

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA FANFA DA SILVA

**COMPARAÇÃO ENTRE AS ZEÓLITAS SINTÉTICAS A, X E Y COMO
ADSORVENTES DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

Projeto tecnológico

Porto Alegre

2023

DANIELA FANFA DA SILVA

**COMPARAÇÃO ENTRE AS ZEÓLITAS SINTÉTICAS A, X E Y COMO
ADSORVENTES DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

Projeto tecnológico

Projeto tecnológico como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Santos Varela

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke

Porto Alegre

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Daniela Fanfa da

Comparação entre as zeólitas sintéticas A, X e Y como adsorventes de nitrogênio amoniacal em efluentes industriais / Daniela Fanfa da Silva. -- 2023.

46 f.

Orientador: Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

Coorientador: Anderson Joel Schwanke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. remoção. 2. poluente. 3. nitrogênio amoniacal. 4. zeólitas. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos, orient. II. Schwanke, Anderson Joel, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniela Fanfa da Silva

COMPARAÇÃO ENTRE AS ZEÓLITAS SINTÉTICAS A, X E Y COMO ADSORVENTES DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Projeto tecnológico

Projeto tecnológico como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Santos Varela

Co-orientador: Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke

Aprovada em: Porto Alegre, 06 de Setembro de 2023

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Santos Varela

Orientadora

Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke

Co-orientador

Prof^a. Dr^a. Jessie Sobieski da Costa

Membro da banca - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ma. Andrea Cássia de Melo Machado

Membro da banca - Chefe da Divisão de Laboratórios - DILAB

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler

RESUMO

As indústrias estão diante de uma política ambiental cada vez mais exigente, que estabelece padrões cada vez mais rígidos do controle de emissão dos efluentes líquidos industriais. Essas ações têm o objetivo de preservar a qualidade ambiental, o que se torna um assunto de interesse público e global. O não atendimento desses parâmetros ambientais ainda é uma realidade presenciada pelos órgãos de fiscalizações ambientais. Neste trabalho, é abordada uma metodologia experimental, em escala laboratorial, para a síntese e aplicação das zeólitas sintéticas A, X e Y na remoção do nitrogênio amoniacal nos efluentes. A amônia é um dos parâmetros de verificação de licenciamento e fiscalização, passível de contaminação nos despejos industriais. A metodologia do trabalho constou de experimentos de troca iônica, em que se avaliou a concentração de amônia ao longo do tempo e com diferentes quantidades de zeólita em um reator em batelada, mantendo agitação constante. Observou-se que, ao prolongar o tempo de adsorção para 2 h, não houve melhora significativa na eficácia de remoção de amônia, sugerindo o alcance do equilíbrio. A eficiência de remoção variou com a quantidade de zeólita, atingindo valores máximos de 17,3% para zeólita A, 17,3% para zeólita X e 17,8% para zeólita Y. No entanto, excesso de material não resultou em ganhos adicionais de eficiência, possivelmente devido à dificuldade de difusão.

Palavras-chave: remoção; poluente; nitrogênio amoniacal; zeólitas.

ABSTRACT

Industries are facing an increasingly demanding environmental policy, which establishes increasingly strict emission control standards for industrial liquid effluents, with the aim of preserving environmental quality, which becomes a matter of public and global interest. Failure to meet these environmental parameters is still a reality witnessed by environmental inspection bodies. In this work, an experimental methodology is discussed, on a laboratory scale, for the description and application of synthetic zeolites A, X and Y in the removal of ammoniacal nitrogen in effluents. Ammonia is one of the licensing and inspection verification parameters, susceptible to contamination in industrial waste. The work methodology consisted of ion exchange experiments, in which the ammonia concentration was evaluated over time and with different amounts of zeolite in a batch reactor, keeping constant agitation. It was observed that, by extending the adsorption time to 2 h, there was no significant improvement in the effectiveness of ammonia removal, suggesting the achievement of equilibrium. The removal efficiency varied with the amount of zeolite, reaching maximum values of 17.3% for zeolite A, 17.3% for zeolite X and 17.8% for zeolite Y. However, excess material did not result in additional gains of efficiency, possibly due to diffusion difficulties.

Keywords: removal; pollutant; ammonia nitrogen; zeolite.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVO DO PROJETO	8
3 ESTADO DA ARTE	8
3.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA	8
3.2 LICENCIAMENTO AMBIENTAL NO RIO GRANDE DO SUL	10
3.3 A FEPAM E A PROTEÇÃO AMBIENTAL NO RS	11
3.3.1 Análises realizadas pela FEPAM	11
3.4 DESPEJOS INDUSTRIAIS	13
3.5 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS	16
3.5.1 Origem do termo “zeólita” e breve contextualização histórica	16
3.5.2 Zeólita A	17
3.5.3 Zeólita X	17
3.5.4 Zeólita Y	18
3.5.5 Estrutura e propriedades das zeólitas	18
3.6 POTENCIAL DAS ZEÓLITAS NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL	20
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA A	21
4.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA X	23
4.3 SÍNTESE DA ZEÓLITA Y	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	25
4.4.1 Difração de raios X	25
4.4.2 Espectrometria de absorção atômica	29
4.4.3 Fisissorção de N₂	31
4.5 EXPERIMENTOS DE TROCA IÔNICA	33
4.5.1 Procedimento experimental de adsorção	34
4.5.2 Determinação da amônia em solução	37
4.6 DISPOSIÇÃO DAS ZEÓLITAS COMO FERTILIZANTE DE AÇÃO LENTA	40
5. CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio amoniacal ou íon amônio é formado pelo processo de decomposição de matéria orgânica. É uma substância não persistente e não cumulativa que não provoca danos fisiológicos a humanos ou animais. Entretanto, em grandes quantidades pode apresentar toxicidade e causar sufocamento de peixes, devido à eutrofização de ambientes aquáticos superficiais. As substâncias nitrogenadas orgânicas sofrem decomposição até o íon nitrato, passando pelo íon amônio; por este motivo, a presença deste indica uma poluição mais recente.

Com base na Resolução CONAMA 357/2005, a resolução estadual CONSEMA nº 355 de 2017 dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lançam seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. A concentração máxima permitida para o lançamento de nitrogênio nos efluentes, é de 20 mg L^{-1} , independente do porte da empresa, sua vazão de lançamento ou o local onde está instalada.

Diversas indústrias produzem efluentes com nitrogênio amoniacal. Os efluentes da indústria de couro e os frigoríficos, por exemplo, possuem como característica um alto teor de nitrogênio amoniacal que, muitas vezes, não é removido apenas pelo tratamento convencional dessas emissões líquidas.

O trabalho foi motivado pelo meu local de trabalho (FEPAM) que me permitiu perceber a importância de um estudo visando ao desenvolvimento futuro de um processo que possa mitigar esse problema ambiental.

Uma das maneiras eficientes de remover materiais contaminantes de águas é o emprego de zeólitas, inclusive essa técnica vem em crescente desenvolvimento. Esses materiais possuem uma grande seletividade e uma operação muito simples e fácil de ser adaptada aos processos industriais de tratamento. As zeólitas têm sido largamente estudadas pela alta capacidade de remover poluentes contendo nitrogênio, pela sua estrutura de poros e boa estabilidade química.

Diante disto, este trabalho tem por finalidade a síntese, caracterização e emprego das zeólitas A, X e Y como adsorvente do nitrogênio amoniacal em

efluentes líquidos, de forma a adequar as emissões industriais ao parâmetro exigido pela política ambiental, nos casos em que isso não é possível com o tratamento convencional. Depois de uma avaliação das suas propriedades de troca iônica e de regeneração, também será avaliada, por revisão bibliográfica, a posterior disposição final da zeólita como um fertilizante de ação lenta de nitrogênio, gerando uma redução do seu consumo.

2 OBJETIVO DO PROJETO

O objetivo geral do projeto é sintetizar zeólitas tipo A, X e Y e avaliar o potencial de troca iônica na remoção do nitrogênio amoniacal em despejos industriais, que apresentam concentrações desse parâmetro fora dos níveis exigidos pelos órgãos ambientais, como uma alternativa de assegurar despejos seguros ao meio ambiente.

Por meio de análises ambientais no órgão de fiscalização do estado, foram identificadas amostras de efluentes líquidos que apresentavam resultados de nitrogênio amoniacal fora dos parâmetros exigidos pela legislação ambiental, e foi proposto um projeto tecnológico que adequasse esses despejos a um nível ambientalmente seguro. Diante da alta capacidade de troca catiônica das zeólitas e sua estrutura de poros, pretende-se realizar a síntese das zeólitas A, X e Y e estudar suas características, propriedades e eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal destes efluentes. Os experimentos de síntese e troca iônica serão realizados em escala laboratorial e será avaliada inicialmente a eficiência de remoção da amônia em soluções sintéticas de amônia.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA

A legislação ambiental brasileira é considerada uma das mais bem elaboradas e completas do mundo, graças às leis, aos decretos, às resoluções e aos demais regulamentos que tratam do assunto. Existe um apanhado bastante completo de leis e outras normas que definem as obrigações, responsabilidades e atribuições tanto dos empregadores e empregados quanto do poder público, nas várias esferas: federal, estadual e municipal. Por meio de leis, decretos, resoluções,

normas técnicas ou políticas ambientais, de caráter público ou privado, todo este corpo jurídico e normativo tem como finalidade a proteção de florestas e outros componentes da flora, das espécies animais e de nossas reservas naturais; na prevenção à poluição do solo, do ar e das águas subterrâneas e superficiais; na implantação de programas de conscientização e educação ambiental; na orientação às empresas, à sociedade civil e aos entes federados da união; no cumprimento de acordos e protocolos internacionais e na aplicação de punição aos infratores.¹

Em 31 de agosto de 1981, foi aprovada a lei nº 6938, que dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. Com ela foi criado o sistema nacional do meio ambiente (SISNAMA), hoje, com alterações pelos decretos nº 99274/1990 e nº 3402/2001, que tem por objetivo estabelecer um conjunto articulado e descentralizado de ações para a gestão ambiental. Como órgão consultivo e deliberativo do SISNAMA e instituído pela mesma lei, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem por função instituir resoluções, normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente com vistas ao uso racional dos recursos ambientais.² O CONAMA é presidido pelo ministro do meio ambiente e um órgão colegiado representativo de cinco setores, a saber: órgãos federais, estaduais, municipais, setor empresarial e sociedade civil.³

O Ministério do Meio Ambiente (MMA) tem como missão promover a adoção das políticas e princípios para o conhecimento, a preservação e a recuperação do meio ambiente. Além disso, visa ao uso sustentável dos recursos naturais e a inserção do desenvolvimento sustentável na criação e implementação de políticas públicas em todas as instâncias do governo, por meio do planejamento, coordenação, controle e supervisão das implementações da política nacional e diretrizes governamentais para o meio ambiente. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis é criado em 1988, como uma autarquia do MMA, com autonomia administrativa e financeira que tem como missão proteger a natureza, garantir a qualidade ambiental e a sustentabilidade, no que se refere ao uso dos recursos naturais. Tendo personalidade jurídica própria, executa o

controle e fiscalização ambiental nos âmbitos nacional e regional por meio de ações de gestão concretas. Nos âmbitos estadual e municipal também existem os órgãos ambientais fiscalizadores, responsáveis por controlar as atividades que podem ocasionar danos à natureza. A essas entidades seccionais e locais cabe a missão de fiscalização, estímulo ao crescimento da consciência ambiental, licenciamento de obras que possam causar impactos e criação de leis e normas complementares, podendo ser mais restritivas que as leis federais, desde que sejam devidamente fundamentadas ou motivadas por interesse do público local.¹ A figura 1 mostra a hierarquia dos órgãos ambientais no Brasil.

