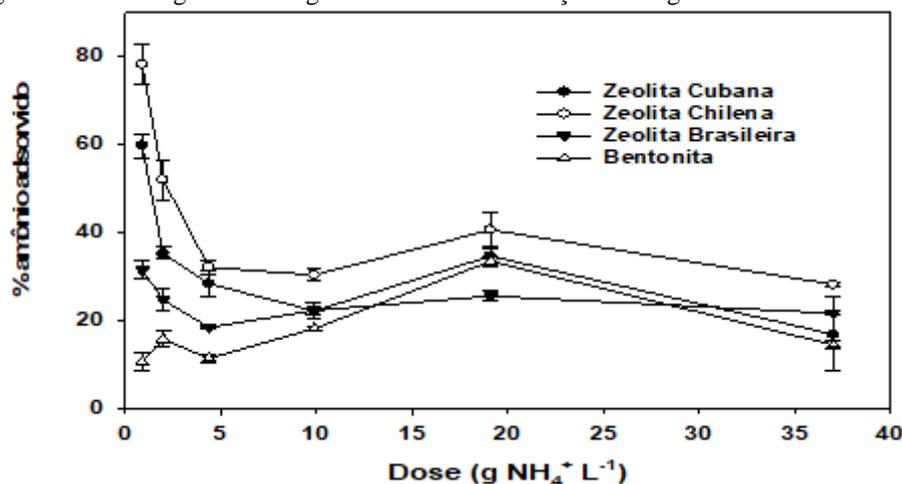
Tabela 1

Gráfico	10 mg	20 mg	50 mg	100 mg	200 mg	400 mg
Tratamento	N adsorvido					
chilena	684,000	1026,000	1401,000	2989,000	7738,333	10425,333
cubana	522,000	695,667	1236,333	2188,000	6598,000	9320,000
brasileira	275,000	487,667	803,667	2196,667	4869,000	8002,333
bentonita	92,000	310,667	495,333	1789,000	6398,000	5330,667

Na etapa de análise de maior dosagem de solução NH_4^+ , no qual correspondeu á concentração de 400 mg, a zeólita Chilena adsorveu 10.425,3 de NH_4 por Kg de amônio adicionado. A zeólita Cubana adsorveu 9320,0 mg de NH_4^+ por Kg. A zeólita Brasileira adsorveu 8002,3 mg de NH_4^+ por Kg. Já a Bentonita teve 5330,6 mg de NH_4^+ por Kg adsorvidos (Tabela 2).

A Figura 2 demonstra a porcentagem de nitrogênio adsorvido em relação a dosagem de amônio adicionado, onde foi possível observar que maiores concentrações de amônio obtiveram as menores porcentagens de adsorção final.

Figura 2 - Porcentagem de nitrogênio adsorvido em relação a dosagem de amônio adicionado



As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas, esses, por sua vez compõem um grupo com cerca de 50 tipos de zeólitas de ocorrência natural (BERNARDI et al., 2008). Devido á diferença em suas estruturas porosas, algumas zeólitas apresentam maior capacidade de adsorção.

De acordo com os resultados obtidos, foi notório observar que a Chilena (clinoptilolita/mordenita) obteve os melhores resultados em relação á sua capacidade adsorviva de amônio devido a sua área superficial relativamente superior as outras analisadas. Essa área superficial é diretamente relacionada também ao volume dos poros

dessas partículas, Baptista-Filho et al (2011) obteve através de observações o volume médio dessas zeólitas, do qual pôde constatar que a área média superficial da zeólita Chilena é de $193,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume de seus poros sendo de $89,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, sendo dessa forma, a maior entre as analisadas em relação ao tamanho e volume dos poros. A área superficial e o volume dos poros da zeólita Cubana foram respectivamente $72,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $25,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A Nacional, apresentou menor área superficial e volume do poro, apresentou $8,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A bentonita apresenta área superficial com variações de 30 a $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Através da análise estatística foi possível notar que nas primeiras e menores doses de 10, 20 e 50 mg de amônio, houve dificuldade para diferenciar estatisticamente as médias de cada material adsorvente (Figura 1). Nas doses de 100, 200 e 400 mg, a diferença estatística pode ser notada com mais facilidade. Neste caso, é possível concluir que a diferença estatística é facilmente determinada a partir de doses maiores da solução de hidróxido de amônio utilizadas.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os estudos apresentados, é possível a verificação de que os valores de adsorção das zeólitas correspondem diretamente aos valores de área superficial e volume médio dos poros, sendo diretamente proporcional esses valores com o potencial de adsorção do material, sendo caracterizados anteriormente por Baptista-Filho et al. (2011).

