

PROSPECÇÃO DE ROCHA COM ZEÓLITA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL

Davi Marcos Valduga, Fernanda Lacerda Fialho, Marcos Geppert
Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel; Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann
Universidade Lasalle

RESUMO

Na Formação Serra Geral – RS encontra-se rochas com zeólitas que possuem seletividade por íons. A fim de avaliar a adsorção de íons NH_4^+ proveniente de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário foi realizada a caracterização desta rocha com zeólita por técnica de BET/BJH, Difratomia de raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX) e Capacidade de troca catiônica (CTC).

Palavras-chave: *zeólita, lixiviado, adsorção.*

Área Temática: Engenharias e Computação

1 INTRODUÇÃO

O lixiviado formado pela decomposição da matéria orgânica aliado à precipitação pluvial que percola pelas camadas da célula de aterro sanitário gera uma infinidade de substâncias em especial o nitrogênio amoniacal, que é diretamente tóxico para peixes e microrganismos aquáticos (BAHE, 2008; TAKI, 2015; MARRA, 2016). Uma forma simples e efetiva para o tratamento deste é a adsorção com uso de zeólitas que possui cavidades micro porosas com propriedades seletivas para trocar íons. Este mineral encontra-se abundante em meio às rochas na Formação Serra Geral. Assim, pretende-se investigar a potencialidade de aplicação desta rocha com zeólita no uso em tratamento de efluentes, a fim de proporcionar a remoção de nitrogênio amoniacal.

2 REVISÃO

O aterro de resíduos sólidos urbanos funciona como um biodigestor anaeróbio, pois passa por processos físicos, químicos e biológicos. Possui infraestrutura constituída por impermeabilização da base, drenos para coleta de gases e lixiviados (ABNT NBR 8419/84; OLIVEIRA, 1985; LIBÂNIO, 2002; CAETANO, 2009). Um dos problemas relevantes a serem superados é o tratamento deste lixiviado, que possui uma gama de parâmetros tóxicos preocupantes, em especial o nitrogênio amoniacal, que é diretamente tóxico para os corpos hídricos (SERAFIM *et al.*, 2003; BAHE, 2008; SOUTO, 2009; BARROS, 2012; TAKI, 2015; MARRA, 2016).

Uma das formas de retenção desse íon de amônio consiste no uso de processo de adsorção, com uso de adsorvente zeolítico (ZEN, 2016). Contudo, há uma força física que interage, envolvida no fenômeno de adsorção, também denominada de adsorção de *Van de Waals*, que se apresenta como um fenômeno reversível, resultando da força intermolecular de atração relativamente fraca entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Portanto, o adsorvato apresenta-se ligado à superfície pelas forças



de interação. Essa substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido zeólita e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente atraída eletrostaticamente sobre a superfície que possui a estrutura iônica (FOUST, 1982; OLIVEIRA, 2016).

Uma das maneiras de estudar a retenção de substâncias nos poros da estrutura cristalina da zeólita é por meio do uso das isotermas de adsorção, pelos modelos de Langmuir e de Freundlich (modelos com dois parâmetros) e também a de Sips (modelo com três parâmetros). Essas isotermas de adsorção são modelos matemáticos importantes, pois fornecem informações que proporcionam a correlação e predição dos mecanismos da adsorção, pela essência do adsorvente e adsorvato (ZANIN, 2011; FIGUEIREDO, 2014).

A rocha com zeólita a ser estudada é um mineral de origem sedimentar vulcânica, proveniente do magma que ao se resfriar solidifica-se na forma intrusiva, formando aglomerados de rochas que possui ativação alcalina (WASEM, 2012; CAVALCANTI, 2013). Estas zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K, Ca e Mg), dispostos em uma estrutura cristalina tridimensional com tetraedros do tipo TO₄, unidos por átomos de oxigênio nos vértices, envolvido por um cátion, tendo sua estrutura microporosa (WASEM, 2012, LOBO, 2013).

