

AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE NH_4NO_3 OCLUÍDO EM ZEÓLITA 4A A PARTIR DE SOLUÇÕES SALINAS

Jardel Cavalcante Rolim de Almeida Andrade, Adonay Rodrigues Loiola e Lindomar Roberto Damasceno da Silva*
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, CP 6031, Campus Universitário do Pici,
60451-970 Fortaleza – CE, Brasil

Ricardo Espíndola Romero

Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal do Ceará, Av. Mister Hull, 12200, Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 25/11/09; aceito em 22/4/10; publicado na web em 9/8/10

ASSESSMENT OF RELEASE OF NH_4NO_3 OCLUDED ZEOLITE 4A IN SOLUTIONS FROM SALINAS. The zeolite 4A was used to evaluate the thermo kinetics parameters of NH_4^+ and NO_3^- ions occluded in its structure. The Osawa method for activation energy calculation was used to evaluate its thermal stability, and the results shown that the ion species interact differently depending on the zeolite pores, which determines the controlled release by its structure.

Keywords: zeolite 4A; ammonium nitrate; occlusion.

INTRODUÇÃO

As zeólitas apresentam aplicações importantes como trocadores iônicos na agricultura, na produção de detergentes, no tratamento de água e efluentes, em processos catalíticos, entre outros.¹⁻³ A aplicação de zeólitas naturais como trocadoras de cátions para a recuperação de metais e a proteção ambiental foi descrita na literatura,⁴⁻⁹ bem como o enriquecimento da mesma com N, P e K para produção de alface.^{10,11}

O trabalho dos químicos tem sido fundamental na produção de fertilizantes. O nitrogênio, por exemplo, é um dos nutrientes essenciais para as plantas, cuja demanda é bastante elevada. No entanto, nitrogênio disponível para a agricultura não é encontrado em abundância na natureza. Por isso, foram desenvolvidos compostos químicos que passaram a ser a principal forma de fixação do nitrogênio no solo.

Uma alternativa ao uso direto desses compostos no solo são as zeólitas, em cujos poros podem ser introduzidos sais no estado sólido ou fundidos em substituição à água de adsorção.¹² Dependendo do tamanho da abertura do poro da zeólita, o sal introduzido pode ser estabilizado (ocluído) através de ajuste geométrico e/ou interação eletrostática com a zeólita. Igualmente, poderiam ser ocluídos quase todos os tipos de sais, inclusive componentes nutricionais para planta como NH_4NO_3 , KNO_3 , e KH_2PO_4 , ou componentes biologicamente ativos como KClO_3 e AgNO_3 .¹³

Como um componente essencial das proteínas, o nitrogênio é encontrado nas células de todos os organismos vivos, sendo continuamente reciclado pelas plantas e animais. Outra característica relacionada com compostos de nitrogênio é a contaminação ambiental pelo nitrato, que resulta da sua lixiviação em solos, causada pelo uso de fertilizantes.^{14,15}

Existe uma nova possibilidade de cultivo, que é o zeopônico, no qual plantas são cultivadas em substrato artificial composto pelo mineral zeólita, e que funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes para as plantas. Este mineral apresenta três propriedades principais que conferem grande interesse para uso na agricultura: alta capacidade de troca iônica, alta capacidade de retenção de água livre nos canais e alta habilidade na adsorção/dessorção. Assim, a zeólita pode atuar na melhoria da eficiência do uso de nutrientes minerais quanto à sua disponibilidade, na melhoria do aproveitamento do N (NH_4^+ e NO_3^-) e redução das perdas por

lixiviação dos cátions trocáveis, especialmente K^+ , e também como um fertilizante de liberação lenta.¹⁶

A interação entre NH_4NO_3 e a zeólita pode ser entendida como mostrado na Figura 1.¹³

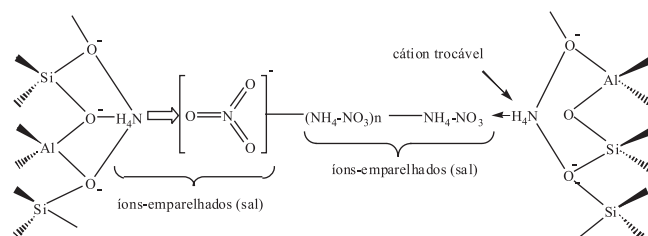


Figura 1. Diagrama da interação entre nitrato de amônio e a zeólita. Adaptada da ref. 13

Zeólitas ocluídas com sal possuem dois tipos diferentes de fontes de nutrientes, cátions trocáveis, como K, Ca, Mg, Mn entre outros, e o próprio sal ocluído, NH_4NO_3 . Suas estruturas acomodam muito mais nutrientes no estado sólido, do que através de troca catiônica em solução aquosa.¹⁷ Tem sido verificado que as propriedades de liberação de sais ocluídos permanecem inexploradas. Com isso, este trabalho objetivou estudar as propriedades termocinéticas de sais ocluídos para melhor compreensão das potencialidades de zeólitas como condicionadoras na fertilização de solos.

