



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESTUDO SOBRE ZEÓLITAS 4A DE LIBERAÇÃO LENTA DE NUTRIENTES

TAÍSI DAINE INÁCIO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESTUDO SOBRE ZEÓLITAS 4A DE LIBERAÇÃO LENTA DE NUTRIENTES

TAÍSI DAINE INÁCIO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). CARLA MARIA NUNES AZEVEDO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Agosto, 2016



ESTUDO SOBRE ZEÓLITAS 4A DE LIBERAÇÃO LENTA DE NUTRIENTES

CANDIDATA: TAÍSI DAINE INÁCIO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Carla Azevedo

DRA. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO - ORIENTADORA

Marçal Pires

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Liliana Amaral Féris

DRA. LILIANA AMARAL FÉRIS - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - UFRGS

Rosane Ligabue

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

“Pensamentos valem e vivem pela observação exata ou nova, pela reflexão aguda ou profunda não menos querem a originalidade, a simplicidade e a graça do dizer.”

(Machado de Assis)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais pelo apoio e incentivo para nunca deixar de estudar. Aos meus familiares e amigos pela compreensão e paciência por não poder sempre estar presente em encontros.

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Carla M. N. Azevedo e ao professor Dr. Marçal Pires pela orientação, paciência durante a pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental da PUCRS pelo aprendizado profissional e momentos de descontração.

À professora Dr^a. Rosane Ligabue e ao Wesley do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) e Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) pelas orientações na análise termogravimétricas.

Ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) pelas análises de microscopia e aos funcionários.

Ao Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) pelas análises de DRX e ao Dr. Roberto Hübler e Dr. André.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	11
RESUMO	13
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Fertilizantes	22
3.2. Zeólitas.....	25
3.3. Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão	28
3.4. Fertilizantes de liberação lenta de nutrientes.....	31
3.5. Técnicas de caracterização de zeólitas e dos lixiviados.....	35
3.5.1. Espectroscopia no Infravermelho	36
3.5.2. Difração de Raios X	37
3.5.3. Análise Térmica	38
3.5.4. Potenciometria com Eletrodo Íon Seletivo	39
3.5.5. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Reagentes e soluções.....	42
4.2. Síntese de zeólitas 4A.....	42
4.3. Processo de oclusão das zeólitas 4A com NH_4NO_3	43
4.4. Ensaio de lixiviação das zeólitas ocluídas	44
4.4.1. Sistema estático.....	44

4.4.2. Sistema dinâmico.....	45
4.5. Métodos de analíticos de caracterização das zeólitas e seus lixiviados	45
4.5.1. Caracterização das zeólitas	45
4.5.2. Caracterização química dos lixiviados	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Caracterização das zeólitas	49
5.2. Acompanhamento da liberação de íons pelas zeólitas ocluídas.....	60
5.2.1 Sistema estático	60
5.2.2 Ensaio dinâmico	67
6. CONCLUSÃO.....	74
7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS	90
APÊNDICES	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura de uma zeólita do tipo A (Luz, 1995).....	26
Figura 3.2. Diagrama estrutural da célula unitária da zeólita do tipo A (adaptado de Petrov, Michalev, 2012).....	27
Figura 3.2. Espectro de Infravermelho da zeólita A (adaptado de Andrade, 2009). .	36
Figura 3.3. Difratoograma da zeólita 4A (adaptado de Rao et al, 2003).....	37
Figura 3.4. Análise termogravimétrica de zeólita ocluída (adaptado de Andrade et al, 2011).....	39
Figura 4.1. Fluxograma da síntese da zeólita 4A adaptado de Cardoso et al. 2015.	43
Figura 4.2. Sistema em fluxo de lixiviação das zeólitas ocluídas.....	45
Figura 5.1. Imagens de microscopia e espectros EDS da zeólita comercial (A), zeólita sintetizada (B) e zeólita sintetizada ocluída com NH_4NO_3 (C).....	50
Figura 5.2. Espectros FTIR das zeólitas 4A sintetizada (azul) e comercial (laranja).	51
Figura 5.3. Espectros FTIR da zeólita sintetizada antes (azul) e após (verde) oclusão com nitrato de amônio.....	52
Figura 5.4. Difratoogramas de Raios X das zeólitas 4A sintetizada (azul) e zeólita comercial (vermelho).....	53
Figura 5.5. Difratoogramas de Raios X das zeólita 4A sintetizada antes (azul) e após (verde) a oclusão de nitrato de amônio.....	54
Figura 5.6. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.	55
Figura 5.7. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita comercial.....	56
Figura 5.8. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita sintetizada e ocluída com NH_4NO_3	57
Figura 5.9. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita comercial e ocluída com NH_4NO_3	59

Figura 5.10. Teores de amônio e nitrato liberados em água deionizada ao longo do tempo de contato.	61
Figura 5.11. Teores de amônio e de nitrato liberados em solução salina ao longo do tempo de contato.	61
Figura 5.12. Espectros FTIR da zeólita ocluída antes (verde) e após imersão em solução salina (laranja)	63
Figura 5.13. Curvas TGA da zeólita sintetizada (azul), zeólita sintetizada e ocluída com NH_4NO_3 (verde) e zeólitas sintetizadas e ocluídas submetidas a 43 dias de contato com água (preta) e com solução salina (laranja), em ensaio estático.	64
Figura 5.14. Teores de íons Na^+ liberados em água e em solução salina, ao longo do tempo de contato.	66
Figura 5.15. Teores de íons K^+ liberados em água e em solução salina, ao longo do tempo de contato.	66
Figura 5.16. Liberação, em água, de íons amônio e nitrato: (A) tempo total de ensaio e (B) intervalo de 40 à 120h pela zeólita sintetizada ocluída.	67
Figura 5.17. Liberação, em solução salina, de íons amônio e nitrato: (A) tempo total de ensaio e (B) intervalo de 40 à 120h pela zeólita sintetizada ocluída.	69
Figura 5.18. Liberação, em solução salina, de íons amônio e nitrato pela zeólita comercial ocluída.	70
Figura 5.19. Teores de íons Na^+ liberados em água e em solução salina da zeólita sintetizada.	72
Figura 5.20. Teores de íons K^+ liberados em água e em solução salina da zeólita sintetizada.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Condutividade elétrica e pH da solução salina e da água, após diferentes tempos de contato com as zeólitas ocluídas 1:2. Médias para medidas triplicatas.	65
Tabela 5.2. Resultados de pH e condutividade para o ensaio dinâmico.	71

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANDA	Associação Nacional Para Difusão de Adubos
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difração de Raios X, do inglês <i>X-ray Diffraction</i>
DTG	Termogravimetria Diferencial, do inglês <i>Derivative thermogravimetry</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FEG	Emissão de campo, do inglês <i>Field Emission Guns</i>
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>
IFR	<i>International Fertilizer Industry Association</i> do português Associação Internacional da Indústria de Fertilizantes
IQE	Indústria Química del Ebro S.A
ISE	Eletrodo Íon Seletivo, do inglês <i>Ion-selective Electrode</i>
LQAmb	Laboratório de Química Analítica Ambiental
meq g ⁻¹	Miliequivalente por grama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mmol L ⁻¹	Milimol por Litro
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
RNA	Ácido Ribonucleico
SRF	Fertilizante de Liberação Lenta, do inglês <i>Slow-Release Fertilizer</i>
SS	Solução salina simuladora do solo

TGA

Análise Termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetric Analysis*

RESUMO

INÁCIO, Taísi D. **Estudo Sobre Zeólitas 4A de Liberação Lenta de Nutrientes.** Porto Alegre. 2016. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O uso intensivo de fertilizantes convencionais hidrossolúveis tem sido motivo de preocupação, pois em excesso não são aproveitados de forma eficiente pelas plantas, além das perdas ocorridas no meio ambiente por lixiviação e/ou volatilização. Estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de fertilizantes mais eficientes como alternativa aos convencionais, destacando-se os fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, que evitam perdas de espécies componentes por lixiviação ou volatilização. As zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos, que possuem propriedades de adsorção, troca catiônica e retenção de água e podem ser utilizadas como fertilizantes, pois são capazes de disponibilizar nutrientes e água. As grandes quantidades de cinzas geradas através da combustão do carvão fóssil são de interesse tecnológico, devido à possibilidade do seu aproveitamento como matéria-prima para síntese de zeólitas, reduzindo o impacto ambiental causado por este subproduto industrial. O presente trabalho visa o preparo de zeólitas 4A fertilizantes, sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão fóssil e enriquecidas com nitrato de amônio por processo de oclusão, para liberação lenta de nutrientes. As zeólitas sintetizadas e ocluídas foram caracterizadas por MEV-EDS, DRX, FTIR e TGA, adotando-se zeólitas 4A comerciais como referência. O enriquecimento da zeólita sintetizada e ocluída com sal nitrogenado em proporção 1:2 (zeólita:NH₄NO₃), apresentou uma incorporação de 21,1% do sal, enquanto que a comercial 19,8%, teores estimados por análise termogravimétrica. Os ensaios de lixiviação em sistemas estático e dinâmico, conduzidos em água e solução salina, resultaram em diferentes comportamentos de liberação dos íons amônio e nitrato evidenciando os mecanismos de dissolução do sal e de troca iônica intermediada pela zeólita em solução eletrólito. A liberação lenta dos nutrientes, em especial de amônio, foi observada tanto em ensaios em fluxo quanto estáticos, com concentrações mensuráveis em tempos relativamente longos (de 100 a 1.000 h). Análises complementares por FTIR e TGA indicaram a presença do sal ocluído na

estrutura zeolítica, mesmo após 1.032 h de contato em solução salina (sistema estático), sugerindo o uso da zeólita enriquecida como material fertilizante na liberação lenta e contínua de nutrientes. Os resultados de lixiviação em fluxo também sinalizaram seu potencial uso como matriz fertilizante para liberação controlada de nutrientes.

Palavras-Chaves: zeólitas, fertilizantes de lenta liberação, cinzas leves de carvão.

ABSTRACT

INÁCIO, Taísi D. **Study of the slow release of nutrients in Zeolite 4A.** Porto Alegre. 2016. Master. Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The intensive use of conventional water-soluble fertilizers has been a concern, because in excess they are not efficiently used by the plants, in addition to losses in the environment due to leaching and/or volatilization. Studies have been performed for the development of more efficient fertilizers as an alternative attractive strategy to conventional fertilizers, due to optimization of processes associated with slow release of nutrients, preventing the loss of component species leaching or volatilization and reduce the cost of this resource. Zeolites are crystalline hydrated aluminosilicates with adsorption, cation exchange and water retention properties; and can be used as fertilizers as they are able to provide nutrients and water. Ashes produced through the combustion of fossil fuel are of technological interest. The large amount of residue produced allows the use as raw material for synthesis of zeolites, in addition to reducing the environmental impact caused by this industrial byproduct. This work aims at the preparation of zeolites 4A fertilizers, synthesized from fly ash from brown coal and enriched with salts for slow release nutrients. The synthesized and occluded zeolites were characterized by SEM-EDS, XRD, IR and TGA, commercial zeolite 4A was used as reference. The enrichment of the zeolite synthesized and occluded with nitrogenous salt in a ratio of 1: 2 (zeolite: NH_4NO_3) presented a 21.1% incorporation of the salt, while the commercial zeolite 19.8%, estimated by thermogravimetric analysis. Leaching tests in static and dynamic systems, conducted in water and salt solution, resulted in different behavior of ammonium and nitrate ion release, showing the mechanisms of salt dissolution and ion exchange intermediated by zeolite in electrolyte solution. The slow release of nutrients, in particular ammonium, trials was observed in both flow and static, with measurable concentrations in relatively long times (from 100 to 1000 h). The results of IR and TGA of the zeolite synthesized occluded after 1,032 h of contact in saline (static system), presented evidence regarding the salt, suggesting the use of enriched zeolite as an ideal fertilizer material in the slow release of nutrients. The results showed a better performance for the zeolite synthesized, compared to the

commercial ones, releasing the ions more slowly, suggesting their potential use as fertilizer matrix for controlled release of nutrients.