Figura 1: Hierarquia dos órgãos ambientais no Brasil



Fonte: autoria própria

3.2 LICENCIAMENTO NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

O licenciamento é um dos instrumentos de gestão ambiental estabelecido pela Lei da Política Nacional do Meio Ambiente, a Resolução nº 237 de 1997, que definiu as competências da União, estados e municípios e determinou que o licenciamento deve ser feito em um único nível de competência. A licença ambiental é um documento com prazo de validade, em que o órgão ambiental estabelece regras, condições, restrições e medidas de controle ambiental a serem seguidas pelo empreendimento. Dentre as principais características avaliadas no processo de licenciamento estão: o potencial de geração de líquido poluentes, resíduos sólidos, emissões atmosféricas, ruídos e riscos de explosões e incêndios.³

No Rio Grande do Sul, o órgão responsável pelo licenciamento de empreendimentos que possam alterar a qualidade ambiental, no âmbito estadual é

a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM). Desde 1999, a Fepam é vinculada à Secretaria do Meio Ambiente (SEMA), instituída pela lei 9.077/1990. O Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) atua como órgão deliberativo e normativo responsável pela aprovação e acompanhamento da política estadual do meio ambiente, bem como dos demais planos afetos à área.⁴

3.3 A FEPAM E A PROTEÇÃO AMBIENTAL NO RS

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM) atua como órgão técnico do Sistema Estadual de Proteção Ambiental, fiscalizando, licenciando, desenvolvendo estudos e pesquisas e executando programas e projetos, com vistas a assegurar a proteção e preservação do meio ambiente no Estado no Rio Grande do Sul. A Divisão de Laboratórios conta com os Serviços de Amostragem (SAMOST), de Análises Químicas (SEAQ) e de Análises Biológicas (SEAB), localizados no bairro Partenon em Porto Alegre. A missão da divisão de laboratórios é prover resultados de ensaios de laboratório de amostras ambientais, estudos e informações que qualifiquem o monitoramento da qualidade ambiental e fiscalizar as atividades potencialmente poluidoras e demais instrumentos previstos na Política Estadual do Meio Ambiente do RS.

Os mais de 40 parâmetros que compõem o escopo das análises de campo e de bancadas realizadas pelos Serviços de Amostragem (SAMOST), de Análises Químicas (SEAQ) e de Análise Biológicas (SEAB), estão de acordo com normas técnicas reconhecidas nacional e internacionalmente, com limites de detecção que permitam avaliar o atendimento à legislação ambiental.

3.3.1 Análises realizadas pela FEPAM

Os parâmetros químicos constam na relação a seguir, enquanto os biológicos e de campo são relacionados em sequência.

Parâmetros Químicos:

- Alcalinidade
- Cloretos

- Cromo hexavalente
- DBO (demanda bioquímica de oxigênio)
- DQO (demanda química de oxigênio)
- Dureza
- Fósforo Orto
- Fósforo Total
- Metais
- Nitrogênio Orgânico
- Nitrogênio Amoniacal
- Nitrogênio Total

- Nitrito
- Nitrato
- Sólidos Totais
- Sólidos Dissolvidos Totais
- Sólidos Suspensos Totais
- Sólidos Sedimentáveis

Parâmetros Biológicos

- Cianobactérias
- Clorofila A
- Coliformes Termotolerantes
- Coliformes Fecais
- Daphnia Agudo
- Escherichia Coli
- Fitoplâncton

Parâmetros de Campo

- Condutividade
- Espumas
- Materiais Flutuantes
- Oxigênio Dissolvido
- ORP
- pH
- Profundidade da coleta
- Profundidade Total
- Salinidade
- Temperatura do ar
- Temperatura da água
- Temperatura de chegada da amostra
- Transparência
- Turbidez
- Vazão
- Vazão de Recurso Hídrico

As amostragens e análises químicas e biológicas de matrizes de águas

naturais e efluentes líquidos de empreendimentos potencialmente poluidores atendem às demandas oriundas da fiscalização, do licenciamento, de emergências ambientais, de programas, projetos e pesquisas ambientais. No contexto de matrizes naturais podemos citar a rede de monitoramento da qualidade das bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul, que abrange atualmente 221 estações de amostragem que são coletadas com frequência trimestral pelas equipes do Serviço de Amostragem e Gerências Regionais da FEPAM, e analisadas nos laboratórios da instituição. Os resultados desse monitoramento compõem um panorama nacional que reúne dados de todo o território brasileiro com o objetivo de possibilitar o planejamento de ações de melhoria da qualidade ambiental.⁵

3.4 DESPEJOS INDUSTRIAIS

O despejo de efluentes contaminados com amônio é uma questão ambiental séria que pode ter impactos significativos nos ecossistemas aquáticos e terrestres. O amônio (NH_4^+) é uma forma de nitrogênio altamente solúvel em água e é comumente encontrado em resíduos industriais, esgoto doméstico, agricultura e outras atividades humanas. Quando esses efluentes contaminados são descartados de forma inadequada no meio ambiente, podem causar uma série de problemas, como eutrofização (um enriquecimento excessivo de nutrientes, levando ao crescimento descontrolado de algas e plantas aquáticas, que por sua vez pode esgotar o oxigênio dissolvido na água). Outro possível problema causado pelo excesso de amônio nas águas é a toxicidade para organismos aquáticos, porque o amônio em pH mais elevado pode ser convertido em amônia (NH_3), sendo essa de elevada toxicidade para muitas espécies aquáticas. Além do que a presença excessiva de amônio pode levar a mudanças na composição das comunidades de organismos aquáticos, favorecendo espécies que são mais tolerantes a condições de alto nitrogênio. Isso pode alterar todo o equilíbrio do ecossistema e diminuir a biodiversidade.

Para evitar ou mitigar os impactos do despejo de efluentes contaminados com amônio, é fundamental adotar práticas de tratamento adequadas antes do descarte. Isso pode incluir processos físicos, químicos e biológicos para remover ou reduzir a concentração de amônio nos efluentes antes de serem liberados no

ambiente. Além disso, a regulamentação governamental, a implementação de tecnologias de tratamento avançadas e a conscientização pública sobre os riscos associados ao descarte inadequado de efluentes são medidas cruciais para enfrentar esse problema ambiental.

Figura 2: Poluição no Rio dos Sinos causa morte de peixes



Fonte: Jornal NH, outubro de 2006

Apesar de hoje em dia haver uma preocupação ambiental, e de interesse global, visando à diminuição de descargas de poluentes, ainda ocorre o não cumprimento da política ambiental. A fiscalização esporadicamente detecta despejos fora dos padrões discutidos anteriormente. A Tabela 1, com dados de 2023, por exemplo, mostra as características de efluentes característicos de curtumes com a concentração de nitrogênio amoniacal elevada, em relação ao padrão de fiscalização. Os curtumes possuem uma importância significativa na economia do país alcançando a marca de R\$10,9 bilhões em produção no ano de 2022, com 76 unidades produtivas de couro no Estado do Rio Grande do Sul, segundo o relatório setorial do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil.⁶

Neste contexto pretende-se buscar novos adsorventes para remover o amônio, estudando as zeólitas sintéticas, suas características, propriedades e capacidade de troca iônica. Essa alternativa é de baixo custo e relativamente fácil para adequar essas emissões irregulares.

Tabela 1: Características de efluentes como nitrogênio amoniacal acima do padrão ambiental

Parâmetro	Efluente característico de Curtume 1	Efluente Característico de Curtume 2
Temperatura da água (°C)	25,6	31,9
pH	6,92	6,99
Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)	12	281
Demanda química de oxigênio (mg/L)	357	796
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	21,4	53,8
Oxigênio dissolvido	3,07	0,3
Turbidez (UT)	146	167
Salinidade	2,51	2.65
Temperatura do ar (°C)	25,4	31,1

Fonte: Dados de amostras de efluentes líquidos FEPAM (2023)

3.5 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

3.5.1 Origem do termo “zeólitas” e breve contextualização histórica:

A origem do termo zeólitas remete ao século XVIII, em que foi constatado que determinados minerais quando submetidos a elevadas temperaturas pareciam fundir e ferver com abundante liberação de calor. Devido a esta constatação, foram designados como zeólitas pela composição das palavras gregas “zein” (ferver) e “lithos” (pedra). Somente na segunda metade do século XIX começaram a surgir trabalhos sobre as suas propriedades adsorptivas e de troca iônica.⁷

Em 1958, Eichorn verificou que as zeólitas naturais, como a chabazita e natrolita possuíam a capacidade de permutar cátions sódio e cálcio de soluções diluídas. Weigel e Steinhoff, em 1925, notaram que a chabazita adsorvia vapor de água e álcool etílico, mas não a acetona e o benzeno; dessa observação, veio a designação das zeólitas por peneiras moleculares, atribuída a McBain, em 1932.⁷

No entanto, o uso de zeólitas naturais era limitado devido a impurezas e inconsistências estruturais. Esse período marcou um estágio intermediário na evolução do entendimento e aplicação das zeólitas, preparando o terreno para avanços subsequentes na síntese controlada e uso industrial desses materiais. Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita por meio do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio. Em 1954 as zeólitas sintéticas passaram a ser utilizadas em larga escala como adsorventes e peneiras moleculares em processos industriais de separação e purificação de gases. Na década de 60, elas foram usadas como permutadores iônicos na recuperação e concentração de estrôncio e cério radioativos, em águas residuais alcalinas contaminadas.⁷

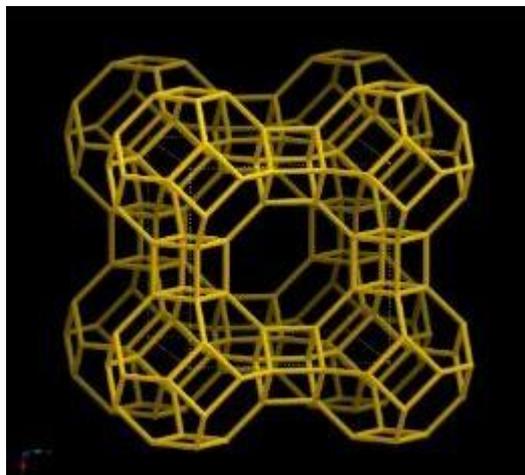
Em 1948 iniciou-se a síntese das zeólitas A, X e Y, que se distinguem principalmente pela estrutura de suas cavidades e canais, tamanho dos poros, composição química e aplicações específicas. Essas diferenças permitem que sejam usadas em uma variedade de processos de catálise, adsorção, troca iônica e separação seletiva. Atualmente, são conhecidas mais de 50 zeólitas de origem

natural, e existem 255 tipos de estruturas zeolíticas diferentes relatadas até o momento, de acordo com a IZA (*International Zeolite Association*).⁸