PARTE EXPERIMENTAL

No estudo de oclusão e liberação de nitrogênio a partir do NH_4NO_3 , foi utilizada uma zeólita do tipo 4A, sintetizada pelo método hidrotérmico a partir de um caulim.

O procedimento de oclusão consistiu em interações físicas da mistura zeólita A e o respectivo sal na proporção de 60% m/m de nitrato de amônio, em moinho Fritsch modelo *Planetary Mono "pulveresette 6"* a 370 rpm durante 10 min usando 6 esferas de diâmetro 1 cm (equipamento operando entre 31 e 40 °C com umidade relativa variando linearmente de 80 a 50% em painéis de aço carbono 1400, 0,4% de C, cimentado e cromado), seguido de aquecimento da mistura, em cadinho de teflon, a 185 °C durante 8 h em estufa previamente aquecida. Depois de resfriado, o material resultante (N60A) foi

*e-mail: pillaredclay@yahoo.com.br

lavado várias vezes, para assegurar a remoção completa de sal livre, utilizando 30 mL água desionizada em cada centrifugação a 4.000 rpm/5 min, e seco na estufa a 105 °C/4 h.

Através de análises termogravimétricas (TG e DTG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas investigações sobre a estabilidade termocinética do nitrato de amônio oculto.

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50H, utilizando $5 \pm 0,1$ mg em cadinho de platina, numa atmosfera de ar sintético (amostras referentes apenas a zeólita) com fluxo de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 20 °C/min. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em equipamento Shimadzu DSC-50, utilizando $5 \pm 0,1$ mg em cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} , e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Os estudos cinéticos de termodegradação foram realizados submetendo a amostra N60A a razões de aquecimento de 2, 5, 10, 15 e 20 °C min^{-1} . O cálculo das energias de ativação para os processos termodegradativos foi realizado a partir do método descrito na literatura.¹⁸ Este método estabelece que o peso ponderal (W) do material reagente é expresso como função da fração da quantidade estrutural, como um grupo, um constituinte ou uma quebra de ligação, representada por x, segundo a equação: $W = f(x)$, onde x varia de acordo com a equação cinética abaixo:

$$\int_{x_0}^x dx / g(x) = A \int_{t_0}^t \exp(-\Delta E / RT) dt \quad (1)$$

onde A é o fator pré-exponencial; E_a , a energia de ativação; R a constante dos gases e T, a temperatura em Kelvin.¹⁹

Mediante a construção de um gráfico do logaritmo das razões de aquecimento versus o inverso da temperatura absoluta para os valores inerentes a cada fração de massa residual das análises termogravimétricas, os parâmetros cinéticos podem ser obtidos através da Equação 2:

$$E_a = -(R/b) \cdot \Delta \log \beta / \Delta(1/T) \quad (2)$$

derivada das considerações de Ozawa (1981), seguida da integração, como mostrado, onde E_a = energia de ativação (Arrhenius) estimada, J/mol; R = constante dos gases, 8,314 J $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; b = 0,457/K; b = razão de aquecimento, K/min; T = temperatura, K.

As análises das propriedades de liberação de íons foram realizadas em água desionizada e em solução salina, em duas condições distintas, estático e dinâmico. Usou-se nas quatro situações Erlenmeyer com tamanhos iguais (mesma área de contato solução-sólido), onde 100 mg da mistura N60A permaneceu em suspensão em 50 mL da solução por intervalos de tempos variados de 1 a 800 h. A solução foi preparada misturando-se os cloretos de potássio, de magnésio e de cálcio, nas concentrações 10, 25 e 200 mg/L, respectivamente. Duas soluções foram usadas: uma para o ensaio dinâmico e outra para o ensaio estático.

Em condições estáticas, o sistema permaneceu em repouso em local reservado.

No teste simulando condições dinâmicas, o Erlenmeyer foi posto em um agitador orbital, marca Tecnal modelo TE-141, o qual efetuou 1,5 ciclos/s durante o tempo em que permaneceu ligado, pois o mesmo foi conectado em um temporizador previamente programado para ficar ligado durante 1 h, em intervalos de 2 em 2 h.

Após decorrido o tempo determinado, a suspensão foi centrifugada a 4.000 rpm/5 min (os 5 min da centrifugação fazem parte do tempo programado para a retirada da amostra), sendo o sólido e o sobrenadante armazenados para as posteriores análises de nitrato, amônio e cátions.

Em função do nitrato absorver fortemente na região ultravioleta,^{20,21} as análises para determinação do mesmo, tanto na água quanto

na solução, foram realizadas em espectrofotômetro na região do UV visível (UV-Visible Spectrophotometer Cary 1E Varian) utilizando-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Os sobrenadantes foram diluídos na proporção de 1:50, de forma que as leituras de absorvância permanecem na linearidade da curva de calibração.