Key Words: zeolites, slow-release fertilizer, fly ash from coal.

1. INTRODUÇÃO

As cinzas geradas através da combustão do carvão fóssil nas usinas termelétricas são de interesse tecnológico. Existem pelo menos duas razões para isso no Brasil: a grande quantidade de resíduo gerado (onde somente os estados do Sul são responsáveis pela geração de aproximadamente 3×10^6 t) e o aproveitamento deste material como matéria-prima para síntese de zeólitas (Levandowski; Kalkreuth, 2009). A síntese de materiais zeolíticos a partir das cinzas de carvão fóssil é uma alternativa para minimizar as enormes quantidades deste resíduo, reduzindo o impacto ambiental causado por este subproduto industrial.

As zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão devido aos altos teores de silício e alumínio encontrados neste resíduo (Luz, 1995; Vadapalli et al., 2010). Esses materiais são aluminossilicatos cristalinos hidratados com estruturas constituídas por tetraedros de TO_4 (onde T representa Si e Al), contendo, metais alcalinos ou alcalinos terrosos como íons compensadores da carga estrutural negativa, conferindo a este material propriedades que atribuem interesse em termos de adsorção, troca catiônica e retenção de água. Uma possibilidade de aplicação da zeólita é seu uso como fertilizante, pois são capazes de disponibilizar nutrientes e água (Luz, 1995; Park et al., 2005).

Fertilizante é uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, que fornece um ou mais nutrientes a planta. A sua utilização é um procedimento agrícola que promove aumento de produtividade, além de colaborar na melhoria da qualidade dos alimentos (Zhang W., Zhang X. 2007). Para minimizar as perdas de nutrientes ocasionadas por fertilizantes convencionais, diversos estudos têm proposto a utilização de zeólitas, pois estas permitem uma liberação gradativa de nutrientes (Ming, Allen, 2001; Reháková et al., 2004; Park et al., 2001). A principal

diferença entre os fertilizantes convencionais e os de liberação lenta é que, enquanto os convencionais têm sua reação e disponibilização de nutrientes totalmente dependente do solo e da imprevisibilidade de fatores abióticos, os de liberação lenta permitem previsão, dentro de certos limites, do padrão de liberação dos nutrientes ao longo do tempo (Carvalho et al., 2003; Park et al., 2001; Andrade et al., 2011).

No cultivo zeopônico as plantas são tratadas em substrato composto pelo material zeolítico, por vezes misturado a rochas fosfáticas ou por sais incorporados, funcionando como um sistema de liberação lenta de nutrientes para o solo (Ming, Allen, 2001; Reháková et al., 2004; Bernardi et al., 2013). Zeólitas são especialmente eficientes nesta função, pois, podem melhorar as propriedades como a elevada habilidade na adsorção de íons, a capacidade dos cátions trocáveis de sua estrutura com os cátions disponíveis no solo, a alta capacidade de retenção de água livre nos canais além de permitir um melhor controle da disponibilidade de água (Ming, Allen, 2001; Reháková et al., 2004; Bernardi et al. 2008; Andrade et al., 2011).

Uma característica de interesse é a capacidade aumentar o armazenamento de nutrientes nas zeólitas por enriquecimento com sais em seus poros através do processo de oclusão (Park et al., 2001; Andrade et al., 2011). O processo de oclusão permite a troca de cátions da sua estrutura constituindo um possível mecanismo de fertilizante de liberação lenta de nutrientes.

Neste contexto, um estudo visando sintetizar zeólitas 4A, a partir das cinzas de carvão fóssil, enriquecidas com fertilizantes avaliando sua capacidade de liberar esses nutrientes no solo se faz importante, pois além do uso de cinzas de carvão para a síntese de zeólitas ser um processo de grande interesse comercial, este possibilita o aproveitamento deste resíduo sólido e indesejável gerando também um produto de alto valor agregado.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar zeólitas 4A, a partir das cinzas de carvão fóssil, enriquecidas com nitrato de amônio, por processo de oclusão, e avaliar a liberação dos íons incorporados.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar zeólitas 4A a partir das cinzas leves de carvão fóssil por processo hidrotérmico alcalino e caracterizá-las química, morfológica e mineralogicamente.
- Incorporar, por processo de oclusão, o sal de nitrato de amônio nas zeólitas sintetizadas e caracterizar com parâmetros físico-químicos e mineralógicos a incorporação dos nutrientes nas zeólitas.
- Avaliar a liberação dos nutrientes incorporados às zeólitas em sistemas estático e dinâmico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, (do inglês (FAO) *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) é necessário gerenciar os ecossistemas de forma sustentável para garantir uma produção alimentícia suficiente para a população (IFA,2000). Atualmente, diversas estratégias visando melhorar o condicionamento das culturas agrícolas são necessárias, devido ao crescimento populacional e a conseqüente necessidade de uma maior produção de alimentos.

A utilização de fertilizantes é um procedimento agrícola que promove aumento de produtividade. Sendo assim, o uso adequado de fertilizantes se tornou estratégia indispensável para a manutenção sustentável de alimentos. Desta forma, o fertilizante é o principal carreador de nutrientes utilizados na agricultura, aumentando a produção e colaborando na melhoria da qualidade dos alimentos (Zhang W., Zhang X. 2007).

Segundo a Associação Nacional de Difusão de Adubos - ANDA, o consumo de fertilizantes no Brasil vem crescendo. Só em 2014, a quantidade de fertilizantes entregues ao consumidor final chegou a mais de 32 toneladas, em 2015 o valor foi de 28 toneladas, demonstrando o grande dispêndio deste insumo (ANDA, 2015).

Contudo, podem ocorrer efeitos adversos pelo consumo excessivo de fertilizantes em culturas agrícolas, uma vez que há necessidade de produzir alimentos com qualidade, mas também a necessidade de reduzir os impactos no ambiente causados pela quantidade remanescente de fertilizante no solo (Tasca et al., 2011; Casarin, Stipp, 2013; Villalba et al., 2014).

3.1. Fertilizantes

Segundo o Decreto de 4954/2004 que regulamenta a Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, fertilizante é uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas, sendo que as categorias maiores de fertilizantes consistem em:

- a) Fertilizante mineral: produto de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtido por processo físico, químico ou físico-químico fornecedor de um ou mais nutrientes de plantas;
- b) Fertilizante orgânico: produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais;
- c) Fertilizante organomineral: produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos;

Os nutrientes necessários para o bom desenvolvimento de uma cultura são divididos em macro e micronutrientes capazes de proporcionar um ambiente adequado para o solo. Os elementos macronutrientes responsáveis pelo crescimento e fortalecimento das plantas são o nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo o nitrogênio, fósforo e potássio os elementos considerados mais importantes. Em baixas concentrações, mas também importantes para o crescimento das plantas, encontram-se os micronutrientes boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício, sódio e cobalto (Dias, 2006; Brasil, 2008).

As trocas de culturas acarretam no esgotamento de elementos nutrientes no solo, que são indispensáveis para o crescimento e fortalecimento das plantas e, conseqüentemente, para obtenção de alimentos mais nutritivos. Os fertilizantes são usados para compensar a falta desses nutrientes e podem apresentar-se na forma de pó, farelo, granulado ou em cristais (Alcarde, Guidolin, Lopes, 1998; IFR, 2000). O seu manejo adequado colabora na melhora da produtividade maximizando a

eficiência dos fertilizantes (Nascimento, Neto, 1995; Peng et al., 2010; Muller et al., 2013; Gaudin et al., 2015). Entre outras práticas, o desenvolvimento de novas estratégias visando à liberação controlada de nutrientes, de acordo com a necessidade da planta, também tem sido utilizada (Shaviv, Mikkelsen, 1993; Brasil, 2008).

A combinação fertilizante de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) é a mais empregada comercialmente. O nitrogênio é o mais importante dos elementos, pois é responsável pela composição dos aminoácidos e, por conseguinte das proteínas, fazendo parte das bases das purínicas e pirimidínicas, constituindo os ácidos nucléicos (RNA e DNA), e da clorofila. O fósforo é responsável pela energia e crescimento das raízes e pela melhora da qualidade de grãos e frutos. Já o potássio contribui no fortalecimento da planta, auxiliando no controle osmótico do fluxo de água, como também em processos metabólicos de ativação enzimática (Brasil, 2008). Os principais componentes das formulações fertilizantes são a ureia, o sulfato de amônio, nitrato de amônio, o nitrato de amônio e cálcio, o superfosfato simples, o superfosfato triplo, o monoamônio fosfato, o diamônio fosfato, o cloreto de potássio e o sulfato de potássio, sendo a combinação de nitrogênio, fósforo e potássio é a mais utilizada (IFR, 2000).

O uso excessivo de fertilizantes tem sido motivo de preocupação, pois o excesso de nutrientes não é aproveitado de forma plena pela planta, sendo perdido por lixiviação e/ou volatilizado, contribuindo para emissão de gases ao ambiente e para a eutrofização da água (Tasca et al., 2011). Müller da Silva et al. (2013) avaliaram o efeito do aumento de doses de fertilizantes (NPK) empregados na cultura de eucalipto. O experimento envolveu seis diferentes tratamentos (T1 = sem adubo, T2 = 40 kg 1 N; 16 kg P; 53 kg 1 K, T3 = 2 vezes T2, T4 = 3 vezes T2, T5 = 4 vezes T2; T6 = T3 duas aplicações após 3 meses) por dois anos. Os resultados deste experimento indicaram que os tratamentos que envolveram maiores concentrações de fertilizantes exibiram uma melhora da produtividade em um ano, quando comparado com as medidas após dois anos. Os autores sugerem a necessidade de reduzir o número de aplicações de fertilizantes para não haver perdas e lixiviação dos nutrientes não aproveitados.

Dentre os fertilizantes nitrogenados destaca-se a ureia, por ser de baixo custo (Azeem et al., 2014). A ureia, quando aplicada na superfície do solo, acarreta em perdas de nitrogênio por volatilização (Tasca et al., 2011). Quando aplicada ao solo a ureia é hidrolisada pela enzima uréase formando o carbonato de amônio que se decompõe em amônio, bicarbonato e hidroxila. Com isso, ocorre o consumo de íons hidrogênio e, conseqüentemente, a elevação do pH, acarretando em conversão do amônio em amônia, que pode ser perdida por volatilização (Tasca et al., 2011; Casarin, Sttipp, 2013; Villalba et al., 2014). A extensão das perdas depende das características ambientais como tipo de solo, a forma de aplicação do fertilizante (na superfície ou incorporado ao solo) e temperatura (Tasca et al., 2011; Bernardi et al., 2008).

O nitrato de amônio também é muito comercializado por ser uma fonte rica em nitrogênio, liberado na forma de íons de amônio e nitrato. Estes íons podem lixiviar para o solo, podendo contaminar o lençol freático, além de proporcionar quantidades significativas de nitrogênio nos rios, contribuindo para o crescimento de bactérias nitrificantes que consomem o oxigênio, causando mortandade de peixes (Hickmann, 2014).