3.5.2 Zeólita A

A zeólita A possui relação Si/Al molar igual a 1, apresentando um arranjo cúbico, com um diâmetro de poro de 4,21 Å, relativamente pequeno, adequados para a adsorção de moléculas de tamanho reduzido. Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura da Zeólita A



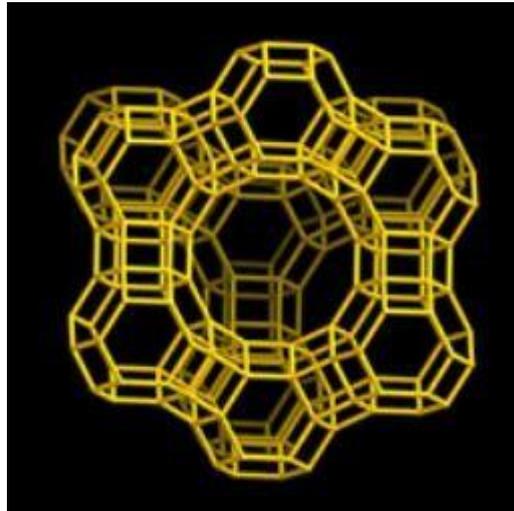
Fonte: IZA - Database of Zeolites Structures

A zeólita A é comumente empregada na composição de detergentes para o abrandamento de águas, pois tem a capacidade de trocar íons de cálcio e magnésio na água dura, prevenindo a formação de incrustações de sabão. Também é utilizada para remoção de umidade de gases e líquidos.

3.5.3 Zeólita X

A zeólita X possui uma relação de Si/Al igual a 1 e uma estrutura cúbica com diâmetro de poros de 7,35 Å. A Figura 4 mostra sua estrutura. A zeólita X possui uma estrutura mais complexa em comparação com a zeólita A, com cavidades elipsoidais interconectadas por canais reticulares, além de possuir poros maiores do que a zeólita A.

Figura 4: Estrutura da Zeólita X



Fonte: IZA - Database of Zeolites Structures

A zeólita X é usada principalmente em processos de separação e purificação. É utilizada na adsorção de moléculas orgânicas maiores, como compostos orgânicos de tamanho considerável e na remoção de compostos indesejados da água e também como suporte em liberação de fármacos devido a sua capacidade de reter e liberar substâncias de forma controlada.

3.5.4 Zeólita Y

A zeólita Y também possui uma estrutura cúbica, com diâmetros de poro de 7,35 Å, porém sua relação Si/Al é em torno de 2. Sua estrutura é idêntica à estrutura da zeólita X, porém com uma quantidade menor de alumínio na rede cristalina.

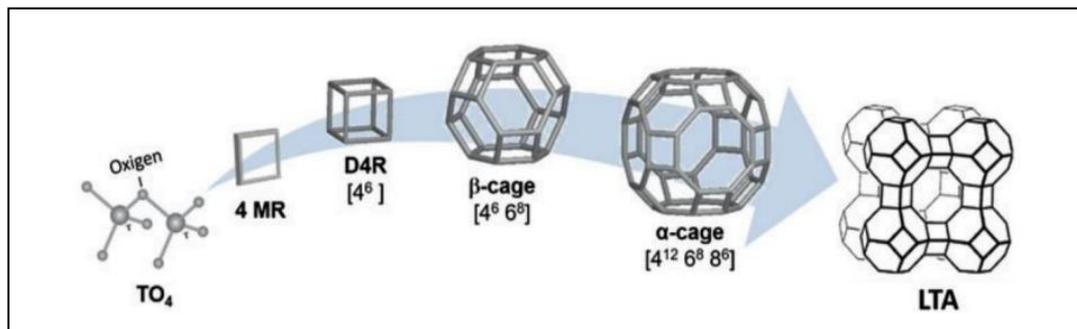
A zeólita Y é amplamente usada na indústria de petróleo e gás para craqueamento catalítico, em que atua como catalisador para a conversão de hidrocarbonetos em produtos de maior valor. Também é utilizada em processos de purificação e remoção de enxofre de hidrocarbonetos.

3.5.5 Estrutura e propriedades das zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, cuja estrutura apresenta uma porosidade regular com diâmetros de poros, conforme o tipo de estrutura. Os elementos estruturais de base são tetraedros de $[AlO_4^-]$ e $[SiO_4]$, ou chamados de

unidades primárias de construção. A união destas unidades resulta em unidades secundárias de construção, resultando em cavidades e canais, como demonstrada na Figura 5. Os canais e cavidades desses materiais são capazes de separar moléculas de acordo com seus diferentes tamanhos, apresentando seletividade de forma (peneiramento molecular), capacidade atrativa de adsorção, troca iônica e propriedades catalíticas aplicadas em remediação ambiental e eficiência energética. É possível visualizar na Figura 6, as unidades tetraédricas, formando unidades secundárias de construção, que se arranjam em cavidades para a formação da zeólita de estrutura LTA (zeólita A).

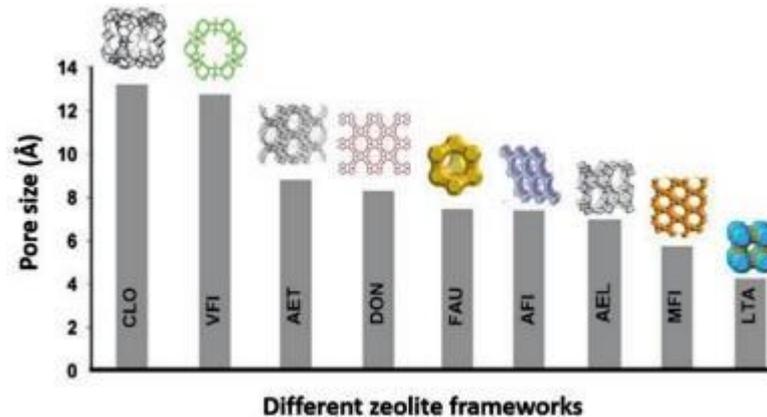
Figura 6: Formação da zeólita A



Fonte: Schwanke (2017)

Os tetraedros de silício levam a uma estrutura neutra, enquanto a substituição de um átomo de silício por um átomo de alumínio gera um desequilíbrio de cargas, que é compensado por cátions como Na^+ , Ca^{2+} e K^+ por exemplo. O tamanho dos poros é o que limita a entrada de íons ou moléculas nos vazios intra cristalinos dos canais e cavidades. Portanto, moléculas maiores que os canais e cavidades da zeólita não podem se difundir na mesma. O tamanho da abertura dos poros depende da quantidade de unidades TO_4 em ponte, também chamadas de MR (*membered rings*), nas quais as moléculas ou íons têm acesso ao interior da zeólita. Estes podem ter os poros extragrandes (>12 MR), grandes (12 MR), médios (10 MR) e pequenos (8 MR), que formam a abertura do poro. A Figura 7 mostra alguns tipos de estruturas zeolíticas e seus tamanhos de poros.⁹

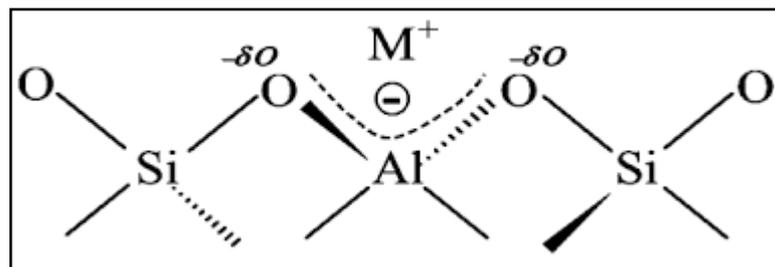
Figura 7: Diferentes estruturas de zeólita e tamanhos de poro.



Fonte: Schwanke (2017)

A superfície ácida de uma zeólita é uma das propriedades mais importantes com relação ao seu emprego. A quantidade desses sítios está diretamente relacionada com a razão Si/Al: quanto menor esta relação, maior a quantidade de alumínio na rede e de cátions de compensação; como consequência, maior número de sítios ácidos. A figura 8 mostra um arranjo onde o átomo de alumínio gera um desequilíbrio negativo na estrutura, que é compensado pelo cátion amônio. Em contrapartida, um aumento demasiado no teor de alumínio na rede acarretará na geração de sítios fracos.¹⁰

Figura 8: Compensação de cargas de uma zeólita



Fonte: Vicente (2015)

3.6 POTENCIAL DAS ZEÓLITAS NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

Aqui são descritos alguns motivos pelos quais as zeólitas podem ser eficazes na remoção do nitrogênio amoniacal:

Troca iônica: As zeólitas possuem a capacidade de realizar a troca de íons presentes em soluções aquosas, graças à sua estrutura porosa e à presença

de cátions intercambiáveis em suas cavidades. Elas podem substituir íons amônio (NH_4^+) nos efluentes por íons como o sódio, por exemplo. Dessa forma, ocorre a redução da concentração de amônia na água, tornando-a mais segura para o ambiente.

Especificidade: As zeólitas exibem uma especificidade natural para íons, o que as torna efetivas na seletiva remoção dos íons amônio mesmo na presença de outros tipos de íons. Isso se torna crucial quando se trata do tratamento de efluentes que contêm uma variedade de íons dissolvidos.

Regeneração: Após ficarem saturadas com íons amônio, é possível regenerar as zeólitas para serem reutilizadas. Esse processo é conduzido por meio de lavagem ou eluição com soluções de sal, deslocando os íons amônio que foram adsorvidos, permitindo, assim, que a zeólita seja empregada novamente.

Versatilidade: As zeólitas podem ser adaptadas ou funcionalizadas para aprimorar sua capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal. Alterações na composição ou na estrutura das zeólitas têm o potencial de aumentar a sua eficiência no processo de remoção.

Ampla Utilização: As zeólitas encontram aplicações em variados sistemas, como tratamento de água potável, efluentes industriais, sistemas de aquicultura, entre outros, onde se faz necessária a remoção de nitrogênio amoniacal.

É relevante notar que, embora as zeólitas demonstrem eficácia na remoção do nitrogênio amoniacal, a sua eficiência pode depender de diversos fatores, incluindo o tipo de zeólita, o pH da água, a concentração inicial de amônia e as condições operacionais. Ademais, o processo de regeneração das zeólitas também demanda considerações, como o uso adequado de produtos químicos para a eluição e a gestão dos resíduos gerados durante essa etapa.