A leitura em único comprimento de onda não é viável porque a matéria orgânica natural e outros compostos solúveis também absorvem radiação nesta região do espectro. No entanto, o espectro do nitrato mostra uma curva com inflexão na região de 220 nm, o que não ocorre com outros compostos. Desta forma, trabalhar com a segunda derivada, ao invés de absorvância, é o que permite que se obtenha um método adequado para determinação de nitrato.

A curva analítica foi feita por leitura de padrões de nitrato nas concentrações 0,5; 0,75; 1,0; 2,5 e 5,0 mg/L, obtidas por diluição da solução estoque a 155 mg/L de NO_3^- (NaNO_3). A água desionizada foi utilizada para o teste do "branco". Foram feitas leituras de absorvância em três comprimentos de onda ($\lambda = 210, 220$ e 230 nm) para os padrões e as amostras.

Os resultados foram tabelados juntamente com os valores calculados para a segunda derivada através da seguinte equação: 2ª derivada = (Abs210 - Abs220) - (Abs220 - Abs230).

A curva de calibração foi traçada considerando concentração no eixo Y e 2ª derivada no eixo X, a fim de se tornar vantajoso o uso do método no que diz respeito ao limite de detecção e à incerteza da curva analítica, obtendo a curva: $[\text{NO}_3^-] \text{ mg/L} = \text{"2ª derivada"} \times \text{Inclinação} + \text{Intercepto}$.

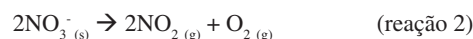
Para as amostras, calcularam-se os teores de nitrato com base na equação da curva analítica. Desta forma, pode-se avaliar o comportamento da curva de liberação de nitrato através de um gráfico da concentração versus tempo.

A determinação de nitrogênio amoniacal foi realizada por gravimetria, utilizando uma mufla da marca Flyever Equipamento FE50RP, onde uma amostra de 50 mg foi queimada no intervalo de temperatura de 30 até 120 °C numa razão de aquecimento de 10 °C/min, rampa (1) de aquecimento, permanecendo durante 1 h. Em seguida, uma nova rampa (2) de aquecimento foi realizada, de 120 a 550 °C, na mesma razão de aquecimento que da primeira, permanecendo a 550 °C também durante 1 h. Os cadinhos de porcelana contendo as amostras sólidas de partida (N60A) utilizadas no ensaio estático em água (N60Aew), dinâmico em água (N60Adw), estático em solução salina (N60Aes) e dinâmico em solução salina (N60Ads) foram colocados em dessecador. Depois de resfriadas e pesadas, as amostras foram diretamente colocadas na mufla a 550 °C, permanecendo por 30 min. Logo após, foram colocadas em dessecador, resfriadas e pesadas. Esta última etapa de aquecimento foi repetida até que a massa não sofresse mais alteração.

Na determinação dos cátions utilizou-se um fotômetro de chama Analyser modelo 910^a, a partir do qual uma curva de calibração foi traçada usando-se as concentrações de 10, 20, 40 e 80 mg/L.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A termogravimetria, Figura 2, mostra uma perda percentual de aproximadamente 9% até cerca de 120 °C, a qual se atribui à água associada fracamente à estrutura zeolítica. As perdas decorrentes de temperaturas superiores a 120 °C estão relacionadas à decomposição térmica de amônio (reação 1) e à decomposição do nitrato (reação 2):



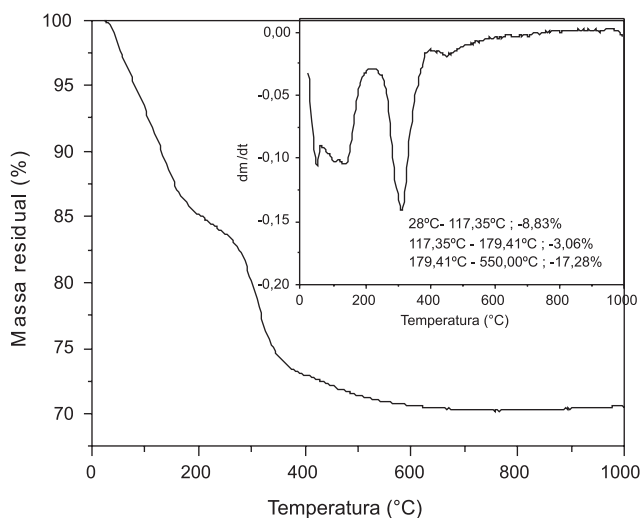


Figura 2. Análise térmica (TG e DSC) da amostra N60A

Os resultados de gravimetria consistiram em pesagens até peso constante. A Tabela 1 apresenta as massas envolvidas no procedimento, bem como as quantidades de nitrogênio presentes na estrutura zeolítica, considerando 9% em perda de massa, como mostrado na curva termogravimétrica referente à água contida no interior da zeólita e os 20% restantes são 10% de NO_3^- e 10% de NH_4^+ .