Em função das perdas de nutrientes ocasionadas por fertilizantes convencionais, diversos estudos têm sido realizados na tentativa de, não só melhorar as culturas, mas também de reduzir desperdícios e impactos ambientais (Tasca et al., 2011; Bernardi et al., 2013; Casarin, Sttip, 2013). Uma alternativa atrativa aos fertilizantes convencionais é o uso de zeólitas. Zeólitas contribuem na melhora das propriedades do solo, disponibilizando nutrientes e água para as plantas. Sua aplicação inclui o uso como substrato, composto misturado a rochas fosfáticas ou ainda enriquecidas por nutrientes possibilitando uma gradativa ação fertilizante no solo (Ming, Allen, 2001; Reháková et al., 2004; Auerbach, Carrado, Dutta, 2003; Carvalho et al., 2003; Park et al., 2001; Andrade et al., 2011; Bernardi et al., 2013).

3.2. Zeólitas

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas (Faux et al., 1997; Querol et al., 2001) e são considerados aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, que possuem estrutura composta por uma rede de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ interligados, contendo elementos do grupo dos metais alcalino e alcalinos terrosos (Querol et al., 2001). Devido a sua estrutura, as zeólitas pertencem a uma classe de material com considerável importância tecnológica, principalmente na indústria química (Faux et al., 1997).

O arranjo estrutural tridimensional destes tetraedros apresenta cavidades e canais interconectados, nos quais se encontram os íons de compensação (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O), onde íons e pequenas moléculas podem difundir facilmente através da rede cristalina zeolítica (Melo, Riella, 2010). Esta propriedade é responsável por características de interesse, como: adsorção, catálise, troca catiônica, peneira molecular e retenção de água (Luz, 1995; Luna, Schuchardt, 2001; Querol et al., 2001; Park et al., 2005).

Diversos estudos têm relatado sua aplicação industrial como suporte de catalisadores, como um substituto dos polifosfatos em detergentes, tratamento de efluentes, descontaminação do solo pelo alto poder de adsorção de metais pesados, e também como fertilizantes em solos, bem como agentes condicionadores de solo (Luna, Schuchardt, 2001; Cardoso et al., 2015; Yu et al., 2013; Luz, 1995; Park et al., 2005).

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa, assim sua estrutura permite a transferência de matéria através dos espaços intracristalinos e entre a zeólita e o meio externo (Melo, Riella, 2010). Zeólitas são especialmente eficientes como agentes condicionadores de solo, pois, podem melhorar as propriedades com a capacidade dos cátions trocáveis de sua estrutura com os cátions disponíveis no solo, além de permitir um melhor controle da disponibilidade da água. Em solos úmidos atua como agente de retenção de água e em solos secos atua disponibilizando a água (Ming, Allen, 2001; Reháková et al., 2004; Andrade et al., 2011).

As zeólitas naturais são formadas pela deposição de precipitações hidrotermais em ambientes geológicos geralmente alcalinos, sedimentos marinhos e atividades vulcânicas (Querol et al., 2001). Porém, estas zeólitas apresentam limitações, pois geralmente possuem fases impuras indesejáveis e sua composição química varia de um depósito para outro (Paprocki, 2009).

Zeólitas podem ser obtidas através de processo de síntese utilizando fontes que contenham quantidades significativas de silício e de alumínio. A síntese é vantajosa por proporcionar diferentes tipos de materiais zeolíticos e com maior grau de pureza, quando comparada com os naturais. A composição similar entre as cinzas de carvão com os materiais vulcânicos, precursores das zeólitas naturais, possibilita que estas cinzas tenham aplicação potencial como matéria-prima para a produção de zeólitas (Querol et al., 2001; Nascimento, Neumann, Cunha, 2012; Cardoso et al., 2015).

No final da década de 1940, surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, a mordenita, zeólitas A ou LTA (*Linde Type A*, referente à *Linde Division da organização Union Carbide*), X (*Faujasita Type X*) e Y (*Faujasita Type Y*) (Braga, Morgon, 2007). A Figura 3.1 apresenta a estrutura de uma zeólita A.

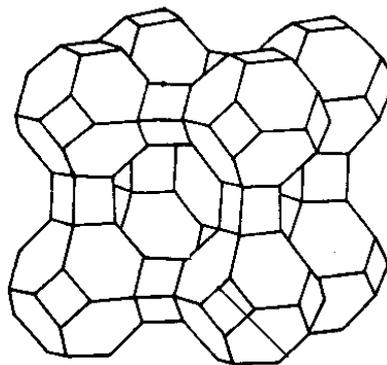


Figura 3.1. Estrutura de uma zeólita do tipo A (Luz, 1995)

A zeólita A é de grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou ração animal e na agricultura (Melo, Riella, 2010). Possui razão silício/alumínio unitária, onde sua célula unitária é constituída por 96 tetraedros de AlO_4 e de SiO_4 , no qual cada átomo

de oxigênio está ligado a um átomo de alumínio e um átomo de silício (Faux et al., 1997), como exibido na Figura 3.2.

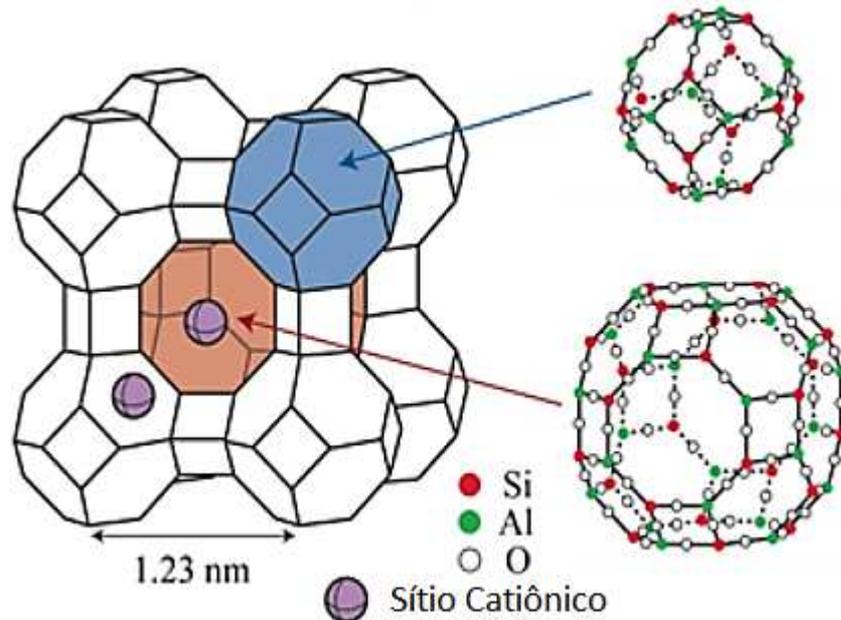


Figura 3.2. Diagrama estrutural da célula unitária da zeólita do tipo A (adaptado de Petrov, Michalev, 2012).

Este tipo é normalmente sintetizado sob a forma sódica (zeólita NaA), tendo o sódio como cátion trocável (Melo, Riella, 2010; Petrov, Michalev, 2012). Montanari et al., (2007) relataram que vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico.

As zeólitas 4A apresentam simetria cúbica, com diâmetro de poro de 0,41 nm a 0,60 nm (Querol et al., 2001). Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação, no caso da zeólita 4A este cátion é o sódio (Na^+) com abertura de poro de 4 Å (Melo, Riella, 2010). Estas características conferem propriedades específicas a zeólita na forma sódica, a qual apresenta uma alta capacidade de troca catiônica do que na forma cálcica (de abertura de poro de 5 Å). Isto se deve principalmente ao fato dos íons Ca^{2+} estarem fortemente fixados na estrutura da zeólita, em preferência aos íons Na^+ (Faux et al., 1997; Melo, Riella, 2010).

Além disso, o alumínio provoca densidades negativas sobre o oxigênio da rede, que tem a carga balanceada pela presença de sódio (contra-íon), onde quanto maior a quantidade de alumínio, maior será o poder de troca catiônica das zeólitas (Querol et al., 2001). Uma opção promissora de matéria-prima para a síntese de zeólitas é o uso de cinzas obtidas a partir da combustão do carvão fóssil, em função da sua rica composição em SiO_2 e Al_2O_3 .

3.3. Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão

Atualmente as reservas mundiais de carvão fóssil totalizam 847,5 bilhões de toneladas, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel, 2016). De acordo com Sabedot et al. (2015), a produção brasileira de carvão mineral é de $8,47 \times 10^6$ t. Das reservas nacionais de carvão fóssil, o Rio Grande do Sul detém aproximadamente 28,7 bilhões de toneladas, representando cerca de 89% do total nacional (Rohde, Machado, 2016).

Diante da grande quantidade de cinzas de carvão que são geradas no Sul do Brasil ($4,0 \times 10^6$ t), a gestão deste resíduo sólido visando o desenvolvimento sustentável é uma prática necessária (Fungaro, Bruno, 2009). Cinzas de carvão fóssil já são utilizadas em diversos ramos, como pavimentos rodoviários, aditivos em cimentos e cerâmicas (Yaping et al., 2008), assim como na fabricação de adsorventes para a captação de gases de combustão, como também remoção de metais tóxicos de águas residuais (Wei et al., 2013; Ahmaruzzaman, 2010). Outra possibilidade é a síntese das zeólitas a partir deste subproduto industrial (Yaping et al., 2008).

A composição das cinzas da combustão do carvão fóssil é uma matéria prima rica em SiO_2 e Al_2O_3 (Querol et al., 2002; Paprocki, 2009), tornando-se uma opção para a síntese de zeólitas. Zeólitas podem ser produzidas a partir de reagente puro, porém é possível sintetizar zeólitas a partir de subprodutos agregando valor a estes além de constituir assim um produto mais barato (Valtchev, Bozhilov, 2004).

Estudos relatam que a zeólita sintetizada apresenta um desempenho superior em diversas aplicações quando comparada a pura, contudo a sua aplicação prática ainda é uma desvantagem pelo seu elevado custo (Yue et al., 2016). Atualmente, há diversos trabalhos dedicados à redução de seu custo de produção (Shen et al., 2008; Majano et al., 2009; Li et al., 2010; Duan et al., 2011). As pesquisas incluem principalmente um aspecto. Procurar fontes de sílica e alumina de baixo custo para substituir os produtos químicos sintéticos contendo silício e alumínio, tais como silicato de sódio e sulfato de alumínio que são comumente utilizados como matérias-primas para sintetizar zeólita pura na indústria (Duan et al. de 2011; Yue et. al., 2016).

Em estudo publicado por Cardoso et al. (2015), foi relatada a síntese integrada de zeólitas 4A e Na-P1 utilizando cinzas leves de carvão em condições de síntese moderadas (temperatura e pressão), com reutilização ou redução de efluentes. Neste estudo, os autores concluíram que zeólita 4A sintetizada exibiu parâmetros de conformidade iguais ou maiores do que aqueles da zeólita comercial adotada como referência.

A conversão de cinzas de carvão fóssil em zeólitas por processo de fusão alcalina com tratamento hidrotérmico tem sido proposta na literatura como uma abordagem promissora para melhorar a utilização, além de uso sustentável das cinzas (Querol et al., 1997; Yaping et al., 2008; Cardoso et al., 2015). As zeólitas sintetizadas tem suas características de adsorção dependentes das condições reacionais como a concentração do reagente (NaOH) e o tempo de reação (Prado, Nascimento, Rangel, 2013). A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão é um processo bem conhecido que foi estudada por muitos pesquisadores (Querol et al., 2001; Murayama, Yamamoto, Shibata, 2002; Molina, Poole, 2004; Wei et al., 2013).