Em síntese, as zeólitas representam uma abordagem promissora e efetiva para a eliminação de nitrogênio amoniacal em diversas aplicações, contribuindo para a redução da poluição da água e a preservação do meio ambiente.

Magalhães et al., em 2022, por exemplo, avaliou três zeólitas naturais de diferentes países na remoção de amônia: Cubana (*Clinoptilolita*), Chilena (*Clinoptilolita*), Nacional (*Estilbita*) e uma amostra de *Bentonita* comercial. Os valores de adsorção das zeólitas correspondem diretamente aos valores de área superficial específica e volume médio dos poros, sendo esses valores

diretamente proporcionais ao potencial de adsorção do material. O material com maior potencial adsorptivo 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.¹¹

Após a completa saturação, os materiais adsorventes podem ser submetidos a processos de regeneração utilizando soluções ácidas ou básicas. Porém esses métodos não podem ser utilizados indefinidamente, por conta da degradação estrutural. Por isso, vêm sendo estudadas diversas alternativas de utilização dos materiais saturados como matéria prima. O potencial de troca apresentado pelos substratos, pode ser aproveitado em diversos processos, sendo recuperado e empregado na agricultura, como na produção de fertilizantes de liberação lenta.¹²

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA A

A síntese da Zeólita A foi realizada conforme a metodologia utilizada por Monteiro, W, et al, 2020, dividindo-se 64,0 mL de uma solução 0,234 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio em dois béqueres, “A” e “B”. No béquer “A”, foi adicionado 6,60 g de aluminato de sódio da marca Sigma-Aldrich e mantido sob agitação até à completa dissolução. No béquer “B”, foram adicionados 3,56 g de sílica precipitada, amorfa em pó, produzida por Oryzasil Sílicas Naturais LTDA e 4,68 g de hidróxido de sódio p.a. da marca Fluka Analytical, que foram agitados por 15 min. A solução do béquer “A” foi transferida para o béquer “B” e a solução resultante agitada por mais 15 min. O gel formado apresentou um aspecto esbranquiçado e denso e foi dividido em quatro partes, e cada uma das partes foi adicionada a um recipiente de teflon (mostrado pela figura 9), selado que foi mantido na estufa a 100 °C, por 1 h, 2 h 3 h e 4 h, a fim de avaliar a cinética da formação da zeólita. Após o tempo de síntese a autoclave em teflon foi resfriada e o material que apresentava pH 13,0 foi filtrado com água destilada até o pH 7,0. Após a filtração o material foi levado à estufa por 24 horas para secagem na temperatura de 90 °C.¹³

Figura 9: Reatores em teflon utilizados na síntese da zeólita



Fonte: Autorial própria

4.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA X

A síntese foi realizada de acordo com a literatura.¹⁴ Foi realizada inicialmente a preparação das soluções “A” e “B”. A solução “A” foi preparada adicionando-se 6,0 g de sílica (amorfa e em pó, da marca Oryzasil), 4,8 g de hidróxido de sódio p.a (Fluka Analytics) e 12 mL de água deionizada em um béquer plástico de 250 mL. Essa mistura foi agitada até os sólidos serem completamente dissolvidos. A solução “B” foi preparada simultaneamente pela adição de 13,8 g de isopropóxido de alumínio (Sigma Aldrich) , 4,8 g de hidróxido de sódio p.a e 18 mL de água deionizada em béquer plástico de 250 mL. A mistura foi agitada com aquecimento suave (em 60 °C) em um banho-maria até à dissolução dos sólidos (cerca de 10 min) e formação de um gel claro com uma camada transparente sobrenadante. Assim que as soluções alcançaram a temperatura ambiente, a solução de aluminato foi adicionada à solução de silicato, formando um gel espesso que foi mantido em agitação, nesse momento também foram adicionados 54 mL de água deionizada ao gel. O gel formou rapidamente uma suspensão de sólidos brancos, que foram sendo dissolvidos sob agitação. Esta mistura foi rapidamente dividida em quatro frascos de teflon com tampas de rosca, selados e aquecidos a 90 °C, durante 1h, 2h, 3h e 4h, para

avaliar a cinética de cristalização do material. Após o resfriamento dos recipientes, procedeu-se a filtração da zeólita até o pH 7,0 (Figura 10) e posteriormente foi levado à estufa para secagem por 24 horas à 90 °C]. Posteriormente, foi realizada a síntese nas mesmas condições, mas avaliando as cinéticas de cristalização em tempos de 8, 10 e 24 horas.

Figura 10: Filtração da Zeólita



Fonte: Autoria própria

4.3 SÍNTESE DA ZEÓLITA Y

A síntese foi realizada preparando-se duas soluções separadamente. Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 15 mL de água destilada e 1,58 g de hidróxido de sódio p.a da marca Fluka Analytics. A solução foi mantida sob agitação com um bastão de vidro até a completa dissolução. Esta solução foi chamada de solução "A". Em outro béquer foram adicionados 15 mL de água, 1,58 g de hidróxido de sódio e a solução também foi mantida sob agitação até à dissolução, esta solução foi chamada de solução "B". 1,44 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos na solução "A", e 2,11 g de sílica (amorfa e em pó, da marca Oryzasil) dissolvidos na solução "B". Após 10 min de agitação das soluções separadamente, a solução "B" foi vertida na solução "A" e o sistema foi mantido em agitação até se tornar homogêneo. O gel formado foi transferido para uma autoclave e mantido em estufa por 90 °C por 24 horas, depois foi

realizada filtração até o pH 7,0 e posteriormente seco em estufa por 24 horas a 90 °C. Foi realizada a síntese de apenas uma via dessa zeólita, e não foi avaliada sua cinética de formação, devido ao tempo de síntese ser longo.¹⁵

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Após a síntese, as zeólitas A, X e Y foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, espectrometria de absorção atômica e fisissorção de nitrogênio.

4.4.1 Difração de Raios X

A técnica pode ser utilizada para caracterizar materiais zeolíticos, pois se trata de materiais cristalinos. Por meio da análise de DRX é possível identificar a estrutura do material formado consultando-se um banco de dados dos padrões de difração das zeólitas catalogadas pelo IZA - *Database of Zeolites Structures*.⁸

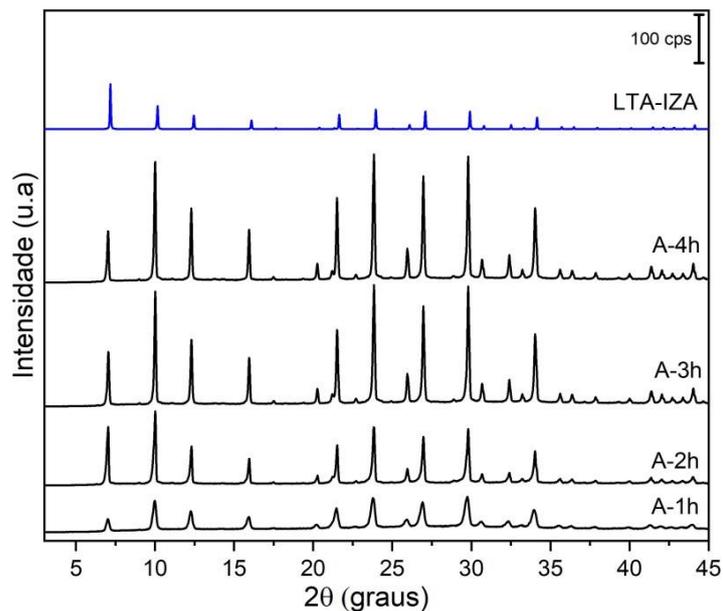
A difração de raios X (DRX) baseia-se na incidência de raios X produzidos por um cátodo metálico (geralmente cobre, molibdênio ou tungstênio). Quando aquecido por uma corrente elétrica, estes raios são emitidos e incidem sobre a amostra. Quando este feixe é difratado por um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente (θ) pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Se o material for amorfo, ou uma mistura de infinitas fases cristalinas, os efeitos da difração não serão observados de forma periódica, podendo haver interferências destrutivas das ondas difratadas. Sendo assim, a posição dos picos e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da célula unitária e do arranjo dos átomos, são características particulares da estrutura de cada cristal.¹⁶

As análises de difração foram realizadas pelo Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da UFRGS, em um equipamento Bruker modelo D2 Phaser em ângulos $2\theta = 3 - 45^\circ$, *stepsize* de 0,002 e radiação de cobre ($\text{Cu-}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$).

Na Figura 12, são observados os difratogramas da zeólita A sintetizadas em diferentes tempos. Observa-se que o aumento do tempo de síntese conduziu a um aumento da intensidade das reflexões, indicando a maior cristalinidade após 4

horas de síntese. Além disso, todas as reflexões coincidem com o padrão de referência da zeólita de topologia LTA conforme definido pela IZA, em azul, para fins de comparação, confirmando que o material sintetizado apresenta pureza de fase.

Figura 12 : Difratogramas da zeólita A em tempos de cristalização de 1, 2 e 3 e 4 horas.

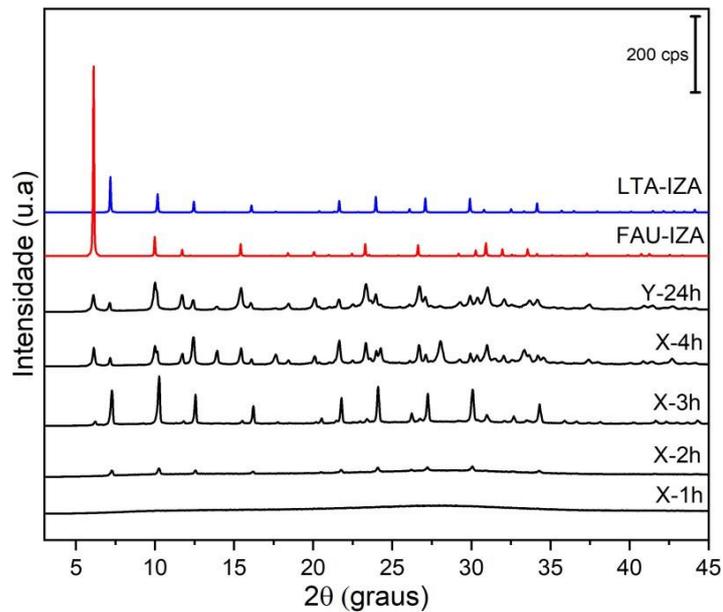


Na Figura 13, são apresentados os difratogramas da zeólita X em tempos de cristalização de 1, 2, 3 e 4 horas, e da zeólita Y sintetizada em tempo de cristalização de 24 horas. Após uma hora de síntese não foi observada a formação de material cristalino, confirmado pela ausência de reflexões no difratograma. Após a segunda hora, observou-se o surgimento de picos de baixa intensidade característicos da fase LTA. Após três horas ocorreu o surgimento de novas reflexões em $2\theta = 6^\circ$, 11° , 18° , e 23° características de zeólitas de topologia FAU. Após 4 horas de síntese (X4), as reflexões características da fase FAU se tornam mais intensas que as da fase LTA, indicando que a fase LTA é parcialmente convertida na fase FAU, mas ainda assim, existindo a coexistência das fases.