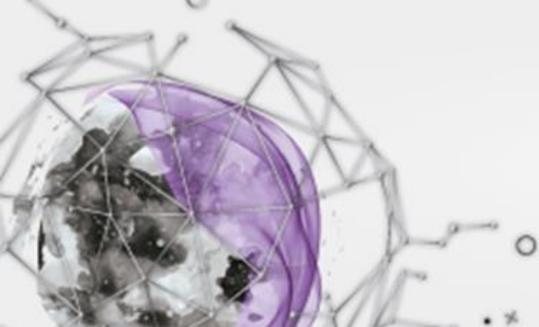
A zeólita possui uma fórmula geral que descreve a célula unitária e representa a sua composição química dada por: $M_x/n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, onde n é a valência do cátion M (que pode ser um composto orgânico); x+y é o número total de tetraedros por célula ou por malha elementar; e w é o número de moléculas de água (MÜLLER, 2013). Os tamanhos das zeólitas são definidos pelo número de átomos T, no anel, no qual podem variar de pequenos (<4Å), médios (4 a 6 Å), grandes (6 a 8Å) e supergrandes (8 a 20Å), o qual estão relacionados com a alta eficiência de adsorção na superfície interna em relação à externa, pois sua estrutura cristalina é formada por canais e cavidades que forma uma rede molecular (BOER, 2013; MULLER, 2013). O objetivo deste trabalho foi caracterizar e estudar esta rocha com zeólita natural, pelo grande potencial desses materiais como adsorvente de íons em meio aquoso.

3 METODOLOGIA

A amostra de rocha com zeólita tem origem de uma pedreira de extração de saibro basáltico na Região Metropolitana de Porto Alegre no Rio Grande do Sul, que possui uma grande extensão lateral de lobos sedimentares com cavidades nas rochas preenchidas com zeólita.

A caracterização do material compreendeu a) processamento da rocha zeólita em partículas menores, b) análise granulométrica, c) difração de raio X, d) superfície específica a partir de técnica de BET, e) espectrometria de fluorescência de raios-X e f) capacidade de troca catiônica para avaliar a aplicação desta rocha com zeólita como adsorvente de íons NH₄⁺.

O processamento da rocha foi realizado com a redução deste material em particulados menores com uso de um britador e posterior um moinho de bolas com esferas de aço. A amostra foi submetida à análise granulométrica em que foram utilizadas as peneiras com faixas de -60 a -200Mesh Tyler TM em um agitador de peneiras eletromagnético MAQ n° 2456 série 02.06.



A determinação da análise da superfície específica foi realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sendo utilizada no amostrador uma quantidade em torno de 0,165g para cada amostra. De acordo com o material em estudo, as condições de trabalho do equipamento foram adaptadas para 77,4K de temperatura e adsorção com nitrogênio para atmosfera inerte. Os tipos de minerais constituídos na amostra foram realizados no mesmo laboratório da Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, procedendo com o equipamento difratômetro de raios X (DRX) marca BRUKER modelo D2 Phaser, monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 40kV e 20mA. Para esta amostra, o intervalo angular analisado foi de 5 a $70^\circ 2\theta$ em passo de $0,05^\circ/2s$, utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e $0,2$ mm no detector.

A área de superfície específica foi determinada utilizando-se o método de isoterma de adsorção de nitrogênio (BET, Surface Area & Pore Size Analyser, Quantachrome Instrumentes modelo Nova 4200e).

A análise da composição química elementar foi realizada no Laboratório LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a caracterização dos teores de óxidos com uso de fonte de radiação de Rh, potência de 4kW, operando em 40kV e 80mA, com amostra de tamanho do grão passante em peneira 325 mesh Tyler (0,045mm), utilizando o espectrômetro de raio X RAY NY EDX-720 – marca Shimadzu.

A capacidade de troca catiônica foi realizada no Laboratório de Materiais e de Mecânica dos Solos da Universidade LaSalle em Nova Santa Rita, por meio da adaptação dos métodos de (OLIVEIRA, 2002; TAFFAREL & RUBIO, 2010; BOER, 2013; KRAGOVIĆ, 2018). O teste procedeu de forma que, em duplicata com uma massa de 0,5g de rocha com zeólita natural, foi adicionada 50ml de solução com concentração de 89,16mg/L de cloreto de amônio P.A. em água deionizada, com o pH próprio da solução de NH_4Cl .

A CTC foi realizada em batelada com uso de frascos erlenmeyer de 150ml, sendo esses colocados em uma incubadora Shaker SP 222, por agitação em 2 horas a 200RPM, com temperatura de $18,5^\circ C \pm 2^\circ$. As amostras foram filtradas com filtro a vácuo modelo Millipore que utiliza membrana filtro S-Pak marca MERCK de porosidade $0,45\mu m$ e diâmetro de 47mm.