Wei et al. (2013) utilizaram cinzas de carvão para sintetizar zeólitas com topografia altamente seletiva como peneira molecular para adsorção de benzeno de corrente gasosa. O experimento de síntese foi realizado pelo tratamento hidrotérmico em meio alcalino para produzir zeólitas NaA. Em 2014, dois trabalhos publicados respectivamente por Panitchakarn et al. e Remenárová et al. utilizaram a

reação hidrotérmica como estratégia de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão a fim de obter adsorventes eficazes para o tratamento de águas residuais.

Panitchakarn et al. (2014) utilizaram cinzas de carvão como matéria prima para a síntese do material zeolítico. As cinzas foram convertidas em zeólitas por meio de fusão alcalina e tratamento hidrotérmico em diversas razões de Si/AL (0,54 – 1,84). A zeólita A foi sintetizada em proporções molares de Si/Al inferiores a 1, para utilização como adsorventes de água para a desidratação da solução de etanol. Neste estudo os produtos sintetizados mostraram-se bastante estáveis na adsorção de água pela zeólita na razão Si/Al de 0,82 mostrando o melhor desempenho.

No estudo realizado por Remenárová et al. (2014), as zeólitas também foram sintetizadas por fusão alcalina seguido de tratamento hidrotérmico, contudo diferencia-se do trabalho de Panitchakarn et al. (2014) pela alternância da solução alcalina em 1molL^{-1} e 3molL^{-1} de NaOH, respectivamente. As zeólitas obtidas nesta pesquisa mostraram-se eficientes na sorção do cádmio em águas residuais.

Recentemente, Jiang et al. (2016) descreveram a síntese de zeólitas NaA a partir de cinzas de carvão por meio de fusão alcalina e tratamento hidrotérmico, onde as zeólitas foram utilizadas como adsorventes para remoção de amônio de águas residuais. Os autores investigaram os efeitos dos parâmetros, como concentração de NaOH, temperatura e o tempo de reação, na síntese nas espécies de fases da zeólita. A zeólita obtida NaA apresentou morfologia cúbica ordenada e com áreas de superfície de $41,6\text{ m}^2/\text{g}$ em solução de 3molL^{-1} de NaOH a 353 K por 3h. O comportamento de adsorção de NH_4^+ foi alcançado sendo adsorvido em 60 min uma eficiência máxima de remoção de NH_4^+ em pH 7,0.

Uma alternativa de aplicação deste material é a sua utilização como fertilizante, aproveitando suas características de liberação lenta de nutrientes, como encontrados em alguns materiais já utilizados com a finalidade de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes.

3.4. Fertilizantes de liberação lenta de nutrientes

Estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de fertilizantes mais eficientes. Uma estratégia atrativa são os fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, que evitam as perdas de espécies componentes por lixiviação ou volatilização, além de reduzir o custo deste recurso (Shaviv, Mikkelsen, 1993; Park et al., 2005; Geng et al., 2015).

Duas denominações dos fertilizantes que liberam progressivamente nutrientes no solo são apresentadas na literatura (Shaviv, Mikkelsen, 1993; Trinh et al., 2015; Geng et al., 2015). Os fertilizantes com liberação controlada de nutrientes são aqueles que dependem de condições ambientais como temperatura, umidade, tipo de solo e, por isso, tem como prever a taxa de liberação de nutrientes, bem como a sua duração. Já os fertilizantes de liberação lenta são descritos na literatura como uma liberação do fertilizante sem considerar as variáveis ambientais (Shaviv, Mikkelsen, 1993; Liang, Liu, 2006). Ambos proporcionam liberação lenta de quantidades que atendem as necessidades metabólicas das plantas e reduzem impactos ambientais (Shaviv, Mikkelsen, 1993; Trenkel, 2010).

Segundo Azeem et al. (2009), os fertilizantes de liberação controlada podem ser classificados em três categorias: 1) compostos orgânicos subdivididos em orgânicos naturais e orgânicos nitrogenados de baixa solubilidade, que se decompõe biologicamente ou quimicamente; 2) compostos inorgânicos de baixa solubilidade, e 3) fertilizantes solúveis revestidos por barreiras físicas.

Atualmente, existem produtos que aumentam a eficiência da liberação e retenção de nutrientes através de recobrimento da superfície por materiais poliméricos, encapsulados e insolúveis, além de inibidores de uréase (Villalba et al., 2014; Li, 2003). Rychter et al. (2016) utilizaram filmes derivados de biomassa produzidos por extrusão de amido de batata com ureia como plastificante, para a fertilização de rabanete e aveia. O estudo avaliou diferentes concentrações de ureia, apresentando o melhor comportamento para a maior concentração. Porém, ainda assim, foi considerado baixo desempenho desses filmes na liberação lenta de nutrientes. Calabria et al. (2012) utilizaram compósitos de proteínas isolada de

soja/poli (ácido láctico) com triacetina como plastificante e obtiveram materiais com matriz porosa altamente ordenada de proteína isolada de soja em que estão dispersos homogeneamente NPK de liberação lenta.

Entre outros materiais revestidos por barreira física, os hidrogéis de acetato de celulose também são citados na literatura com a finalidade de fertilizante NPK e retenção de água no solo, apresentando características como a biodegradabilidade e biocompatibilidade necessárias para liberação lenta (Senna et al., 2015). A argila atapulgita foi utilizada como revestimento para fertilizantes de liberação lenta, por possuir propriedades físicas e químicas como elevada área superficial, bem como capacidade de adsorção, de troca iônica e retenção de água, que acarretam na melhora da produtividade da cultura de milho (Guan et al., 2014). Microcápsulas de bentonita de sódio, alginato e de sua mistura, foram objeto de estudo na avaliação da velocidade da liberação de fertilizantes, sendo observado que suas estruturas resistiram por seis meses de armazenamento e na liberação lenta de nutrientes (He et al., 2015).

Alguns pesquisadores têm adicionado surfactantes a diferentes matrizes para atribuir aos materiais propriedade de liberação gradativa de nutrientes, pois os surfactantes formam uma bicamada na superfície externa da zeólita, onde esta configuração inverte a carga da zeólita, promovendo uma maior afinidade pela troca aniônica, atribuindo adsorção e retenção de ânions em sua superfície (Bansiwal et al., 2006; Ni et al., 2013; Fungaro, Borrely, 2012; Azeem et al., 2014). Zeólitas podem ter suas superfícies modificadas pela incorporação de surfactantes catiônicos, sendo amplamente utilizadas as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, como o brometo de hexadeciltrimetilamônio para melhorar a adsorção (Hrenovic et al., 2008; Schick et al., 2010; Bhardwaj et al., 2012; Fungaro, Borrely, 2012; Alcântara et al., 2014).

No estudo realizado por Hrenovic et al. (2008) com o objetivo de estudar a influência de zeólitas com superfície modificada pelo surfactante hexadeciltrimetilamônio e ortofosfato (P) para remoção de fósforo de águas residuais. A modificação da superfície das zeólitas resultou na alteração do potencial zeta (de negativo para positivo) e aumento da capacidade de adsorção de

fósforo. Os autores observaram a remoção eficiente de fósforo das águas residuais com a zeólita modificada com cobertura de uma monocamada parcial por mecanismos combinados de P-adsorção.

Corroborando com Hrenovic et al. (2008), a pesquisa desenvolvida por Schick et al. (2010) teve como objetivo investigar a sorção de íons nitrato em clinoptilolita de superfície modificada à temperatura ambiente, por meio de experimentos em batelada. Os autores estabeleceram como parâmetro principal a concentração de íons nitrato situado na faixa de 0,08 a 8 mmolL⁻¹, por ser mais representativa dos valores reais detectados em águas subterrâneas ou rios. Nesta pesquisa foi relatado o tempo de equilíbrio para captação de nitrato em 0,5-1 h, exibindo valor máximo de remoção. Contudo para concentrações mais elevadas (4,83 e 8,06 mmolL⁻¹) a captação destes íons diminui significativamente.

Já Bhardwaj et al. (2012) utilizou surfactante como modificador da superfície de zeólitas clinoptilolita e montmorilonita para adsorção de fosfato contendo em águas residuais. Os resultados do estudo sugeriram que os adsorventes possuem potencial para remover o fosfato de águas residuais e também podem ser uma fonte alternativa para liberação lenta de fosfato como fertilizantes.

Fungaro e Borrely (2012) avaliaram as propriedades da modificação de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leve de carvão, com surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio em diferentes concentrações. Os resultados mostraram que não houve mudança na cristalinidade da zeólita com a adsorção de surfactante, concluindo que a zeólita pode ser utilizada como adsorvente de baixo custo.

Alcântara et al. (2014) sintetizaram zeólitas a partir de cinzas leve de carvão e posteriormente modificaram com surfactante hexadeciltrimetilamônio para avaliar a remoção do corante Azul Direto 71. Segundo o estudo os resultados mostraram uma remoção de 60 a 80% do corante, indicando ser um adsorvente efetivo no tratamento deste efluente.

Diante disso, tem crescido o interesse na matriz zeolítica como fertilizante, por possuir capacidade de retenção de sais em seus canais e poros, além de alta

capacidade catiônica que permite trocar cátions da sua estrutura com os dos sais (Park, Komarneni, 1997; Torkashvand, et al., 2012; Bernardi et al., 2013), o que possibilita a liberação lenta dos mesmos (Park et al., 2001).

Diversas zeólitas naturais foram estudadas para uso como fertilizantes como stilbita, erionita, clinoptilolita, chabazita, phillipsita, (Park, Komarneni, 1998; Reháková et al., 2004; Bernardi et al., 2005), bem como as zeólitas sintetizadas por diferentes fontes: Na-P1, AIPO₄-18, 4A, ZSM-5, 13X, Y, mesolita e merlinoíta, (Park et al., 2001; Carvalho et al., 2003; Park et al., 2005; Andrade et al.; 2011; Zwingmann, Mackinnon, Gilkes, 2011; Li et al., 2014).

O processo de oclusão consiste em submeter a mistura de zeólita e sal a tratamento térmico provocando a fusão do sal. Dependendo do diâmetro dos poros da zeólita, o sal incorporado pode ser estabilizado através de ajuste geométrico e/ou interação eletrostática com a zeólita (Xiao et al, 1998; Andrade et al, 2011).

Park et al. (2001) descreveram o método de oclusão de nitrato de amônio para diferentes tipos de zeólitas (Na-P1, AIPO₄-18, 4A, ZSM-5 e 13X). Os autores caracterizaram as propriedades e avaliaram a interação do sal conforme os diferentes tipos de canais, poros, estruturas, sendo indicado que o tamanho da janela e poros das zeólitas desempenham um papel crucial na oclusão. O resultado para as zeólitas ZSM-5 e 13X apresentaram oclusão não satisfatória do sal enquanto as demais apresentaram oclusão satisfatória. Carvalho et al. (2003) utilizaram zeólita Y e uma argila com óxido de alumínio na oclusão de nitrato de potássio, para avaliar o potencial na retenção sendo confirmado a existência de sais de nitratos ocluídos nos poros da zeólita. Andrade (2009) investigou a habilidade de zeólitas 4A em reter nitrato de amônio em sua estrutura e liberar lentamente no solo em cultura de milho, demonstrando não haver necessidade de altos teores de nitrogênio e também uma diminuição das perdas por lixiviação.

Zeólitas ocluídas com sais liberam tanto cátions trocáveis de sua própria estrutura, quanto íons provenientes do sal incorporado, sendo uma fonte enriquecida de nutrientes para plantas. O sal mais comum usado nesse processo é o nitrato de amônio, por ser um dos mais utilizados na indústria de fertilizantes. As

proporções de sal em zeólitas também foram estudadas para a compreensão do um melhor rendimento de oclusão (Park, Komarneni 1997; Andrade et al., 2011).