A Figura 13 também apresenta o difratograma da zeólita Y sintetizada em

tempo de cristalização de 24 horas. É observada a presença de reflexões majoritárias características da fase FAU, além de sinais de baixa intensidade relativos à fase LTA, indicando a coexistência das fases.

Figura 13: Resultado da Difração de raios X para a Zeólita X e Y sintetizada.



Visando obter a zeólita X com maior pureza de fase, foi realizada uma segunda síntese da zeólita X, avaliando o aumento do tempo de cristalização em 8, 10 e 24 horas. Os difratogramas se encontram na Figura 14. Observou-se que após 8 horas, além da coexistência das fases LTA e FAU, ocorre também a coexistência da fase SOD, devido ao surgimento das reflexões em 2 theta $13,8^\circ$ e $17,5^\circ$ (assinalada por asteriscos). Após 24 horas de síntese, as reflexões referentes à fase FAU se tornam mais pronunciadas que as reflexões típicas da fase LTA, sugerindo que o aumento do tempo de cristalização conduziu à redissolução da fase LTA. Observa-se também que a fase SOD também foi mantida após 24 h de síntese. Todas as fases apresentadas, LTA, SOD e FAU apresentam unidades sodalita similares, como apresentado na Figura 15, o que justifica a presença das fases. Tal presença de fases competidoras (SOD, LTA, GIS) em na síntese de zeólitas FAU já foi reportada na literatura [14]

Figura 14: Difratomogramas de raios X para a Zeólita X sintetizadas em tempos de 8, 10e 24 h de cristalização.

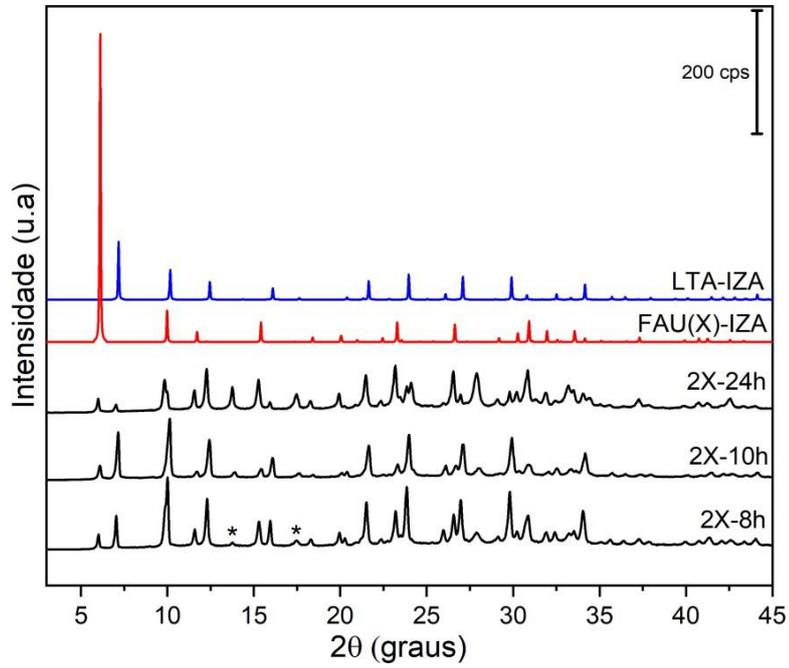
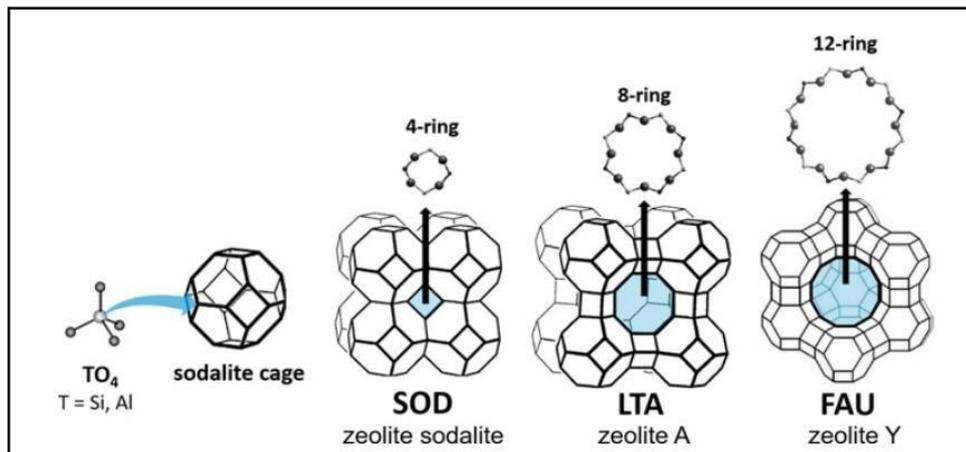


Figura 15. Esquema demonstrativo das unidades primárias (TO₄) e junção de unidades formando a caixa sodalita e as zeólitas SOD, LTA e FAU.



Fonte: Schwanke, et. Al, 2017

4.4.2 Espectrometria de absorção atômica

Por meio da espectrometria de absorção atômica foi realizada a quantificação do teor de silício, alumínio, sódio e potássio na zeólita Y sintetizada. A partir dessa quantificação, é possível obter a relação Si/Al, bem como verificar se a zeólita está na sua forma sódica.

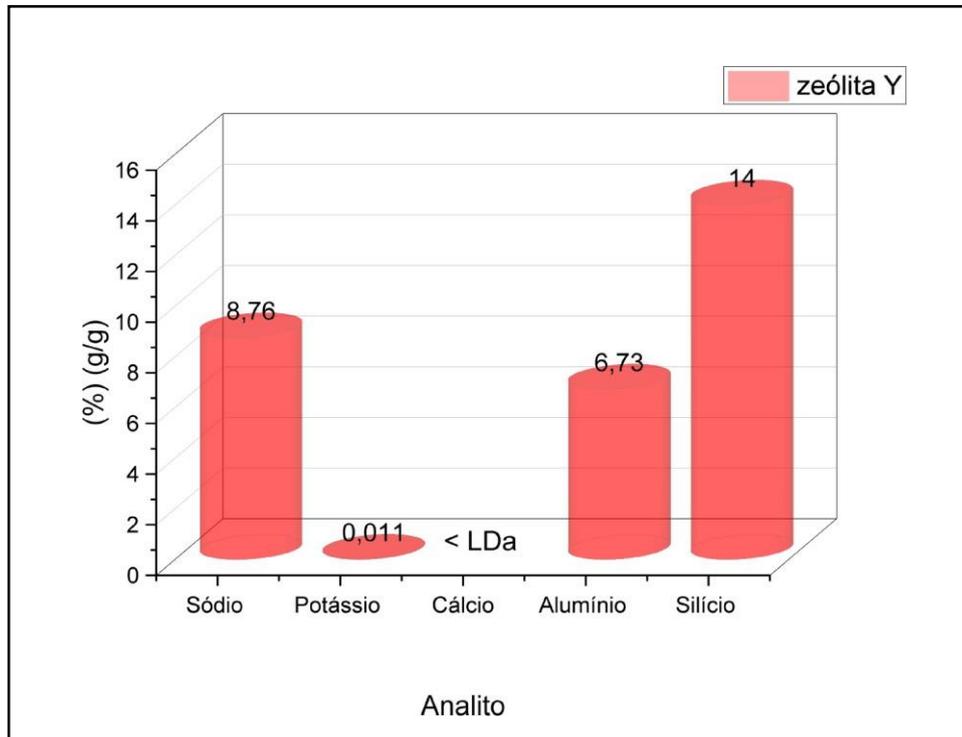
Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos, podendo detectar quantidades em partes por milhão ou bilhão.

A determinação das espécies atômicas somente é feita em meio gasoso, no qual os átomos individuais ou íons elementares se encontram separados. Então a primeira etapa dos procedimentos é a atomização (amostra é convertida em átomos ou íons em fase gasosa). Na atomização em chama, a amostra é nebulizada e carregada para o queimador em chama, onde na região central da chama as partículas são vaporizadas e convertidas em átomos gasosos, íons moleculares e espécies moleculares. Na absorção atômica uma fonte externa de radiação, de comprimento de onda adequado, incide sobre o vapor do analito, parte dessa radiação é absorvida pelos átomos do analito promovendo a eles o estado excitado. A fonte de radiação mais útil para espectrometria de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco, que consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr.¹⁷

A amostra foi analisada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry — FAAS), em equipamento Perkin-Elmer - AAnalyst 200, utilizando lâmpadas de cátodo oco (LUMINA TM Hollow Cathode Lamp — Perkin-Elmer).

Os resultados da análise química são apresentados pela figura 16, onde o potássio apresenta quantidades muito baixas e o cálcio está abaixo de 0,15 mg/L, que é o limite de detecção do método.

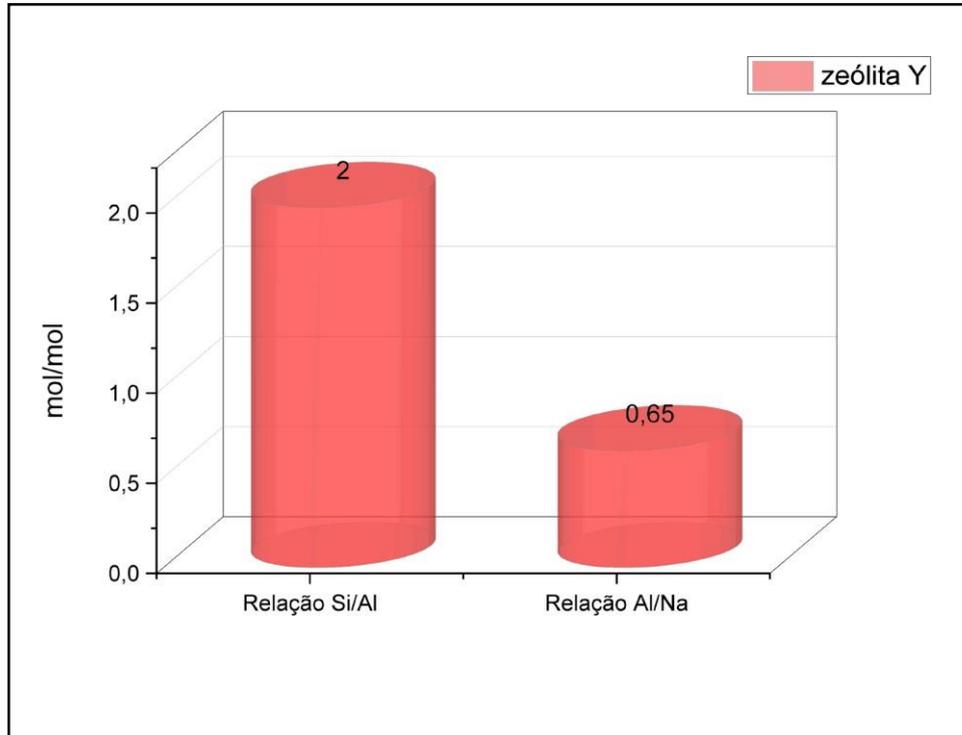
Figura 16: Resultados da análise química por FAAS na zeólita Y



A partir das quantidades detectadas de alumínio e silício é possível calcular a relação Si/Al, que é muito importante para caracterização da zeólita e está diretamente ligada com o seu potencial de troca iônica. Quanto menor a relação Si/Al, maior será a quantidade de alumínio e, conseqüentemente, a quantidade de cátions de compensação. A Figura 17 mostra a relação molar entre os elementos.