As análises de absorvância (CTC) foram realizadas com uso da injeção de 1ml de cada amostra com um tempo de corrida de 10min com uma sonda catiônica Metro C4-150/4.0 de range de pH 2 a 7 em Cromatógrafo Iônico marca Metrohm modelo 883 Basic IC Plus.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na análise da curva de distribuição granulométrica, a faixa com maior retenção de grânulos foi de -100 a +200mesh (74micron). Portanto, essa faixa foi adotada, considerando que na literatura, os experimentos com zeólitas tendem a utilizar faixas de malha granulométrica de particulado em torno de 100mesh, 150mesh e 200mesh (TAFFAREL e RUBIO, 2010; NEOLAKA, 2017). Grânulos menores possuem uma tendência de adsorção maior com o decréscimo de tamanho da partícula. (HIGARASHI *etal*, 2008, NUNES, 2012).



Na determinação da mineralógica da amostra de rocha com zeólita, verificou-se a presença de um pico de 100% de predominância da zeólita estilbita. Comprova-se, assim, através de análises realizadas, com a espectroscopia de refletância, que zeólitas estilbita cálcica, integram séries catiônicas, proveniente do Bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre, localizadas na ambiência do Grupo Serra Geral no Estado do Rio Grande do Sul (JUSTO, 2013).

A composição química encontrada por espectrômetro de raio X, para a rocha zeólita natural encontra-se na tabela abaixo.

Tabela 01: Resultado da análise da composição da rocha zeólita.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CO ₂	Si/Al
%	45,18	25,95	26,39	0,26	0,85	0,28	0,66	0,39	1,74

Fonte: O Autor.

Na composição química da rocha com zeólita é possível observar, que aproximadamente 45,18 % do material é composto por óxido de silício (SiO₂) e 25,95% por óxido de alumínio (Al₂O₃). Este resultado demonstrou a proximidade dos componentes óxidos que compõem a zeólitas estilbita, laumontita e escolicitita apresentados na literatura para Região Formação Serra Geral (FRANK, 2008). A razão de Si/Al para a rocha zeolítica natural é de 1,74 na análise química, um valor abaixo de 4,12 encontrado na literatura para a estilbita, mas próximo da escolicitita 1,87 (FRANK, 2008). Esta razão de Si/Al de 1,74 baixa, confirma a possibilidade desta zeólita apresentar maior adsorção de cátions o que favorece a capacidade de troca catiônica (ISIDORO, 2013).

A área superficial específica do material zeolítico natural, obtida pelo método BET, foi de 4,62m²/g sendo que esse resultado está abaixo do encontrado por Soares (2010) que foi de 8,62m²/g para esse material denominado estilbita. O raio do poro da rocha com zeólita apresentou valor de 19,30Å, no qual se caracteriza por adsorventes sólidos microporosos com diâmetro do poro menor que 20Å.

O resultado da adsorção por capacidade de troca catiônica foi de 6,25meq/g, para íon NH₄⁺ com pH 5,94 próprio da solução de NH₄Cl, o que representa ser um valor favorável quando comparada ao da literatura para a zeólita estilbita da Bacia Parnaíba – Brasil com valor de 2,55meq/g, na forma natural concentrada (PAIVA et al, 2004).

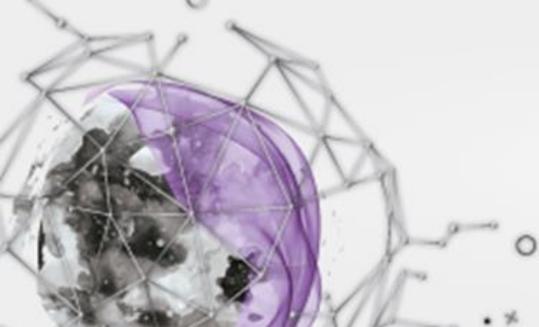
REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: NBR 8419**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aterros de resíduos não perigosos – Critérios para projeto, implantação e operação: NBR 13896**. Rio de Janeiro, 1997.

BAHÉ, Jackeline Maria Cardoso de França. **Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: Testes em bancada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

BARROS, Regina Mambeli. **Tratamento de resíduos sólidos: gestão, uso e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.