Park e Komarneni (1998), conduziram um estudo com diferentes tipos de zeólitas naturais ocluídas com nitrato de amônio, comparando-as com zeólitas tratadas, por troca catiônica, com solução saturada de íons amônio. Os resultados indicaram uma melhora significativa da quantidade de nitrogênio retido nos poros da zeólita pelo processo de oclusão, evidenciando que a quantidade de sal retido não é referente a sua capacidade de troca catiônica e sim da estrutura e dos poros da zeólita em comportar esses nutrientes. O processo de oclusão não somente pode acomodar uma quantidade extra de nutrientes, mas também pode auxiliar na liberação mais gradativa dos mesmos (Park, Komarneni, 1997; Andrade et al, 2011).

3.5. Técnicas de caracterização de zeólitas e dos lixiviados

Diversos métodos de análise têm sido tradicionalmente utilizados na caracterização de zeólitas, permitindo identificar a morfologia, a composição química, a estrutura cristalina e suas propriedades físicas. A Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersa (MEV-EDS) revela a morfologia e identifica os elementos presentes na estrutura da zeólita. A capacidade de troca catiônica (CTC) permite verificar a troca de cátions da estrutura da zeólita com o meio, possibilitando avaliar seu poder de adsorção de materiais em suas cavidades e poros. Análises por Difração de Raios X (DRX) possibilitam a determinação de fases cristalinas, enquanto que a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) possibilita identificar grupos químicos característicos das zeólitas (Luz,1995; Rigo et al., 2009; Cardoso et al., 2015).

Já para a caracterização das soluções lixiviadas os métodos por Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Potenciometria com Eletrodo Íon Seletivo (ISE) são utilizados na determinação dos teores de íons em solução.

3.5.1. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é um método utilizado para identificar compostos orgânicos e inorgânicos, por meio da medida de absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho. Este método consiste na passagem de um feixe através da amostra que absorve a radiação infravermelha em um processo quantizado de energia. Através dela é possível obter informações fundamentais sobre as estruturas das moléculas (Oliver, 2001).

As zeólitas apresentam estruturas que são facilmente identificadas através de regiões específicas correspondentes às ligações moleculares por espectroscopia no infravermelho, como apresentado na Figura 3.2.

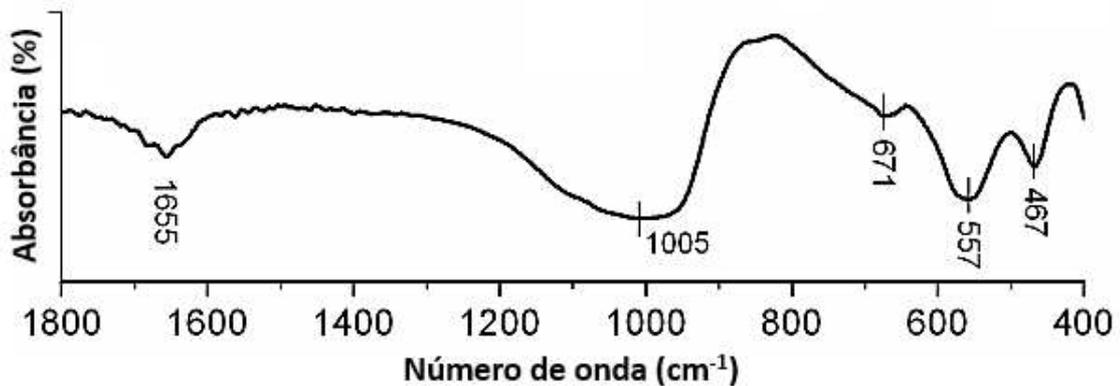


Figura 3.2. Espectro de Infravermelho da zeólita A (adaptado de Andrade, 2009).

A Figura 3.2 mostra uma banda de deformação da ligação O – H da água em 1655 cm^{-1} e as regiões de número de onda abaixo de 1005 cm^{-1} são atribuídas as bandas referentes a identidade da zeólita 4A. As vibrações da estrutura da zeólita apresentam duas formas distintas, sobre modos de vibração do TO_4 tetraedros (onde T representa o silício ou alumínio ligados ao átomo de oxigênio), sendo vibrações externas e internas (Auerbach et al., 2003; Andrade, 2009; Paprocki, 2009). As principais regiões são entre 1250 a 950, 790 a 650 e 500 a 450 atribuídas ao estiramento assimétrico ($\leftarrow\text{OTO}\leftarrow$), estiramento simétrico ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$) e deformação angular (T-O) do tetraedro TO_4 , respectivamente (Huang, Jiang, 1997; Paprocki, 2009).

Para zeólitas fertilizantes enriquecidas com nitrato de amônio, A análise por espectroscopia no infravermelho possibilita verificar a presença dos íons incorporados e suas interações com a zeólita (Park, Komarneni, 1997; Park, Komarneni, 1998; Park et al., 2001; Carvalho et al., 2003). Ainda, as intensidades de diferentes proporções de sal ocluído podem também ser observadas por esse método (Andrade et al., 2011).

3.5.2. Difração de Raios X

Zeólitas são amplamente analisadas pela técnica de difração de raios X para identificação das fases da estrutura cristalina (Thompson et al., 2001; Hui, Chao, 2006; Paprocki, 2009). A utilização de Difração de Raios X permite verificar importantes características da estrutura mineralógica presentes em uma amostra, possibilitando identificar e quantificar as fases presentes através dos planos cristalográficos atribuídos como a identidade do material como mostra a Figura 3.3.

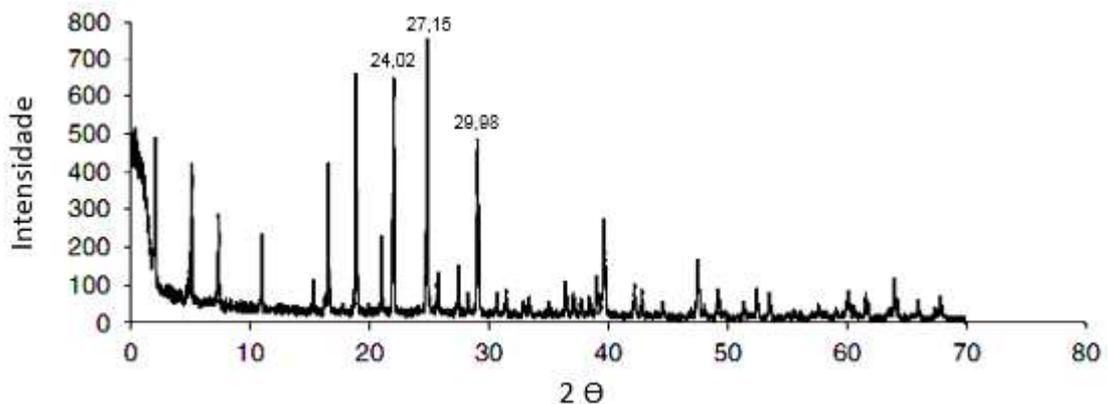


Figura 3.3. Difratograma da zeólita 4A (adaptado de Rao et al, 2003).

Conforme a Figura 3.3 os principais picos de difração para a zeólita 4A são observados nos ângulos 2θ de 24, 27 e 29 graus, como preconizado na literatura (Hu et al., 2016). Através da medida da intensidade das linhas de difração e com padrões de difratogramas conhecidos é possível quantificar fases de misturas cristalinas tamanho de cristalitos, dimensões das células unitárias e o grau de cristalinidade da amostra (Kahn, s.d.).

O método consiste em um sistema com um tubo catódico que gera raios X e que são incididos na amostra e espalhados elasticamente sem perder energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Através da medida da intensidade das linhas de difração e com padrões de difratogramas conhecidos é possível quantificar fases de misturas cristalinas tamanho de cristalitos, dimensões das células unitárias e o grau de cristalinidade da amostra (Kahn, s.d.).

Análises de zeólitas ocluídas são importantes na verificação de possíveis alterações na sua estrutura, em função das temperaturas de fusão empregadas no processo. Conforme a literatura, sais de KNO_3 e NH_4NO_3 ocluídos em zeólitas naturais (erionita, clinoptilolita, chabazita e phillipsita) foram analisados por DRX (Park et al., 2001). Chabazita e phillipsita ocluídos com KNO_3 apresentaram decomposição da estrutura nas zeólitas, em função da temperatura de fusão (350 °C). Para todas as demais zeólitas tratadas com KNO_3 e NH_4NO_3 não foi possível verificar mudanças além, de variação na intensidade dos picos da zeólitas (Park, Komarneni, 1997).

3.5.3. Análise Térmica

A análise térmica mede uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos em função da temperatura (ou do tempo), quando uma amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Na análise termogravimétrica (TGA), a propriedade medida é a variação de massa, sendo a DTG a derivada primeira da TGA. A técnica permite conhecer a faixa de temperatura em que a amostra se decompõe, bem como o progresso das reações de desidratação, oxidação, combustão, entre outras. Os eventos térmicos presentes podem ser determinados através da perda de massa da amostra (Ramachandran, 2002). Ainda assim, tem sido pouco utilizada para verificar os diferentes eventos para zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão. Uma importante aplicação para as zeólitas está na avaliação da estabilidade térmica, uma vez que estas podem ser utilizadas em uma gama de diferentes processos com altas temperaturas (Musyoka et al., 2015).

Por meio da análise termogravimétrica é possível caracterizar materiais avaliando, por exemplo, a estabilidade termocinética de fertilizantes nitrogenados como nitrato de amônio ocluído em zeólita conforme a Figura 3.4 (Andrade et al., 2011).

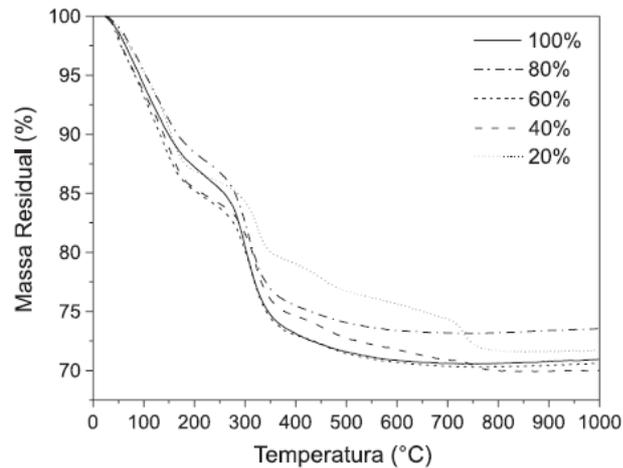


Figura 3.4. Análise termogravimétrica de zeólita ocluída (adaptado de Andrade et al, 2011).

Andrade et al. (2011) estudaram através de TGA realizada para as diferentes proporções de incorporação de nitrato de amônio em zeólitas avaliando a estabilidade termocinética e através de cálculos prevendo a melhor proporção para o estudo.

3.5.4. Potenciometria com Eletrodo Íon Seletivo

Em uma análise potenciométrica, mede-se o potencial desenvolvido em uma célula eletroquímica, sem o consumo apreciável de corrente. A célula é constituída por dois eletrodos, um eletrodo de referência e outro sensível à variação da atividade do analito, imersos em uma solução amostra. Dentre os eletrodos indicadores, os eletrodos íon seletivo (ISE, do inglês *ion selective electrode*) tem aplicação destacada, pela seletividade, possibilidade de portabilidade, custo relativamente baixo e facilidade no manuseio (Amemyia, 2007).