Tabela 1. Resultados de gravimetria da amostra N60A

Cadinho vazio	Amostra	Massa (g)			Perda total	Nitrogênio ocluído
		1ª pesagem*	2ª pesagem*	3ª pesagem*		
23,2995	0,0400	23,3323	23,3261	23,3260	0,0135	0,0094 (23,5%)

*após aquecimento e resfriamento.

Curvas termogravimétricas da zeólita ocluída com 60% de nitrogênio (N60A) em diferentes razões de aquecimento são apresentadas na Figura 3. No cálculo da energia de ativação,^{18,22} utilizou-se o coeficiente angular (B) de cada reta (gráfico em destaque na Figura 3), representado pela equação: $B = \Delta \log \beta / \Delta (1/T)$. A razão R/b (ou $8,314/0,457$) é pré-estabelecida como sendo uma “constante” aproximadamente igual a $18,2 \text{ J/mol}$. Logo, pela Equação 2, pode-se calcular a energia de ativação para cada perda percentual de massa (Figura 4).

A curva da Figura 4 evidencia que todas as substâncias que não fazem parte da estrutura da zeólita são eliminadas com o emprego de diferentes quantidades de energia; observam-se patamares desta energia indicando a existência de substâncias cuja forma de interação com a estrutura do material é contínua e que o material está associado homogeneamente à estrutura da zeólita. O primeiro patamar de energia foi atribuído à eliminação de água, observando-se que não há variação expressiva na energia de ativação, esta é em média $7,5 \text{ KJ mol}^{-1}$, ou seja, a água deve estar fracamente associada à estrutura da zeólita. O segundo patamar de energia foi associado à amônia e ao dióxido de nitrogênio com valores de energia de ativação em torno de 40 KJ mol^{-1} , estando mais fortemente ligado à estrutura zeolítica, sua perda se dá até aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir daí ocorre estabilização das curvas TG's.²³

As alterações das condições do meio na liberação do sal presente nas cavidades da zeólita 4A podem ser acompanhadas através dos dados apresentados na Tabela 2. Nesta verificam-se os valores de pH e condutividade em meio aquoso e em solução salina (solo simulado) em função do tempo nas duas condições pré-estabelecidas, estático e

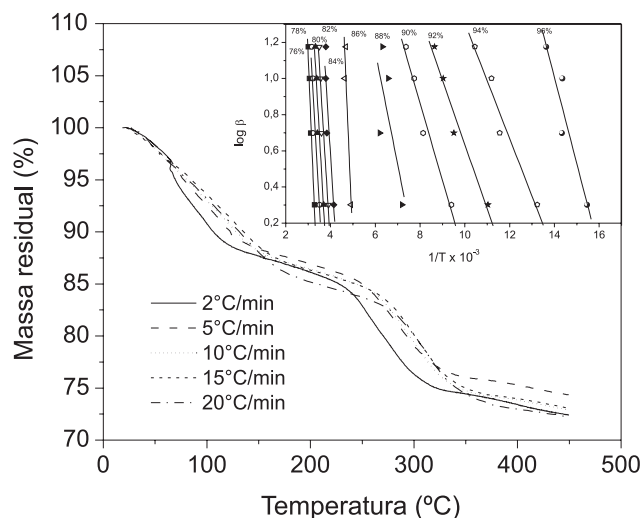


Figura 3. Curvas termogravimétricas da zeólita ocluída com 60% de nitrogênio (N60A) em diferentes razões de aquecimento: (—) 2%; (- - -) 5%; (.....) 10%; (- - -) 15%; e (- · - ·) 20%. Em destaque logaritmo da razão de aquecimento versus o inverso da temperatura, empregado no cálculo da energia de ativação para os processos termodegradativos da amostra N60A

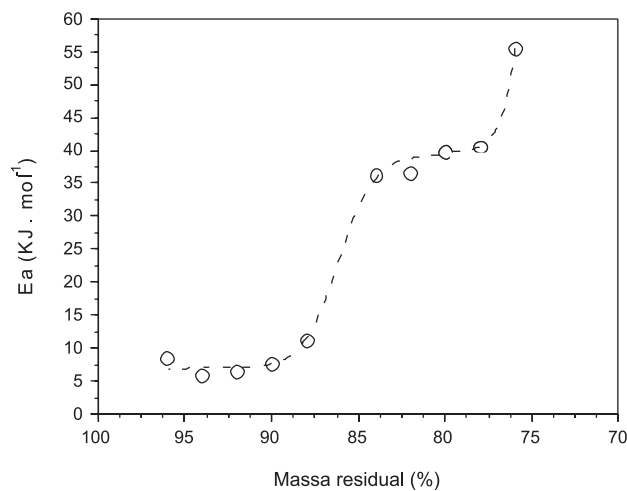


Figura 4. Massa residual versus energia de ativação para os processos termodegradativos da amostra N60A