Pode-se concluir que o material com maior potencial adsorvente foi a zeólita chilena, adsorvendo o equivalente a 78,24% do amônio adicionado, enquanto a zeólita cubana e a brasileira mantiveram o equivalente a 59,71% e 31,43% respectivamente da totalidade de amônia adicionada. Dentre todas as argilas analisadas, a bentonita, apresentou os dados adsorventes menos eficientes, tendo a média de 10% de eficiência adsorvente para as dosagens.

Apesar das diferenças adsorventes, tanto as zeólitas quanto a bentonita podem ser utilizadas em processos para remoção de excesso de amônio por adsorção. Ambas possuem importantes funções que podem ser utilizadas, como por exemplo, na pecuária para recolhimento de elementos como a amônia presente na uréia, realizando aproveitamento dessas substâncias coletadas em fertilizantes para a agricultura. Com a regeneração das zeólitas esse material ainda tem potencial para reutilização, de forma que

solucione a problemática de geração de resíduos, além de contribuir para a mitigação das mudanças climáticas, que vem sendo um grande problema atual e futuro.

REFERÊNCIAS

BAPTISTA-FILHO, M.; RITER, H. G.; SILVA, M. G.; LUNA, F. J.; WERNECK, C. G.; RECH, I.; POLIDORO, J.C.; MONTE, M. B. M.; SOUZA-BARROS, F.; MIKLOS, A.; VARGAS, H. Ammonia traces detection based on photoacoustic spectroscopy for evaluating ammonia volatilization from natural zeolites at typical crop field temperature. *Sensors and Actuators*, v. B158, p. 241-245, 2011.

Bernardi, A. D. C., Monte, M. D. M., Paiva, P. R. P., Werneck, C. G., Haim, P. G., & Polidoro, J. C. (2008). Potencial do uso de zeólitas na agropecuária. *Embrapa Pecuária Sudeste-Documentos (INFOTECA-E)*.

FERREIRA, D. F. *Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons*. *Ciência e Agrotecnologia* 2014, 38, 109.

FRENCH, C. J.; ALSBURY, J. Comparison of controlled release fertilizers for production of *Rhododendron Anna Rose Whitney*. *HortScience*, v. 24, n. 1, p. 91-93, 1989.

HOLCOMB, E. J. Cost and efficiency of slow release fertilizer. *Pennsylvania Flower Growers Bulletin*. Pennsylvania, v. 316, p. 9-10, 1979.

HUETT, O. O. Fertilizer use efficiency by containerized nursery plants: 2. nutrient leaching. *Australian Journal Agriculture Research*. Melbourne, v. 48, p. 251-258, 1997.

Luz, A. B. D. (1994). Zeólitas: propriedades e usos industriais.

Oliveira, J. A. D., Stafanato, J. B., Goulart, R. D. S., Zonta, E., Lima, E., Mazur, N., ... & Costa, F. G. M. (2014). Volatilização de amônia proveniente de ureia compactada com enxofre e bentonita, em ambiente controlado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 38(5), 1558-1564.

QUINTELA, P. H. L. Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió. Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.

RODRIGUES, S., SANTOS, P.S. Zeólitas e seus usos industriais. [São Paulo]: EPUSP, 1984. Tese (Doutorado).

silva, A.; Ferreira, H. 3. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, América do Sul, 3 6 09 2008.

WASEM, A. Remoção de Nitrogênio Amoniacal de efluentes utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado em Avaliação

de impactos ambientais em mineração) - Centro Universitário La Salle. Canoas.
Orientadora: Ana Cristina Borba da Cunha.