A parte essencial de ISEs é uma membrana seletiva aos íons que se deseja analisar e que se interpõe entre a sua solução interna (com concentração do analito constante) e a solução da amostra com o analito a ser quantificado (Amemyia,

2007). A diferença de potencial que se estabelece nas duas interfaces eletrodo/solução é relacionada com a concentração do íon na solução amostra (Waghmare et al., 2015).

Bezerra P., Takiyama, Bezerra C., (2009) avaliaram as espécies metálicas chumbo, cádmio e cobre em corpos aquáticos naturais que interagem com a matéria orgânica dissolvida, medindo por titulação potenciométrica utilizando eletrodos de íons seletivos, verificando que a complexidade com a matéria orgânica necessita de cuidados pois existe uma competição entre outros íons metálicos.

A capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita clinoptilolita também pode ser determinada com o uso de um eletrodo íon seletivo de amônio. O amônio foi determinado após o procedimento de troca nas condições pré-determinadas de análise, onde a zeólita foi submetida ao contato com uma solução aquosa de 1M de NH_4Cl , evidenciando um valor de CTC de $1,85 \text{ meq g}^{-1}$, que é característico de clinoptilolita de alta pureza (Schick et al. 2010).

Medidas por eletrodo seletivo também foram descritas para avaliar desempenho em reações de eterificação na estrutura da zeólita adsorvendo íons amônio (Barbera et al., 2016). As zeólitas clinoptilolita e 4A foram tratadas com sais de cloreto, fluoreto e nitrato, sendo as liberações destas espécies determinado por ISEs. No resultado deste estudo apenas o íon fluoreto não foi absorvido pela estrutura da zeólita (Araya, Dyer, 1981).

3.5.5. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível

A espectroscopia do ultravioleta visível é amplamente usada na análise de espécies orgânicas e inorgânicas de uma forma simples. As regiões do espectro eletromagnético ultravioleta (UV) e visível (Vis) pela sua absorção nas regiões que correspondem as faixas de comprimento de onda de 100 nm a 400 nm e de 400 nm a 800 nm, respectivamente (Pavia et al., 2010). Quando uma amostra é excitada pela aplicação de um feixe de radiação eletromagnética, cada espécie molecular é capaz de absorver frequências características da radiação. Esse processo transfere energia para a molécula, resultando em um decréscimo da intensidade da radiação

incidente. Dentre as vantagens da espectroscopia destaca-se a sensibilidade. O uso de agentes complexantes, que reagem colorimetricamente com a substância a ser analisada, ampliam a gama de aplicação das espectrofotometrias, e aumentam a seletividade da análise.

Uma infinidade de aplicações pode ser analisada através desta técnica, dentre elas procedimentos para determinações ambientais. Alcântara et al. (2014) utilizaram zeólitas modificadas por surfactantes para remoção do corante Azul Direto 71 de soluções aquosas. Utilizando o UV, os autores obtiveram resultados no comprimento de onda de 587nm, correspondente ao corante, nas amostras que foram avaliadas para observar a capacidade de adsorção do corante.

Em um estudo de fertilizantes de liberação controlada a ureia foi intercalada entre camadas de caulinita por técnica de moagem a seco na preparação. Através deste estudo foi possível avaliar o comportamento de liberação de nitrogênio utilizando a técnica da espectroscopia UV-Vis, verificando uma liberação mais lenta do amônio (Malaysia, 2014).

Conforme Andrade et al. (2010) os teores de nitrato podem ser medidos pela técnica de espectrofotometria pelo método derivativo em função nos comprimentos de onda de 210, 220 e 230nm. Isso porque em 220nm o nitrato sofre uma inflexão devido a presença de matéria orgânica e outros compostos solúveis absorvem radiação nesta região do espectro, sendo evitado esses interferentes com o método derivativo. As concentrações de nitrato também foram medidas por análise de UV-vis no comprimento de onda de 220nm para o estudo sobre a remoção de nitrato em águas residuais, através do uso da zeólita clinoptilolita modificada com surfactante, removendo até 80% do nitrato (Schick et al. 2010).

Outra possibilidade de aplicação da técnica é seu uso para analisar a capacidade de troca iônica, como é descrita na literatura a utilização da técnica de espectrofotometria para os íons amônio, entre outros cátions (Paprocki, 2009; Cardoso et al., 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e soluções

Para as sínteses das zeólitas foram utilizadas cinzas leves de carvão da Unidade B - da Usina Presidente Médice (Candiota - RS) e as zeólitas 4A comerciais foram obtidas da Indústria Química Del Ebro – IQE, Espanha. Foram utilizados NaOH (Synth, 99 %), pó de Al metálico (Synth, grau comercial), NaAlO₂ (Sigma Aldrich, 95%), padrões de Si e de Al (Titrisol-Merck), CaCO₃ (Merck, 99%), KBr (Sigma Aldrich, 99%), NH₄NO₃ (Vetec, 98%), NH₄Cl (Vetec, 99,5 %), NaNO₃ (Vetec, 99,9 %) HgI₂ (Vetec, 99 %), KI (Vetec, 99%), MgCl₂.6H₂O (Merck, 99 %), KCl (Merck, 99,5 %) e CaCl₂.2H₂O (Merck, 99 %), H₂SO₄ (Synth, 98%). As soluções foram preparadas com água deionizada.

A solução salina simuladora do solo, foi preparada a partir dos sais de KCl, MgCl₂ e CaCl₂ em concentrações de 0,25 mmol L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ 5 mmol L⁻¹, respectivamente (Park, Komarneni et al., 1998; Park et al., 2005).

4.2. Síntese de zeólitas 4A

As sínteses da zeólita 4A foram realizadas pelo método hidrotérmico alcalino (Hui, Chao, 2006; Querol et al., 2002; Cardoso et al., 2015). A mistura de 15 g de cinzas de carvão com 90 mL de NaOH 3,0 mol L⁻¹ foi submetida a tratamento térmico à 100 °C (estufa Marconi) em reator fechado, por 24h. Após ser resfriada à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e o sólido (zeólita Na-P1) seco e armazenado. O extrato teve os teores de Al e Si determinados por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, em espectrofotômetro Varian AA55, para a correção da razão Si/Al = 1 (obtenção da zeólita 4A). O ajuste da razão Si/Al foi feito por adição de solução alcalina (NaOH 3 mol L⁻¹), contendo alumínio previamente

dissolvido a partir de pó de Al metálico. A mistura foi agitada por 2 min e imediatamente aquecida em estufa (90 °C por 1,5 h), seguido por mais 2,5 h de aquecimento a 95 °C. O material (após resfriamento a temperatura ambiente) foi filtrado, sendo a zeólita resultante lavada com água deionizada (até pH 10), submetida a secagem por 3 h à 100 °C e armazenada para os ensaios posteriores. A Figura 4.1 representa o fluxograma da síntese (Cardoso et al., 2015).

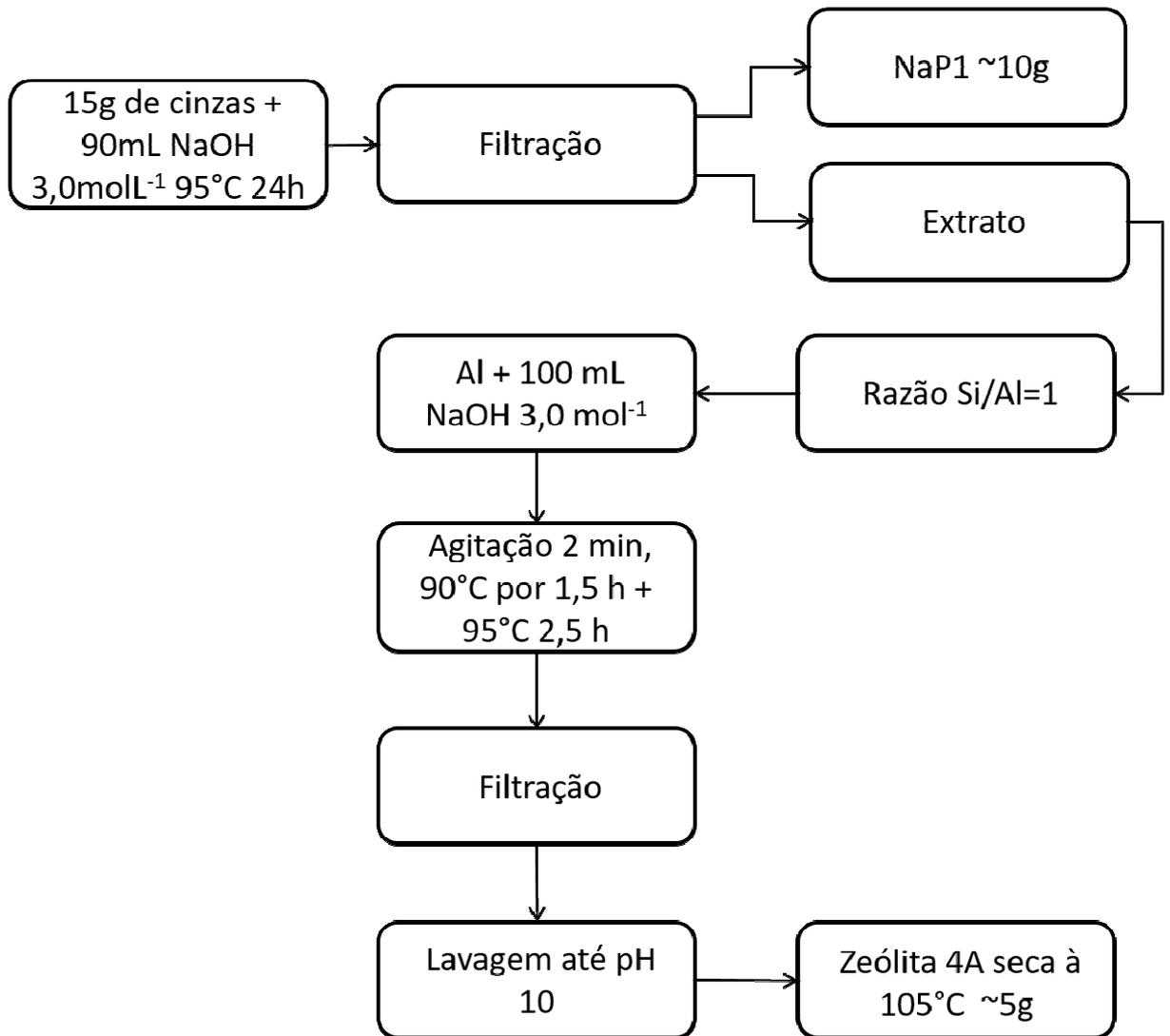


Figura 4.1. Fluxograma da síntese da zeólita 4A adaptado de Cardoso et al. 2015.

4.3. Processo de oclusão das zeólitas 4A com NH_4NO_3

Na oclusão de nitrato de amônio, misturas de zeólita: sal (em proporções pré-determinadas) foram homogeneizadas, com auxílio de almofariz e pistilo o material foi aquecido em cadinho à 185 °C (em estufa) por 8 h (Park et al, 2001). Após, a

zeólita já ocluída foi lavada com alíquotas de 30 mL de água deionizada (4 vezes), para eliminação do excesso do sal. O número de lavagens foi determinado a partir da análise do teor de nitrato nas águas de lavagem, sendo verificado que 4 vezes era o suficiente para retirada do sal livre. Entre as lavagens, as zeólitas foram separadas do sobrenadante por centrifugação (3.000 rpm por 5 min), sendo ao final secas a 105 °C até massa constante.