dinâmico. Em ambas não se verificam alterações fortes nos valores de pH e de condutividades, porém se nota clara tendência a um aumento nos valores desses parâmetros. Isto parece estar relacionado como a liberação de amônia, pois nesse processo ocorre a retenção de H^+ pela estrutura da zeólita evitando o aumento da acidez do solo. Já a decomposição do nitrato em óxido estaria relacionada à polarização do íon nitrato pelos cátions intrazeolíticos, principalmente o cálcio. O poder polarizante do cálcio neste caso é muito importante, já que NO_3^- é uma base dura e, portanto, não é facilmente polarizável. Quanto mais polarizante o cátion, mais fácil será a decomposição do nitrato.

Na Tabela 3 observam-se os valores determinados de absorvância em três valores distintos de comprimento de ondas, conforme discutido nos procedimentos, para a geração do gráfico da curva padrão de $[\text{NO}_3^-]$ (mg/L) versus 2ª derivada. Obteve-se a seguinte equação da reta: $[\text{NO}_3^-] = -0,2371 + 41,3125 \times (2^\text{a} \text{ derivada})$, com coeficiente de correlação $R = 0,9997$ e desvio padrão $\text{SD} = 0,0498$.

Na Tabela 4 estão os dados da absorvância e “2ª derivada” para todas as amostras, coletadas durante 32 dias, nos ensaios de N60Aew, N60Adw, N60Aes e N60Ads, respectivamente.

Tabela 2. pH e condutividade dos sobrenadantes

Tempo (h)	N60A em água desionizada				N60A em solução solo simulado			
	Estático		Dinâmico		Estático		Dinâmico	
	pH	Ω ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Ω ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Ω ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Ω ($\mu\text{S/cm}$)
1	6,61	244,5	6,70	223,6	6,52	1400	6,75	1394
3	6,75	306,0	6,73	291,9	6,46	1418	6,10	1466
7	6,88	295,8	6,96	315,6	6,25	1421	6,20	1482
23	6,85	355,4	6,86	419,9	6,34	1452	6,22	1481
59	6,99	368,7	7,00	386,4	5,97	1450	6,28	1505
126	7,02	412,3	7,05	423,0	6,02	1461	6,45	1519
189	7,13	438,5	7,16	436,4	5,90	1496	6,46	1551
290	7,25	434,5	7,18	422,4	6,26	1509	6,52	1559
382	7,29	458,5	7,38	444,4	6,30	1526	6,57	1602
800	7,07	502,7	7,27	540,1	6,09	1630	-	-

Tabela 3. Absorbância dos padrões de nitrato e 2ª derivada

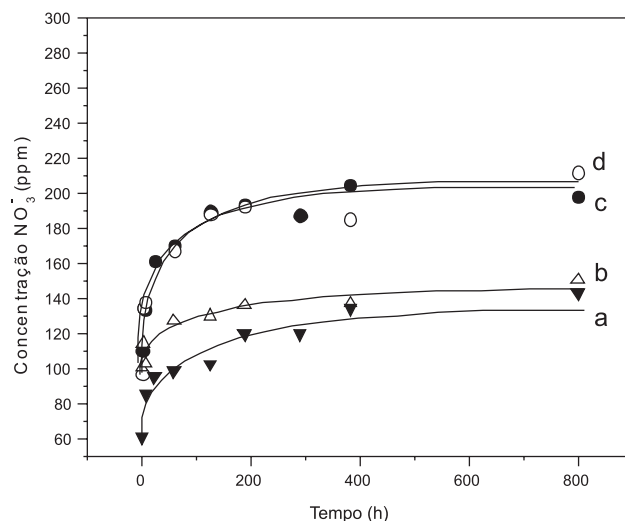
Conc. (mg/L)	Absorbância			2ª Deriv.
	Abs (210,00 nm)	Abs (220,00 nm)	Abs (230,00 nm)	
0,5	0,1228	0,0703	0,037	0,0192
0,75	0,1550	0,0867	0,0425	0,0241
1	0,1759	0,0923	0,0376	0,0289
2,5	0,3519	0,1677	0,0487	0,0652
5	0,6668	0,3096	0,0797	0,1273

Os dados da “2ª derivada” para cada amostra são substituídos na equação da reta, determinando-se assim a concentração de nitrato na amostra. Desta forma, pode-se relacionar a concentração de NO_3^- a um determinado tempo.