A zeólita Y apresentou a razão molar Si/Al de 2,00, ao encontro do resultado teórico, contudo a sua razão Al/Na de 0,65, mostra que a estrutura não está totalmente em sua forma sódica, isso poderia ser explicado por ter ocorrido a troca iônica com alguma impureza presente, como outros cátions (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc) presentes na água de lavagem. As razões Si/Al e Al/Na das zeólitas A e X não foram incluídas pois os resultados não foram entregues até o momento de entrega do trabalho.

Figura 17: Relação molar entre os elementos da zeólita Y

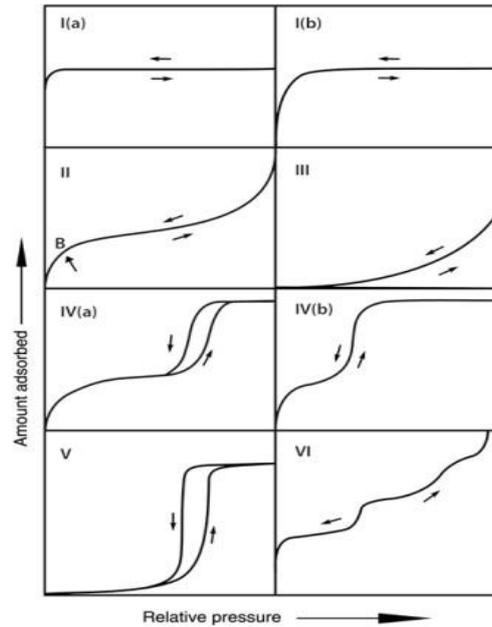


4.4.3 Fisissorção de N₂

A área superficial específica (m^2/g) é um importante parâmetro de caracterização de sólidos empregados em processos que envolvem a sua superfície. A cinética de todos os processos de interação heterogênea sólido-fluido depende diretamente dessa propriedade. Diversos métodos são usados nessa determinação, mas método mais utilizado no cálculo de área superficial específica é o BET (Brunauer, Emmett e Teller) baseado na modelização das isotermas de adsorção de um gás num sólido. Geralmente é empregado como N₂ adsorvido na temperatura do nitrogênio líquido pelo sólido previamente evacuado. A partir da medida da quantidade de gás adsorvido por grama de sólido e da equação linear do método BET (Equação 1) se determina o volume de gás necessário para formar uma monocamada. Sabendo a área ocupada por uma molécula de N₂, se pode determinar a área do sólido. As isotermas de fisissorção segundo a IUPAC são agrupadas em seis tipos mostradas na figura 18.¹⁸

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{c'V_m} + \frac{(c'-1)P'}{cV_mP_0} \quad (1)$$

Figura 18: Classificação das isotermas de Fisissorção



Fonte: M. Thommes. Et. Al.
(2015)

As isotermas das zeólitas A, X e Y, sintetizadas com maiores tempos de cristalização (A - 4 h; X — 24 h; Y — 24 h) são apresentadas na Figura 19. Observa-se que os seus perfis são característicos de isotermas do tipo I, típicas de materiais microporosos. O aumento da quantidade de N₂ adsorvido em pressões $p/p_0 > 0,8$ indica a presença de porosidade interpartícula nas zeólitas X e Y. A zeólita A não apresenta uma quantidade significativa de nitrogênio adsorvida, por conta dos poros relativamente pequenos e pelo impedimento gerado pelos cátions de compensação na “boca” do poro, dificultando a entrada do nitrogênio. Na Tabela 2 são apresentados os valores das propriedades texturais das zeólitas, na qual é constatada a elevada área específica e volume de poros da zeólita Y.

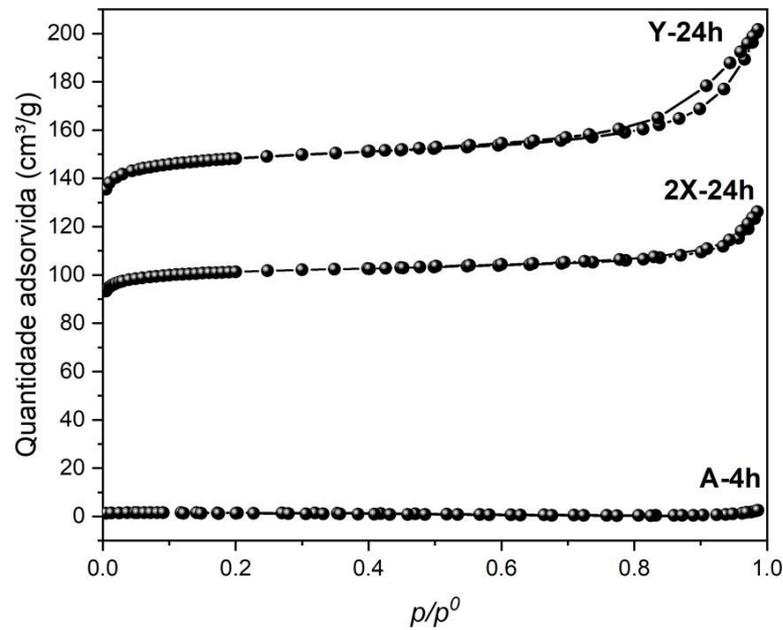
Figura 19: Isotermas de adsorção-dessorção de N²

Tabela 2. Propriedades texturais da zeólitas sintetizadas

Zeólita	Área superficial (BET) m ² /g	Volume de microporos (t-plot) cm ³ /g	Área Superficial Externa (t-plot) m ² /g	Volume total de poros cm ³ /g
A	0	0	0	0
X	360	329	30	0,19
Y	521	464	57	0,31

4.5 EXPERIMENTOS DE TROCA IÔNICA

Por apresentarem maior cristalinidade, as zeólitas A-4h, X-24h e Y-24h foram selecionadas para os experimentos de troca iônica. Aqui, elas serão mencionadas como A, X e Y.

Foi conduzido um estudo para avaliar a eficácia das zeólitas sintetizadas na remoção do nitrogênio amoniacal em uma solução sintética com uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹ de NH₄⁺ em N. A concentração em termos de nitrogênio é adotada e validada pelo método utilizado na FEPAM para fins de

fiscalização. A variação da concentração da solução de amônia, tanto inicial quanto final, será analisada em relação ao tempo de reação e à quantidade de zeólita aplicada. O procedimento experimental envolverá a utilização de um reator em batelada, com a solução de amônio e a zeólita mantidas sob agitação constante.

4.5.1 Procedimento experimental de adsorção

Materiais utilizados:

- Reator em batelada de 250 mL;
- Solução sintética contendo 100 mg/L de NH_4^+ em Nitrogênio;
- Zeólitas A, X e Y sintetizadas;
- Agitador Magnético;
- Cronômetro;
- Pipetas e balões volumétricos;
- Espátulas;
- Balança analítica de precisão;
- Estufa;

Preparação da solução estoque de amônio:

Foram dissolvidos 3,819 g de cloreto de amônio p.a., NH_4Cl , anidro, previamente seco em estufa a 100 °C por 2 h, em água destilada isenta de amônia e avolumado a 1000 mL em balão volumétrico.

1,00 mL desta solução contém 1,00 mg de N sob a forma de NH_4^+ .

Preparação da solução padrão de amônio:

Foram diluídos 100,0 mL da solução-estoque de amônia a 1000 mL em balão volumétrico, com água destilada isenta de amônio. Esse padrão contém 100 mg de amônio por litro em N.

Ensaio

Os ensaios foram conduzidos utilizando béqueres de 250 mL de capacidade, caracterizados por sua forma alta. No início de cada experimento, a massa da zeólita foi medida com precisão e, em seguida, uma solução sintética contendo

amônia, cuja concentração era previamente determinada, foi adicionada aos béqueres. O sistema foi mantido sob agitação por 1 h. Posteriormente, a solução passou por um processo de filtração, resultando na separação do material zeolítico suspenso. Esse material foi submetido a um processo de secagem em estufa. Por sua vez, a solução resultante da filtração foi empregada para a determinação da concentração de amônia. Além disso, um ensaio adicional foi conduzido empregando a mesma massa de zeólita utilizada anteriormente. Nesse experimento, o tempo de reação foi modulado, visando analisar a influência da variação temporal no processo de troca iônica. A Figura 20 mostra o arranjo experimental utilizado.

Figura 20: Arranjo experimental de troca iônica



Fonte: autoria própria

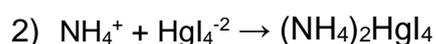
Com o objetivo de analisar a capacidade de adsorção de amônia pela zeólita, procedeu-se à quantificação da concentração de amônia presente na solução tanto antes como após a etapa de troca iônica. Para essa avaliação, adotou-se o método de Nesslerização como técnica de medição. As leituras espectrofotométricas foram executadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo Lambda 25 da marca Perkin Elmer, operando a um comprimento de onda

de 420 nm.

4.5.2 Determinação da amônia em solução

Princípio do método de Nesslerização:

A amônia presente na solução, reage com o hidróxido em solução alcalina formando íons amônio (1), que por sua vez, reagem com o tetraiodomercurato (II) de potássio, presente na solução de Nessler, formando um precipitado marrom-avermelhado de tetraiodomercurato (II) de amônio (2). A intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração de amônia presente em solução, que pode ser lida espectrofotometricamente em 420 nm.