Estudos preliminares de avaliação da melhor proporção zeólita: NH_4NO_3 foram realizados com zeólitas comerciais ocluídas em proporções variando de 1:1 à 1:4, em sistema estático, com solução salina (Tedesco, Santos, 2014). Embora a literatura apresente a oclusão de zeólitas com nitrato de amônio em proporção 1:4 (Park et al., 2005), optou-se por verificar a possibilidade de reduzir a quantidade de sal utilizado, otimizando o processo. No Apêndice, são apresentados os perfis de liberação dos íons NO_3^- e NH_4^+ ao longo de um mês (Figura A1), a partir dos quais foi adotado no estudo aqui apresentado, o uso de zeólitas sintetizadas e ocluídas com NH_4NO_3 (1:2). Essa escolha se deu por ter sido observado uma melhor eficiência, considerando a contínua liberação de íons e a quantidade do reagente utilizada.

4.4. Ensaios de lixiviação das zeólitas ocluídas

4.4.1. Sistema estático

Para os ensaios de liberação de íons amônio e nitrato das zeólitas ocluídas, 0,3 g \pm 0,001 g das zeólita foram imersas em 150 mL de solução salina ou água deionizada, em frascos erlenmeyer de 250 mL e mantidos em repouso por 1.032 h (Park et al.,2005; Andrade et al.,2010). Após os tempos pré-determinados, as soluções foram filtradas com *holder* de vidro e membranas de PVDF (Polivinildifluoreto, Millipore, poros com 0,22 μm e diâmetro de 47 mm), com o auxílio de bomba de vácuo. Foram analisados os íons NH_4^+ e NO_3^- , incorporados às zeólitas e adicionalmente Na^+ (contra-íon da zeólita 4A) e K^+ (componente da solução salina) para os lixiviados, enquanto que para os sólidos foram determinados a incorporação e a perda de massa por taxa de aquecimento.

4.4.2. Sistema dinâmico

Para os ensaios dinâmicos foram utilizadas zeólitas sintéticas e comerciais ocluídas com NH_4NO_3 em um sistema em fluxo como apresentado na Figura 4.2. O sistema é composto por funil de vidro recoberto com papel filtro (Whatman Qualitative, $\phi 125$ mm), sobre o qual foram depositadas $1 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de amostras. O funil foi posicionado sob um sistema de eluição por gravidade (vazão de $3,8 \pm 0,2 \text{ mL h}^{-1}$), utilizando recipientes contendo ou solução salina ou água deionizada. Alíquotas foram coletadas e tiveram os teores de íons (NH_4^+ , NO_3^- , Na^+ , K^+) analisados ao longo de 120 h.

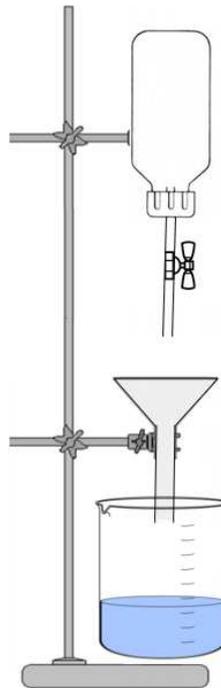


Figura 4.2. Sistema em fluxo de lixiviação das zeólitas ocluídas.

4.5. Métodos de analíticos de caracterização das zeólitas e seus lixiviados

4.5.1. Caracterização das zeólitas

As zeólitas 4A sintetizadas e enriquecidas com nutrientes foram caracterizadas por FTIR, MEV-EDS, CTC, alcalinidade e DRX. Zeólitas 4A comerciais foram adotadas como material de comparação.

As análises morfológicas das zeólitas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) executada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (LabCEMM) da PUCRS. As amostras, previamente secas, foram depositadas em stubs com auxílio de fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro.

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) e da alcalinidade foram realizadas no Laboratório de Química Analítica Ambiental da PUCRS. Foram pesadas 0,5 g de zeólitas previamente secas e misturadas com 50 mL de solução de CaCl_2 0,1 mol L^{-1} , mantidas sob agitação (Agitador de Wagner com velocidade de 5 rpm), por 30 min. Após, a mistura foi centrifugada (5 min a 3.000 rpm). O teor de íons cálcio foi determinado na solução, por F AAS, utilizando padrões de cálcio na faixa de 5 a 60 mg L^{-1} em HNO_3 5 % (Cardoso et al., 2015). Para análise de alcalinidade o procedimento é feito baseado em normas para a zeólita IQE (Método IQE PT5/A2). Para o teste de alcalinidade foram misturados 10 g de zeólita com 250 mL de água deionizada. Após agitação, o pH do meio foi medido e a suspensão foi novamente agitada, sob aquecimento (70 °C - 80 °C), por 10 min. O material, após estar frio, foi filtrado e a solução titulada com solução padrão de HCl 1 mol L^{-1} .

Para a análise das zeólitas por FTIR foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho, Perkin Elmer Instruments Spectrum One FTIR Spectrometer. As amostras foram preparadas em KBr (1% m/m de amostra), sendo o material, previamente dessecado (105 °C), prensado em câmara pastilhadora (Perkin Elmer) e dessecado novamente antes da análise.

A composição mineralógica foi obtida em um Difratorômetro de Raios X Shimadzu XRD-7000 executada no LMN – Laboratório de Materiais e Nanociências. As amostras foram previamente moídas e peneiradas em granulometria menor do que 74 μm e secas. A varredura do tipo 2 θ com tubo de raios x fixo, usando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54060$ nm) nas condições de 40 kV e 30 mA. A identificação das fases foi realizada através do software Crystallography.

As análises térmicas (TGA e DTG) foram realizadas no Laboratório Caracterização de Materiais da PUCRS (LCM); em equipamento SDT modelo Q600 (TA Instruments), utilizando taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} .

4.5.2. Caracterização química dos lixiviados

O monitoramento da concentração de íons NH_4^+ foi realizado por método espectrofotométrico de Nessler, segundo a ASTM D1426–08, baseando-se na reação entre o iodomercurato potássico com o íon amônio, em meio alcalino, gerando um composto amarelo que absorve em 425 nm . As medidas foram realizadas utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Hewlett Packard-8453 e cubetas de quartzo de 10 mm de caminho ótico. Foram construídas curvas analíticas na faixa de trabalho de $0,25$ a $3,75\text{ mg L}^{-1}$, preparadas a partir de solução padrão 1.000 mg L^{-1} em NH_4^+ . As análises de íons nitrato foram realizadas pelo método espectrofotométrico derivativo (espectrofotômetro UV-Vis Hewlett Packard-8453), com medidas realizadas nos comprimentos de onda de 210 , 220 e 230 nm (Oliveira, 2007). A curva analítica foi construída a partir de padrões de nitrato nas concentrações de $1,0$ a $5,0\text{ mg L}^{-1}$, obtidas por diluição da solução estoque 1.000 mg L^{-1} em NO_3^- . As curvas analíticas características das análises espectrofotométricas encontram-se no Apêndice (Figuras A2 e A3).

Análises de íons potássio foram realizadas com eletrodo íon seletivo Thermo Scientific Orion 9719BNWP. Foram construídas curvas analíticas de 5 a 200 mg L^{-1} em K^+ , na presença de solução de ajuste de força iônica ($\text{NaCl } 5\text{ mol L}^{-1}$). Análises de sódio foram realizadas com eletrodo íon Thermo Scientific Orion 8611BNWP, com curvas analíticas de 1 a 200 mg L^{-1} em Na^+ , na presença de solução de ajuste de força iônica ($\text{NH}_4\text{Cl } 4\text{ mol L}^{-1} / \text{NH}_4\text{OH } 4\text{ mol L}^{-1}$). Análises de íons nitrato também foram realizadas por ISE, para comparação como método espectrofotométrico derivativo. Para tanto, foi utilizado eletrodo íon seletivo Thermo Scientific Orion 9707BNWP e medidor ISE Analyser 450M. Foram construídas curvas analíticas de 1 a 1.000 mg L^{-1} em NO_3^- , em presença de solução de ajuste da força iônica ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{ } 2\text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram conservadas com adição de solução de ácido bórico 1 mol L^{-1} , exceto quando analisadas imediatamente à coleta. Exemplos

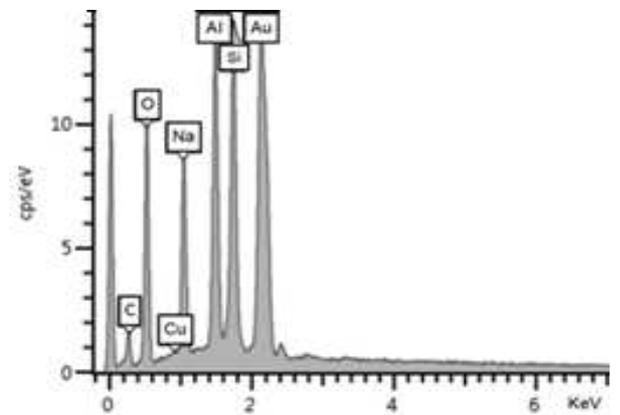
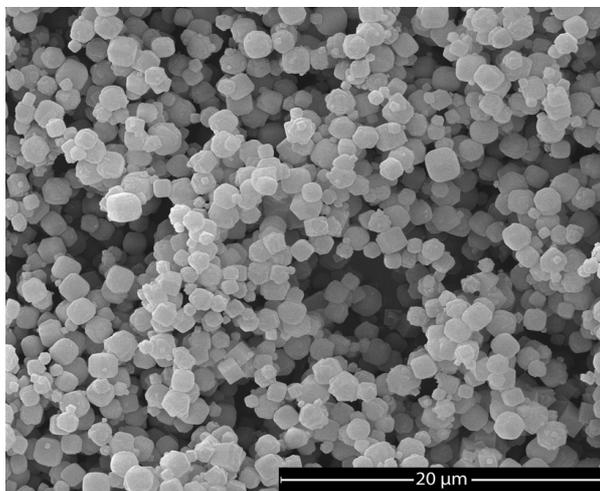
de curvas analíticas de calibração obtidas para os eletrodos de Na^+ , K^+ e NO_3^- são apresentadas no Apêndice (Figuras A4, A5, A6 respectivamente). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Os lixiviados também foram monitorados quanto ao pH e condutividade elétrica, com pHmetro (Digimed- DM20) e condutivímetro (Digimed – DM31). Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das zeólitas

As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas antes e após enriquecimento com nitrogênio, por processo de oclusão com nitrato de amônio. A Figura 5.1 apresenta as imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura/Emissão de Campo (MEV/FEG) das zeólitas sintetizada (A), sintetizada ocluída (C), com seus respectivos espectros obtidos por Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS). A zeólita comercial (B) foi adotada como referência e analisada para efeito de comparação.