Com o estabelecimento dos valores da 2ª derivada para o nitrato, foram medidas as concentrações desta espécie na água e nas soluções salinas, tanto em condições estáticas quanto em condições dinâmicas, resultando nas curvas apresentadas na Figura 5. Devido a este comportamento, acredita-se que a liberação de nitrogênio total ocorre em quantidades equimolares a partir dos íons amônio e nitrato. A liberação do nitrogênio em água desionizada foi pequena, cerca de 4,5% para o teste em condições dinâmicas e 3,5% para o teste em condições estáticas, comparada à liberação do mesmo em solução salina, 11,5% para o teste em condições dinâmicas e 10,5% para o teste em condições estáticas. A pequena diferença nesses percentuais para uma mesma solução sugere a possibilidade de liberação controlada de nitrogênio no meio, principalmente devido à troca iônica ocorrida no ensaio com solução salina ter sido bastante favorável à liberação

Tabela 4. Absorbância de nitrato do sobrenadante das misturas (N60Aew, N60Adw, N60Aes e N60Ads) e a sua respectiva 2ª derivada

Tempo (h)	Neh - NaA				Ndh - NaA				Nes - NaA				Nds - NaA			
	Absorbância (nm)			2ª Deriv.	Absorbância (nm)			2ª Deriv.	Absorbância (nm)			2ª Deriv.	Absorbância (nm)			2ª Deriv.
	210	220	230		210	220	230		210	220	230		210	220	230	
1	0,3233	0,1556	0,0471	0,0592	0,2900	0,1454	0,0537	0,0529	0,2865	0,1328	0,0338	0,0547	0,2026	0,097	0,0268	0,0354
3	0,3861	0,1846	0,0542	0,0711	0,3845	0,1858	0,0581	0,071	0,3184	0,1471	0,0371	0,0613	0,2857	0,1307	0,0302	0,0545
7	0,3763	0,1781	0,0505	0,0706	0,4028	0,1967	0,0633	0,0727	0,2911	0,1342	0,033	0,0557	0,2462	0,1125	0,0261	0,0473
23	0,4638	0,2241	0,0685	0,0841	0,5301	0,2517	0,0719	0,0986	0,3582	0,1668	0,0441	0,0687	0,2815	0,1307	0,0319	0,052
59	0,4889	0,2368	0,073	0,0883	0,4628	0,2174	0,059	0,087	0,3484	0,1604	0,0399	0,0675	0,3035	0,1431	0,0365	0,0538
126	0,552	0,274	0,0938	0,0978	0,5148	0,2417	0,0656	0,097	0,3585	0,1675	0,0453	0,0688	0,306	0,1426	0,0348	0,0556
189	0,5594	0,2747	0,0895	0,0995	0,5241	0,2434	0,0619	0,0992	0,3746	0,1732	0,0435	0,0717	0,3621	0,1724	0,0466	0,0639
290	0,5367	0,2595	0,0791	0,0968	0,4081	0,1891	0,0475	0,0774	0,2873	0,1333	0,034	0,0547	0,3493	0,163	0,0405	0,0638
382	0,5735	0,2723	0,0762	0,1051	0,5011	0,2304	0,0554	0,0957	0,3738	0,1721	0,0426	0,0722	0,3842	0,179	0,0448	0,071
800	0,551	0,2559	0,0628	0,102	0,5907	0,273	0,0638	0,1085	0,4315	0,2018	0,0509	0,0788	-	-	-	-

**Figura 5.** Liberação de NO_3^- nos ensaios realizados: processo dinâmico em solução salina (a) e em água (b); e processo estático em água (c) e em solução salina (d)

de nitrogênio, que tem sido atribuída às interações eletrostáticas (compensação de carga) com a estrutura da zeólita.

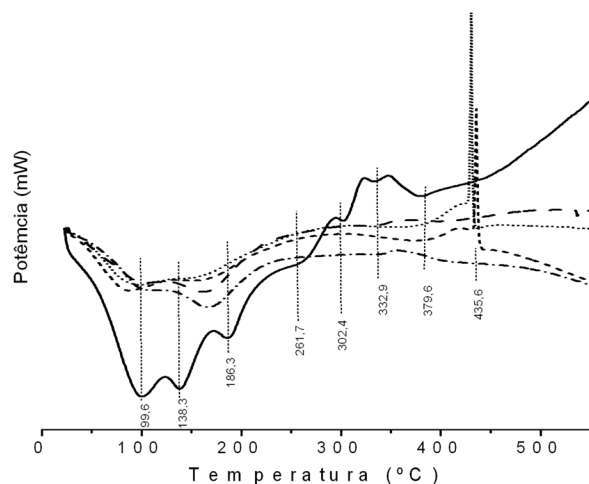
Outro aspecto relevante foram os baixos valores para as velocidades iniciais, mesmo no caso da água como meio eluente, Tabela 5. Já nas soluções, a velocidade inicial é ainda menor, porém os resultados obtidos quando no equilíbrio não foram tão expressivos quanto na água. Além dessas características, o sistema apresenta ainda um intervalo de tempo de liberação superior a 200 h.