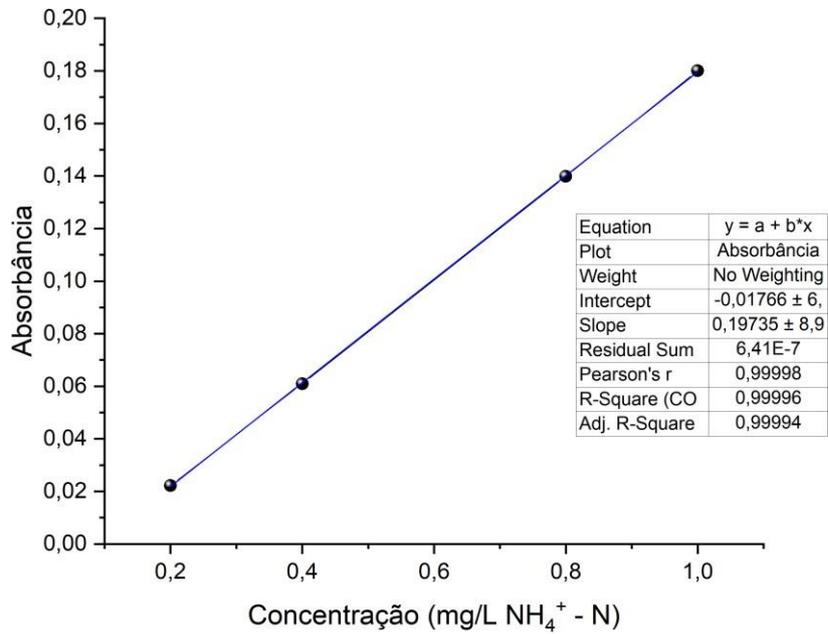
3)

Para quantificar a concentração de amônia nas amostras, o primeiro passo consistiu em construir uma curva de calibração no equipamento. Isso envolveu a preparação de soluções com concentrações previamente conhecidas e a subsequente medição das suas absorvâncias. Os valores das concentrações empregadas, juntamente com as respectivas absorvâncias obtidas no equipamento, estão apresentados na Tabela 3 para referência. A curva de calibração resultante da regressão linear pode ser visualizada pela Figura 21. O coeficiente de correlação de 0,99996 demonstra uma alta representatividade dos resultados, indicando uma precisão significativa do método utilizado.

Tabela 3: Soluções empregadas e absorvâncias lidas na construção da curva de calibração.

Concentração de Amônia (mg/L)	Absorvância	Resultado (mg/L)
0	-	-
0,20	0,2222	0,2020
0,40	0,0609	0,3980
0,60	0,1398	0,7978
1,00	0,1801	1,002

Figura 21: Regressão linear da curva de calibração para determinação de amônia



No experimento, foram transferidos 50 mL de amostra para uma proveta de 50 mL com tampa de polietileno, foram adicionados à essa amostra 0,5 mL de hidróxido de sódio 6N, para tornar o meio alcalino. Em seguida foram adicionados 2 mL do reagente Nessler para desenvolvimento da cor, e aguardados 30 minutos para leitura em espectrofotômetro. A Figura 22 mostra a coloração desenvolvida pelo método.

Figura 22: desenvolvimento de cor para leitura no espectrofotômetro.

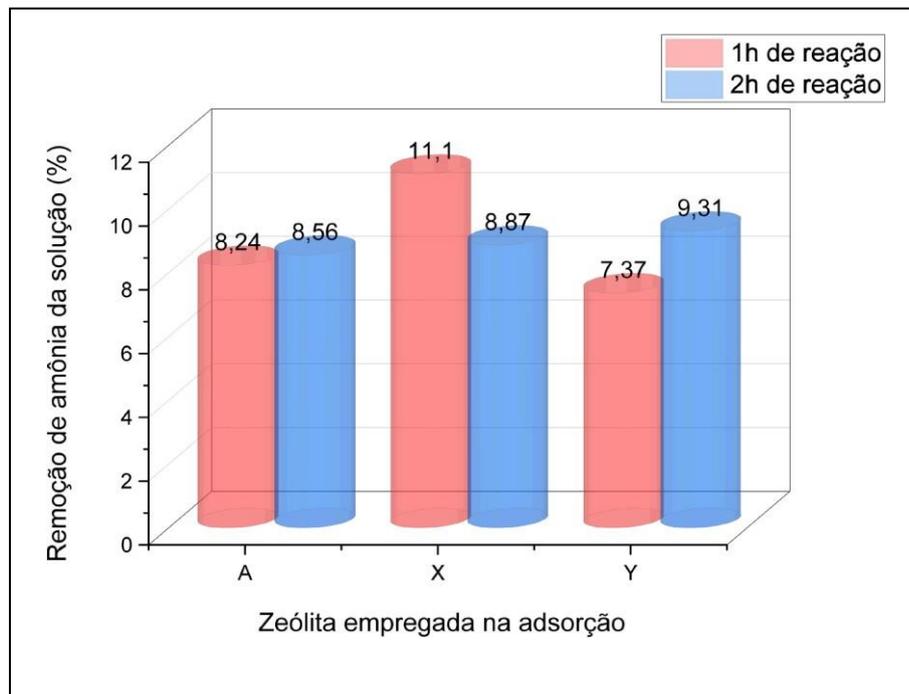


Fonte: autoria própria.

Potencial de adsorção em relação ao tempo de reação

Os potenciais de adsorção da zeólita foram investigados em relação à concentração de amônia na solução, com ênfase inicial na influência do tempo de reação. A Figura 23 ilustra as tendências observadas. Para a zeólita A sintetizada, não foram identificadas variações significativas conforme o tempo de reação aumentava. A zeólita X, por sua vez, demonstrou uma diminuição na eficiência de adsorção de amônia à medida que o tempo de reação se estendia. Em contrapartida, a zeólita Y exibiu um aumento na capacidade de adsorção ao estender o tempo de reação de 1 h para 2 h.

Figura 23: Adsorção de amônia em função do tempo.

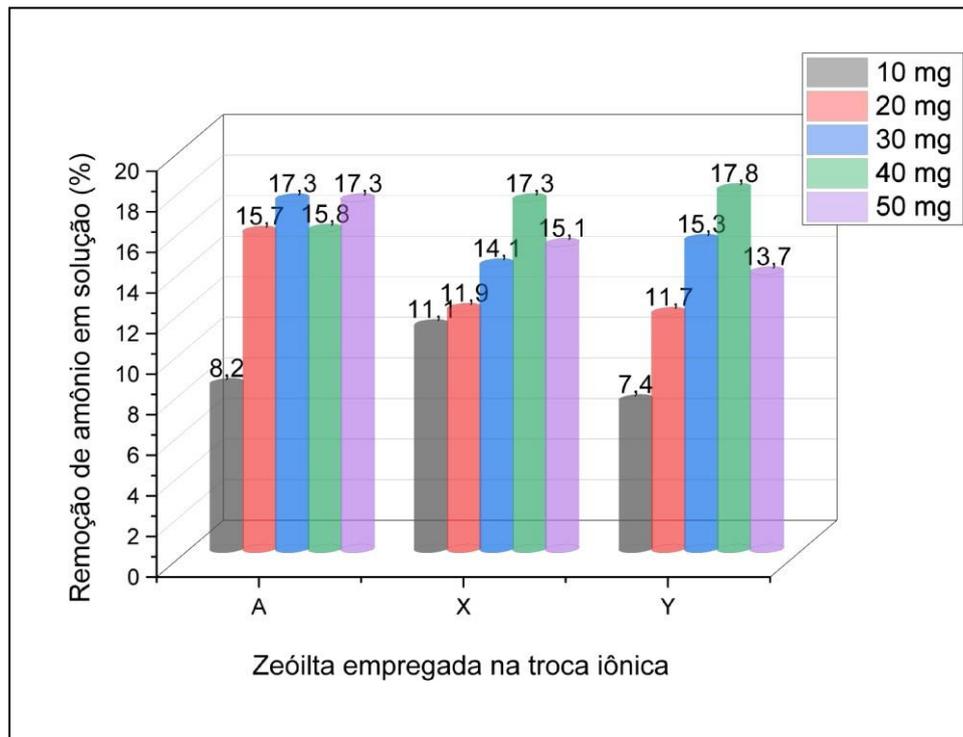


A partir dos resultados obtidos, é possível analisar a eficácia do processo de troca iônica, e que ela pode ser impactada pela duração do tempo de reação. Em intervalos mais longos, um equilíbrio pode ser alcançado, entretanto, os íons remanescentes na solução podem manifestar uma afinidade menor com a zeólita. Esse cenário resulta em uma troca iônica menos eficiente, como exemplificado pelo comportamento observado na zeólita X.

Além disso, procedeu-se à avaliação da eficiência da adsorção em relação à quantidade de zeólita presente na solução. Foram conduzidos ensaios

utilizando quantidades de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de cada tipo de zeólita, em 120 mL de uma solução contendo 100 mg/L de nitrogênio na forma de amônia. Os resultados refletem a quantidade de amônia removida em relação à concentração inicial da solução, e são apresentados na Figura 24.

Figura 24: Remoção da amônia em solução



Uma análise do gráfico revela que a eficácia da zeólita, dentro dessa faixa de variação na quantidade de material, não segue uma relação predominantemente crescente. A zeólita A mostra um aumento contínuo na eficiência de adsorção até atingir 30 mg do material, e que a capacidade de adsorção diminui quando 40 mg de zeólita são utilizados. Em relação à zeólita X, observa-se uma progressão crescente na adsorção até o ponto em que 40 mg do material são empregados. Esse mesmo padrão é observado na zeólita Y, cuja a eficácia máxima de remoção de amônio é de 17,8%. Esta diminuição de eficiência, após determinada quantidade de zeólita adicionada, pode estar associada ao processo de difusão, em que um excesso de zeólita pode resultar em uma dificuldade dos íons em se difundirem através da estrutura da zeólita, levando a uma interação menos eficaz. A eficácia desse processo também pode ser influenciada pela formação de aglomerados de partículas quando a quantidade

de zeólita é excessiva. Esses aglomerados podem bloquear os sítios de troca na superfície da zeólita, impedindo que os íons da solução alcancem esses locais de interação. Isso acarretaria uma redução da eficácia global da trocasiônica.

Portanto, é importante equilibrar a quantidade de zeólita utilizada com base na concentração e tipo de íons na solução, na capacidade de troca da zeólita escolhida e nas condições operacionais. Testes experimentais ou simulações podem ajudar a determinar a quantidade ideal de zeólita para obter os resultados desejados.

4.6 DISPOSIÇÃO DAS ZEÓLITAS COMO FERTILIZANTE DE AÇÃO LENTA

Os fertilizantes são adicionados ao solo com o objetivo de fornecer nutrientes necessários durante a vida do vegetal e assim aumentar a produtividade. Os principais nutrientes utilizados na agricultura são o nitrogênio, o fósforo e o potássio, conhecidos como NPK. Os fertilizantes têm um papel importantíssimo no aumento da produção agrícola. Entretanto, aumentar o uso por si só pode não ser a melhor estratégia, já que durante a utilização há diversas perdas por processos como adsorção, degradação, escoamento e lixiviação. Pela Tabela 4 pode-se observar os principais adubos utilizados em formulações comerciais e que o nitrogênio é utilizado em altos teores no adubo. Esse número está diretamente relacionado com as perdas após sua aplicação.¹²

Estas perdas resultam, na maioria das vezes, em impactos ao meio ambiente, tais como o aumento da produção de gases do efeito estufa devido à volatilização de compostos como a amônia e óxido nítrico e lixiviação de nitratos para o meio aquoso.

Uma alternativa para reduzir as perdas de nitrogênio é desenvolver os fertilizantes de liberação lenta, nos quais a ureia é revestida por espécies inertes, criando uma barreira física ao redor dos grânulos e controlando a liberação do nitrogênio pela difusão da ureia pelo carreador, aumentando o tempo de liberação de nutrientes quando comparado à ureia tradicional. Na literatura há relatos do desenvolvimento de fertilizantes de ureia e zeólita clinoptilolita em comprimidos para uso como fertilizantes de liberação lenta e as formulações

foram capazes de diminuir em até 53% a quantidade de amônia volatilizada.¹⁹

Tabela 4: Principais adubos simples utilizados em formulações comerciais.