BOER, Sabrina Cassia de. **Adsorção de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Industriais, a Partir da Síntese da Zeólita Na-P1 de Cinzas Pesadas de Carvão.** Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) - Centro Universitário La Salle, Canoas, 2013.

CAETANO, Marcelo Oliveira. **Aplicação de reator de chicanas no tratamento de lixiviados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos para remoção de nitrogênio amoniacal por “stripping”.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009.

CAVALCANTI, Rubem. Zeólita, o mineral com passado, presente e futuro. **Revista TAE.** 2013.

FIGUEIREDO, Rodrigo dos Santos Figueiredo. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólitas sintéticas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC, 1982, 2. ed.

FRANK, Heinrich, Theodor. **Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na formação Serra Geral (Bacia do Paraná).** Porto Alegre. 2008. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HIGARASHI, Martha Mayumi; KUNZ Airton & MATTEI, Rosemari Martini. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados. **Quim. Nova.** v. 31, n. 5, p. 1156-1160, 2008.

ISIDORO, Juliana de Carvalho. **Síntese e Caracterização de Zeólita Pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão.** Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.

LIBÂNIO, Paulo Augusto Cunha. **Avaliação da eficiência e aplicabilidade de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

LOBO, Rodrigo José Bandeira. **Identificação e uso potencial de zeólitas de rochas da formação serra geral (K INF) da região de Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil.** Trabalho de Conclusão (Graduação em Geologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

KRAGOVIĆ, Milan *etal.* Natural and Modified Zeolite-Alginate Composites. Application for Removal of Heavy Metal Cations from Contaminated Water Solutions. **Minerals.** n.8, 11, 2018.

MARRA, Aline Batista. **Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil e em Portugal: Análise dos Planos de Resíduos Sólidos e da Disposição Ambientamente Adequada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MARRA, Aline Batista Zagonel; GOMES, Daiene & BERNARDES, Andréa Moura. Diagnóstico da disposição final de resíduos sólidos urbanos gerados no estado do Rio



SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

Grande do Sul – 2014 e 2015. **Resíduos Sólidos e Mudanças Climáticas.**In **7º Forum Internacional de Resíduos Sólidos.**Instituto Venturi. Porto Alegre, 2016.

MÜLLER, Júlia Marina. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de álcoois.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2013, 128f.

NEOLAKA, Yantus A. B. *etal*, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Acid Activated of Natural Zeolite Collected from Ende-Flores, Indonesia. **Rasayan J. Chem.** v. 10, n. 2, p. 606 – 612, 2017.

NUNES, Jéssica Maria Gregory. **Caracterização de resíduos e produtos da britagem de rochas basálticas e avaliação da aplicação na rochagem.** Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2012.

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Goiás, Catalão, 2016.

OLIVEIRA, Andréa Marins de. **Decomposição de NO em Cobre Suportado sobre Zeólitas.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P.; SALIM, H.; BARROS, F. S. & HAIN, P. G. **Avaliação agrônômica de substratos contendo zeólita enriquecida com nitrogênio, fósforo e potássio.** Comunicação Técnica elaborada para o Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da EMBRAPA Solos. Rio de Janeiro: CETEM, n. 57, p. 5-28, 2004.

SERAFIM, Aline Camillo, *etal*. **Chorume, Impactos Ambientais e Possibilidades de Tratamentos.**In **III Fórum de Estudos Contábeis.** Rio Claro, 2003.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros– estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“airstripping”).**Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009, 371f.

SOARES, Fernanda Santiago Chaves. **Caraterização e Aplicação de Zeólitas Naturais.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

JUSTO, A. P.; BERGMANN, M.; HOFF, R.; PERROTTA, M. M. **Identificação de minerais do grupo das zeólitas por espectroscopia de reflectância, para aplicação como remineralizadores de solo.** Parte de livro. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 2013.

TAFFAREL, Silvio R & RUBIO, Jorge. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering.**n. 23, p. 1131–1138, 2010.

TAKI, Paulo Kiyoshi Filho. **Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de efluente gerado no processamento do couro.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.



SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

WASEM, Alexandre. **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de efluentes utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.** Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) - Centro Universitário La Salle, Canoas, 2012.

ZANIN, Thiago Luiz. **Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com Zeólita de cinzas de carvão mineral.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ZEN, Barbara Potrich. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.