Ao final de 800 h de teste, os sólidos zeolíticos (N60A, N60Aew, N60Adw, N60Aes e N60Ads) foram submetidos a análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando verificar quantidades remanescentes de nitrato de amônio contido nos poros da zeólita, bem como os efeitos calorimétricos aos quais estariam sujeitas tanto a estrutura hospedeira, quanto o sal ocluído, Figura 6.

As curvas calorimétricas revelaram vários eventos térmicos, desde aqueles em torno de 100 °C, quanto em temperaturas mais elevadas, e foram majoritariamente endotérmicos. Mas além destes, ocorreram eventos exotérmicos nas duas amostras submetidas à solução salina, que são atribuídos a um possível processo de cristalização. Os vários eventos endotérmicos observados em diferentes temperaturas são decorrentes da interação distinta dos íons nitrato e amônio com os sítios zeolíticos,²⁴ resultando no emprego de energias diferentes. Para tal interação, conforme a Figura 1, evidencia-se que a amônia seja eliminada, segundo reação 1, em temperaturas mais baixas (186,3 °C).

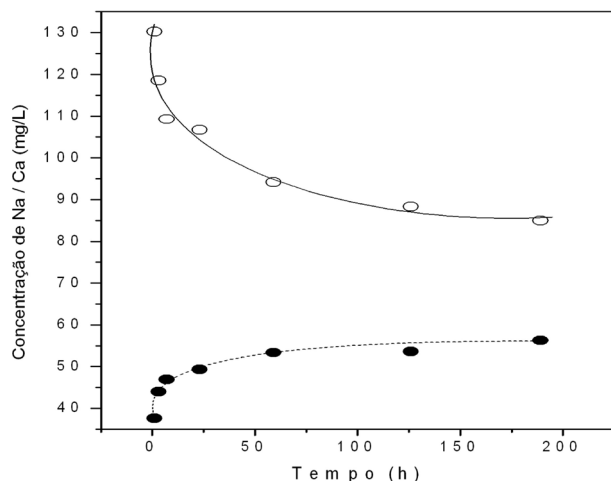
Tabela 5. Velocidade de liberação de nitrato nos testes realizados

Solução	Condição	
	Estático	Dinâmico
Água deionizada	0,91 mg s ⁻¹ L ⁻¹	0,96 mg s ⁻¹ L ⁻¹
Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; K ⁺	0,46 mg s ⁻¹ L ⁻¹	0,50 mg s ⁻¹ L ⁻¹

**Figura 6.** Calorimetria exploratória diferencial da amostra N60A e do último tempo dos ensaios realizados: (—) N60A; (- - -) N60Adw; (—) N60Ads; (...) N60Aes; e (---) N60Aew

O evento em aproximadamente 261,7 °C pode ser atribuído à eliminação de NO₂, segundo a reação 2.

A fotometria de chama para sódio e cálcio, realizada com o sobrenadante das amostras do teste com solução salina em condições estática, é apresentada na Figura 7.

**Figura 7.** Fotometria de sódio (●) e cálcio (○) no processo estático com solução salina

A liberação de íons ocluídos na zeólita envolve duas reações diferentes, troca de cátion e dissolução. Cátions contidos na estrutura da zeólita são prontamente permutados com os cátions presentes na solução. Como já é estabelecida, a taxa de troca de cátions é significativamente afetada pelo tipo de zeólita como também pela concentração e espécies de cátions em solução;^{25,26} por outro lado, sal ocluído é libertado principalmente através de dissolução, porque existe como complexo neutro dentro dos poros de zeólita.¹³ Liberação através de dissolução acontece por hidratação e difusão dentro de poros de

zeólita. Para a solução salina há troca iônica e dissolução devido à presença de cátions, enquanto que para a água deionizada só resulta em dissolução do sal ocluído. Assim, o ensaio com solução salina resultou em uma velocidade de liberação mais lenta de NO₃⁻, enquanto que o teste com água desionizada conduziu a uma maior velocidade (Tabela 5). Acredita-se que a liberação em solução salina resulta em uma taxa de liberação inicial mais alta de NH₄⁺ do que NO₃⁻, e em quantidade equimolar para estes mesmos íons em água deionizada.

A diferença na quantia cumulativa de nitrato liberado entre a solução salina e a água desionizada parece ser resultado da presença de eletrólito, que pode inibir a hidratação do sal ocluído.

A diminuição na taxa de liberação durante o período inicial parece ser o resultado das várias condições de hidratação dos sais ocluídos. É impossível evitar por completo a hidratação do sal durante a oclusão, pois este procedimento requer lavagem com água. Presumivelmente ocorre hidratação fora do poro da zeólita e parcialmente próxima da entrada do poro, como também no próprio poro. Nas duas primeiras situações poderiam ser liberados facilmente para resultar em uma taxa de liberação inicial alta. Devido à difusão pela passagem através de poros estreitos dentro da zeólita, os íons mais próximos à janela dos poros seriam favorecidos, difundindo-se primeiro para a solução. Assim, os resultados sugerem a possibilidade de se controlar a liberação de sais ocluídos em zeólitas.