Adubo	Nutriente	Teores mínimos (%)
Uréia	N	44
Nitrato de sódio	N	15
Nitrato de amônio	N	32
Sulfato de amônio	N	20
Nitrato de amônio e cálcio	N; Ca; Mg	20; 2-8; 1-5
Nitrato de cálcio	N; Ca	14; 18-19
Superfosfato simples	P ₂ O ₅ ; S	18; 10-12
Superfosfato triplo	P ₂ O ₅ ; Ca; N	41; 12-14; 9
Monoamônio fosfato	P ₂ O ₅ ; N	48; 9
Diamônio fosfato	P ₂ O ₅ ; N	45; 16
Cloreto de potássio	K ₂ O	58
Sulfato de potássio	K ₂ O	48
Nitrato de potássio	K ₂ O; N	44; 13

Fonte: Simão, L.(2021)

Também existem trabalhos direcionados à liberação de nitrogênio (N) utilizando diferentes matrizes de fertilizantes, tais como ureia biochar, hidrocarburente, zeólitas e nano híbridos de ureia-hidroxiapatita. Os resultados mostraram que as zeólitas são fertilizantes de liberação lenta muito eficientes, reduzindo a liberação de ureia em nove vezes quando comparado ao padrão utilizado regularmente.²⁰

5 CONCLUSÃO

O objetivo do projeto foi avaliar o processo de adsorção da amônia pelas zeólitas sintéticas A, X e Y, buscando uma alternativa para mitigar as emissões de efluentes que estão fora do limite ambientalmente seguro. Conforme estabelecido pelas normas regulatórias do Estado, qualquer empreendimento, independente da

vazão de lançamento, está sujeito a um limite de 20 mg/L de $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Apesar da legislação brasileira e estadual serem bem elaboradas e completas, existem emissões que não estão em conformidade com o padrão de licenciamento.

As zeólitas A, X e Y foram sintetizadas, conforme descrito pela literatura, e mediante os resultados de caracterização dos materiais sintetizados, observou-se que a zeólita A sintetizada apresentou pureza de fase, e seu maior grau de cristalinidade foi atingido após 4 h de síntese. A zeólita X sintetizada apresentou reflexões características da estrutura FAU e fases concorrentes de estrutura LTA. A avaliação do aumento do tempo de síntese em 8, 10 e 24 h resultou em um aumento na intensidade das reflexões da fase FAU, mas também na formação da fase sodalita (SOD) como fase competidora. A zeólita Y sintetizada apresentou picos característicos da estrutura FAU, além de sinais referentes à fase competidora LTA.

Através da análise química por absorção atômica, foram determinadas as quantidades dos elementos sódio, potássio, cálcio, alumínio e silício, que foram convertidas em mols. A partir desses dados, foi possível calcular a razão Si/Al igual a 2,00 e a razão Al/Na igual a 0,65 para a zeólita Y. A razão Si/Al é de particular importância, pois ela fornece informações sobre a disponibilidade de sítios ativos para processos de troca catiônica. Idealmente, a razão Al/Na deveria se aproximar de 1,00, já que cada átomo de alumínio deveria estar associado a um átomo de sódio. No entanto, o resultado divergente pode sugerir a presença de impurezas. Uma possível explicação seria a contaminação por potássio na água utilizada durante a etapa de filtração durante a síntese.

A isoterma de adsorção da zeólita Y é característica de materiais microporosos. As propriedades texturais de zeólita demonstram a natureza altamente porosa do material, que possui uma ampla área superficial de 521 m^2/g e volume de microporos de 464 cm^3/g . A presença de área superficial externa (t-plot) de 57 m^2/g sugere a existência de poros de maior tamanho. O volume total de poros de 0,31 cm^3/g realça a capacidade da zeólita de armazenar substâncias em seus poros.

No experimento de troca iônica a concentração da solução de amônia, tanto no início como no final, foi avaliada em relação ao tempo de reação e à quantidade de zeólita empregada no processo de adsorção. O método

experimental consistiu na operação de um reator em batelada, onde a solução de amônia e a zeólita foram submetidas a agitação constante. No que se refere ao período de troca iônica, as zeólitas foram expostas a períodos de 1 h e 2 h de adsorção. Não foram observadas mudanças substanciais na eficácia de remoção de amônia da solução com o aumento do tempo de adsorção. De fato, a zeólita X demonstrou uma diminuição na capacidade de adsorção quando o período foi prolongado para 2 h. Isso sugere que o equilíbrio de adsorção já havia sido atingido. Quanto à quantidade de zeólita empregada, as maiores taxas de remoção de amônia da solução foram as seguintes: 17,3% de remoção utilizando 30 mg de zeólita A; 17,3% de remoção para 40 mg de zeólita X; e 17,8% de remoção ao utilizar 40 mg de zeólita Y. Contudo, após exceder essas quantidades de material, as eficiências de remoção de amônia não apresentaram melhoras significativas. Uma explicação para esse comportamento seria dificuldade de difusão da zeólita na solução.

Conforme uma revisão bibliográfica, as zeólitas utilizadas na adsorção de nitrogênio, ao final de sua vida útil podem ser dispostas como um fertilizante de liberação lenta, devido às suas propriedades de absorção e adsorção, que retêm os nutrientes em sua estrutura porosa e os disponibilizam de maneira gradual às plantas conforme suas necessidades de crescimento. Isso resulta em uma nutrição mais eficiente e sustentável das plantas, evitando perdas excessivas de nutrientes para o meio ambiente e contribuindo para o uso responsável dos recursos agrícolas.

Para trabalhos futuros, é recomendável considerar estudos relacionados à regeneração da zeólita e sua utilização da zeólita como um fertilizante agrícola de liberação controlada. Isso poderia envolver a pesquisa de métodos eficientes de regeneração da capacidade de adsorção da zeólita após seu uso, bem como a otimização das técnicas para incorporar a zeólita em formulações de fertilizantes que permitam uma liberação gradual e sustentável de nutrientes para as plantas. Essas abordagens poderiam contribuir significativamente para a aplicação prática da zeólita como uma solução inovadora.

REFERÊNCIAS

1. BARSANO, Paulo Roberto; BARBOSA, Rildo Pereira; IBRAHIN, Francini

- Imene Dias. **Legislação ambiental**. São Paulo: Saraiva, 2014. 64 p. (Eixos). Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/books/9788536528311>. Acesso em: 10 jul. 2023.
2. BRASIL. Constituição (1981). Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: 10 jul. 2023.
 3. BRASIL. Constituição (1997). Resolução Conama nº 237, de 19 de dezembro de 1997. Dispõe sobre a revisão e complementação dos procedimentos e critérios utilizados para o licenciamento ambiental. Diário oficial da União, 1997. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=237. Acesso em: 12 jul. 2023.
 4. RIO GRANDE DO SUL (Estado). Lei Ordinária nº 9077, de 04 de junho de 1990. Institui a Fundação Estadual de Proteção Ambiental e dá outras providências. Porto Alegre, RS, 4 jul. 1990. Disponível em: <http://www.al.rs.gov.br/FileRepository/repLegisComp/Lei%20n%C2%BA%2009.077.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2023.
 5. RIO GRANDE DO SUL. GOVERNO DO ESTADO. **Divisão de laboratórios FEPAM**. Disponível em: <https://fepam.rs.gov.br/divisao-de-laboratorios#:~:text=A%20Divis%C3%A3o%20de%20Laborat%C3%B3rios%200%20conta,o%20setor%20de%20Pesquisas%20Ambientais..> Acesso em: 10 jul. 2023.
 6. CENTRO DAS INDUSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL (DF). **Estudo do setor de curtumes no Brasil**. Brasília, 2022. 54 p. Disponível em: <https://cicb.org.br/storage/files/repositories/php6PfDVM-cic-institucional-relatorio-semestral-2022-digital-af-compressed.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2023.
 7. FIGUEIREDO, José Luís; RIBEIRO, F. Ramôa. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 347 p. ISBN 9789723112047.
 8. IZA-SC. **Database of Zeolite Structures**. 2017-2022. Disponível em:

<http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 20 jul. 2023.

9. Schwanke, A.J., Balzer, R., Pergher, S. (2017). Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. In: Martínez, L., Kharissova, O., Kharisov, B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_43-1
10. SOUZA, Diana Nara Ribeiro de. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) -Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2011.
11. MAGALHÃES, Bruna de Souza *et al.* Análise quantitativa de adsorção de amônia através do uso de zeólitas / Quantitative analysis of ammonia adsorption using zeolites. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 8, n. 5, p. 33189-33199, 3 maio 2022. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv8n5-038>.
12. Lisandro Simão. *et al.* PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ALIMENTOS UTILIZANDO ZEÓLITAS COMO FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA: UMA REVISÃO. Congresso Internacional da Agroindústria, 2021.
13. MONTEIRO, Wesley F.; DIZ, Fernando M.; ANDRIEU, Lucille; MORRONE, Fernanda B.; LIGABUE, Rosane A.; BERNARDO-GUSMÃO, Katia; SOUZA, Michèle O. de; SCHWANKE, Anderson J.. Waste to health: ag-lta zeolites obtained by green synthesis from diatom and rice-based residues with antitumoral activity. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 307, p. 110508, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110508>.
14. BALKUS, Kenneth J.; LY, Kieu T.. The preparation and characterization of an X- type zeolite: an experiment in solid-state chemistry. **Journal Of Chemical Education**, [S.L.], v. 68, n. 10, p. 875, out. 1991. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ed068p875>.
15. WANG, Yisong; JIA, He; CHEN, Peng; FANG, Xin; DU, Tao. Synthesis of La and Ce modified X zeolite from rice husk ash for carbon dioxide capture. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 4368-4378, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.061>.
16. SANTOS, Juliana Faria Mota dos. **Quantificação de fase amorfa em**

amostras de solo: aplicação do método de Rietveld. 2016. 68 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

17. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, Donald M.; JAMES, F.. **Fundamentos de química analítica.** 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
18. HOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S.W.. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2 jul. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
19. SOUZA, I.M.s.; GURGEL, G.C.s.; MEDEIROS, A.M.; ZONTA, E.; RUIZ, J.A.C.; PASKOCIMAS, C.A.; MOTTA, F.V.; BOMIO, M.R.D.. The use of clinoptilolite as carrier of nitrogenated fertilizer with controlled release. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 4171-4177, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.017>.
20. MAGHSOODI, Mohammad Reza; NAJAFI, Nosratollah; REYHANITABAR, Adel; OUSTAN, Shahin. Hydroxyapatite nanorods, hydrochar, biochar, and zeolite for controlled-release urea fertilizers. **Geoderma**, [S.L.], v. 379, p. 114644, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114644>.