CONCLUSÃO

As curvas termogravimétricas indicaram que a água está agregada de forma distinta no interior da zeólita e a amônia é eliminada segundo uma reação de decomposição térmica.

A energia de ativação calculada através do método de Osawa indicou fraca interação da água com a estrutura zeolítica. Entre 330 e 400 °C ocorreu volatilização de amônia com valores crescentes de energia de ativação, indicando haver forte associação com a estrutura da zeólita.

A zeólita com sal ocluído exibiu propriedades de lenta liberação de nutrientes, comportamento justificado pela presença de sais na superfície externa da zeólita. A presença de eletrólito na solução mostrou pequeno efeito na cinética de liberação.

Em condição estática, a taxa de liberação de sal ocluído parece ser afetada pela lenta difusão dos íons completamente hidratados da superfície da zeólita para a solução. Já em condições dinâmicas, o processo de liberação é governado pela saída dos íons do interior da zeólita.

A solução salina favorece a liberação de nitrogênio à medida que ocorre compensação de carga eletrostática, oferecendo a possibilidade de uma liberação controlada.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

- Janas, J.; Shishido, T.; Che, M.; Dzwigaj, S.; *Appl. Catal., B* **2009**, *89*, 196.
- Rehakova, M.; Cuvanova, S.; Gaval'ova, Z.; Rimar, J.; *Chemicke Listy* **2003**, *97*, 260.
- Kazemimoghadam, M.; *Desalination* **2010**, *251*, 176.
- Nishimura, G.; Shiraishi, Y.; Hirai, T.; *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1096.
- Saltali, K.; Sari, A.; Aydin, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 258.
- Wang, S. B.; Zhu, Z. H.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 946.

7. Dal Bosco, S. M.; Jimenez, R. S.; Carvalho, W. A.; *Eclét. Quím.* **2004**, 29, 47.
8. Fungaro, D. A.; Flues, M. S.-M.; Celebroni, A. P.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 582.
9. Pergher, S. B. C.; Oliveira, L. C. A.; Smaniotto, A.; Petkowicz, D. I.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 751.
10. Bernardi, A. C. C.; V.-Bernardi, M. R.; Werneck, C. G.; Haim, P. G.; Monte, M. B. M.; *Horticultura Brasileira* **2005**, 23, 920.
11. Bernardi, A. C. d. C.; Werneck, C. G.; Haim, P. G.; Rezende, N. d. G. d. A. d. M.; Paiva, P. R. P.; Monte, M. B. d. M.; *Revista Brasileira de Fruticultura* **2008**, 30, 794.
12. Carvalho, A.; Pires, J.; Veloso, P.; Machado, M.; de Carvalho, M. B.; Rocha, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 163.
13. Park, M.; Shin, S. C.; Choi, C. L.; Lee, D. H.; Lim, W. T.; Komarneni, S.; Kim, M. C.; Choi, J.; Heo, N. H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 50, 91.
14. Kaown, D.; Koh, D. C.; Lee, K. K.; *J. Hydrology* **2009**, 366, 101.
15. Kundu, M. C.; Mandal, B.; Sarkar, D.; *Environmental Monitoring and Assessment* **2008**, 146, 183.
16. Bernardi, A. C. d. C.; Werneck, C. G.; Haim, P. G.; Botrel, N.; Oiano-Neto, J.; Monte, M. B. d. M.; Verruma-Bernardi, M. R.; *Horticultura Brasileira* **2007**, 25, 306.
17. Park, M.; Kim, J. S.; Choi, C. L.; Kim, J. E.; Heo, N. H.; Komarneni, S.; Choi, J.; *J. Controlled Release* **2005**, 106, 44.
18. Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 32, 1882.
19. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D.; *Análise Térmica de Materiais*, Editora Artliber Ltda: São Paulo, 2002.
20. Rehakova, M.; Cuvanova, S.; Dzivak, M.; Rimar, J.; Gaval'ova, Z.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2004**, 8, 397.
21. Oliveira, F. M. d.; *Analytica* **2007**, 27, 80.
22. Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Lefebvre, J.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 78, 1009.
23. Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N.; *Ceram. Int.* **2001**, 27, 351.
24. Kaushik, V. K.; Vijayalakshmi, R. P.; Choudary, N. V.; Bhat, S. G. T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 51, 139.
25. Higgins, F. M.; de Leeuw, N. H.; Parker, S. C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 124.
26. Suffritti, G. B.; Demontis, P.; Gulin-Gonzalez, J.; Sale, R.; *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica B-General Physics Relativity Astronomy and Mathematical Physics and Methods* **2008**, 123, 1553