A

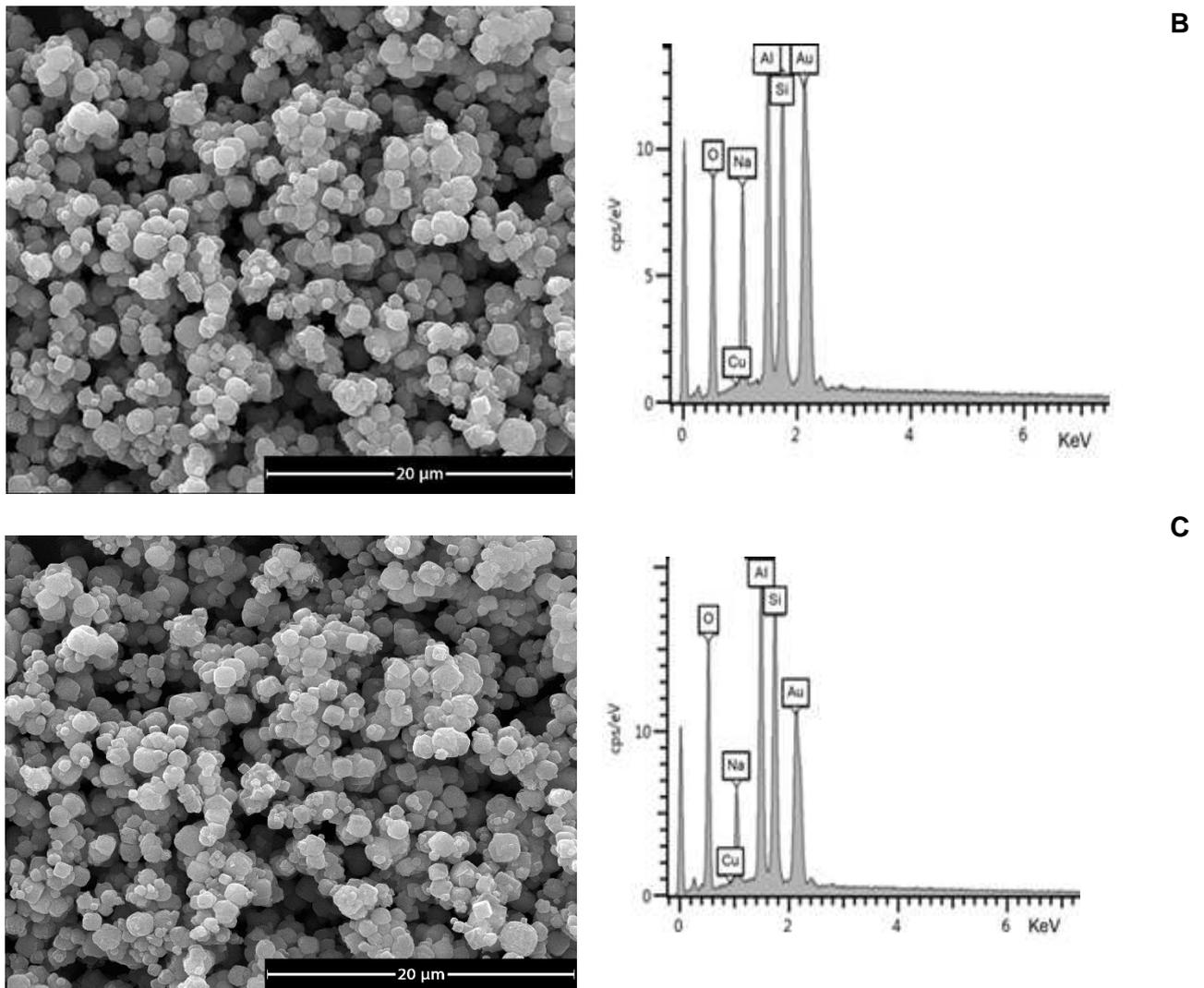


Figura 5.1. Imagens de microscopia e espectros EDS da zeólita comercial (A), zeólita sintetizada (B) e zeólita sintetizada ocluída com NH_4NO_3 (C).

Na Figura 5.1 (A) observa-se a presença da zeólita 4A com estruturas cúbicas, em conformidade com a zeólita comercial (Fig. 5.1 B), sendo verificado no espectro EDS uma relação silício:alumínio de 1:1, como o esperado (Hui, Chao, 2006; Querol et al., 2002; Cardoso et al., 2015). A presença dos elementos sódio (contra-íon na estrutura da zeólita) e de oxigênio (componente das zeólitas) também é indicada no EDS, como observado em outros estudos (Querol et al., 2002; Cardoso et al., 2015). Já a análise da zeólita sintetizada e ocluída (Figura 5.1 C) não indicou mudança na morfologia. Porém, observa-se, no espectro EDS desta amostra, uma diminuição do sinal referente ao elemento sódio, quando comparado

com a zeólita sintetizada. Esta observação pode estar relacionada com a ocorrência de um processo de troca iônica na etapa de oclusão do nitrato de amônio.

Para verificar a mobilidade dos cátions presentes na estrutura das zeólitas sintetizada e comercial, foi realizada a análise da Capacidade de Troca Catiônica (CTC). O valor médio de CTC obtido para duas das zeólitas sintetizadas foi de $4,4 \pm 0,5$ meq g^{-1} Ca^{2+} , coerente com o obtido para a zeólitas comercial ($4,8 \pm 0,4$ meq g^{-1} Ca^{2+}). Estes resultados estão de acordo com a literatura, que apresenta valor de CTC de $4,7$ meq g^{-1} para zeólitas 4A e X, indicando uma boa capacidade de intercâmbio catiônico (Querol et al., 2002; Cardoso et al, 2015).

Como caracterização complementar da zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão foram realizadas análises por FTIR, comparando-a com a zeólita comercial, conforme a Figura 5.2.

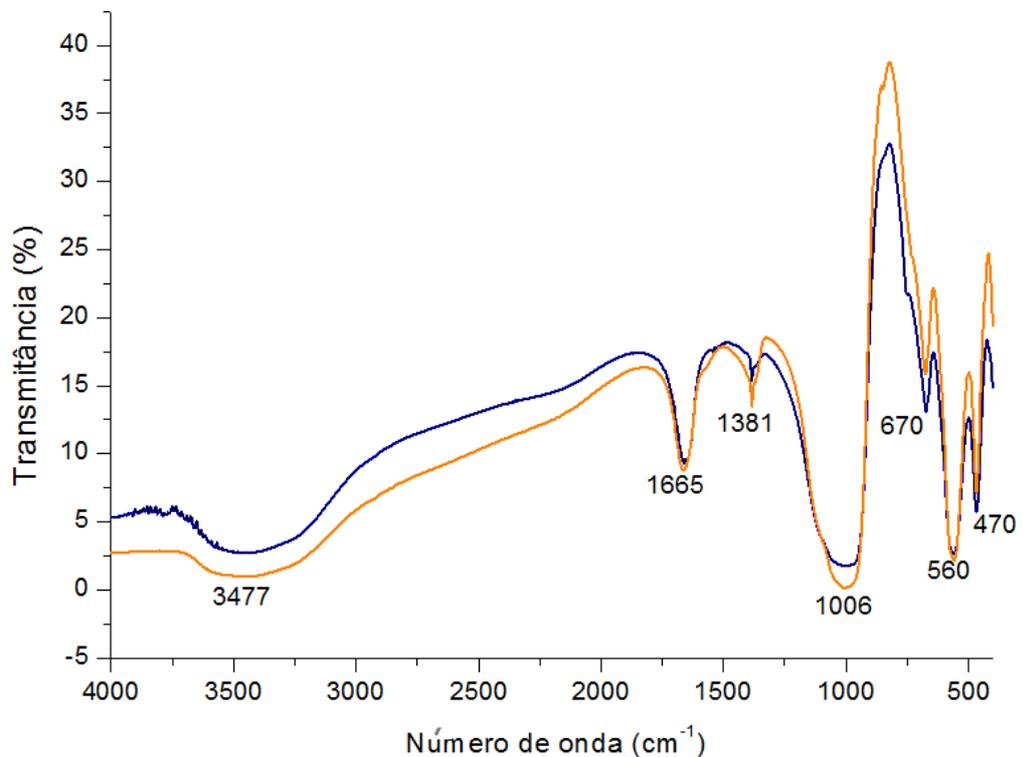


Figura 5.2. Espectros FTIR das zeólitas 4A sintetizada (azul) e comercial (laranja).

O perfil do espectro FTIR da zeólita comercial é similar ao da zeólita sintetizada, indicando a formação da zeólita 4A. As bandas nas regiões de 3.500 e

3.000 cm^{-1} e em 1.665 cm^{-1} dizem respeito ao estiramento e deformação angular da hidroxila (O-H), relacionadas às moléculas de hidratação da zeólita (Huang, Jiang, 1997; Paprocki, 2009). As bandas referentes à identidade da zeólita 4A encontram-se nos comprimentos de onda de 1.006 cm^{-1} , 670 cm^{-1} e 560 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico ($\leftarrow\text{OTO}\leftarrow$), estiramento simétrico ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$) e deformação angular (T-O) do tetraedro TO_4 (onde T representa o silício ou alumínio ligados ao átomo de oxigênio), respectivamente (Andrade et al., 2011; Paprocki, 2009).

Na Figura 5.3, são mostrados os espectros FTIR da zeólita 4A sintetizada antes e após a oclusão com nitrato de amônio.

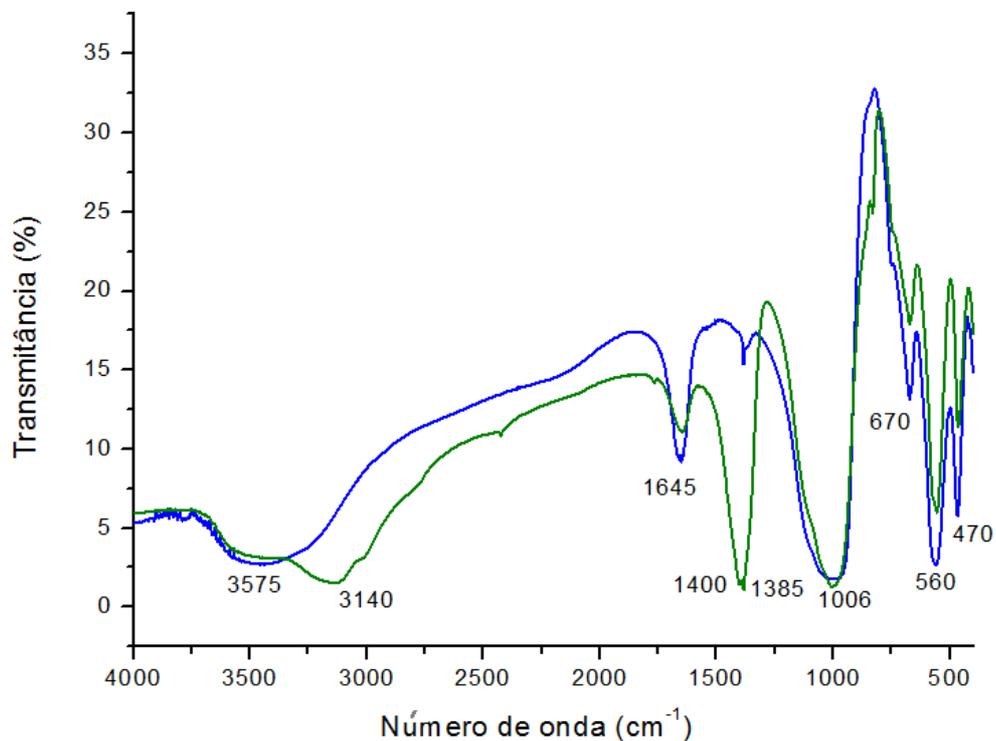


Figura 5.3. Espectros FTIR da zeólita sintetizada antes (azul) e após (verde) oclusão com nitrato de amônio.

O resultado sugere que não há modificações aparentes na estrutura da zeólita com o processo de oclusão. O alargamento das bandas em 3.575 e 3.140 cm^{-1} está relacionado com a hidratação da zeólita e também com a incorporação do íon amônio na estrutura da zeólita (3.140 cm^{-1}). São observadas bandas em 1.400 cm^{-1} e 1.645 cm^{-1} relacionadas a ligação de N-O do íon nitrato (no modo de estiramento) e a deformação angular do íon amônio, respectivamente, indicando a

presença do sal e a efetiva oclusão na zeólita (Park, Komarneni, 1997; Park et al., 2001; Andrade et al., 2011).

Adicionalmente, análises por difração de raios X foram utilizadas para avaliar a estrutura cristalina da zeólita sintetizada, comparada à comercial (Figura 5.4).

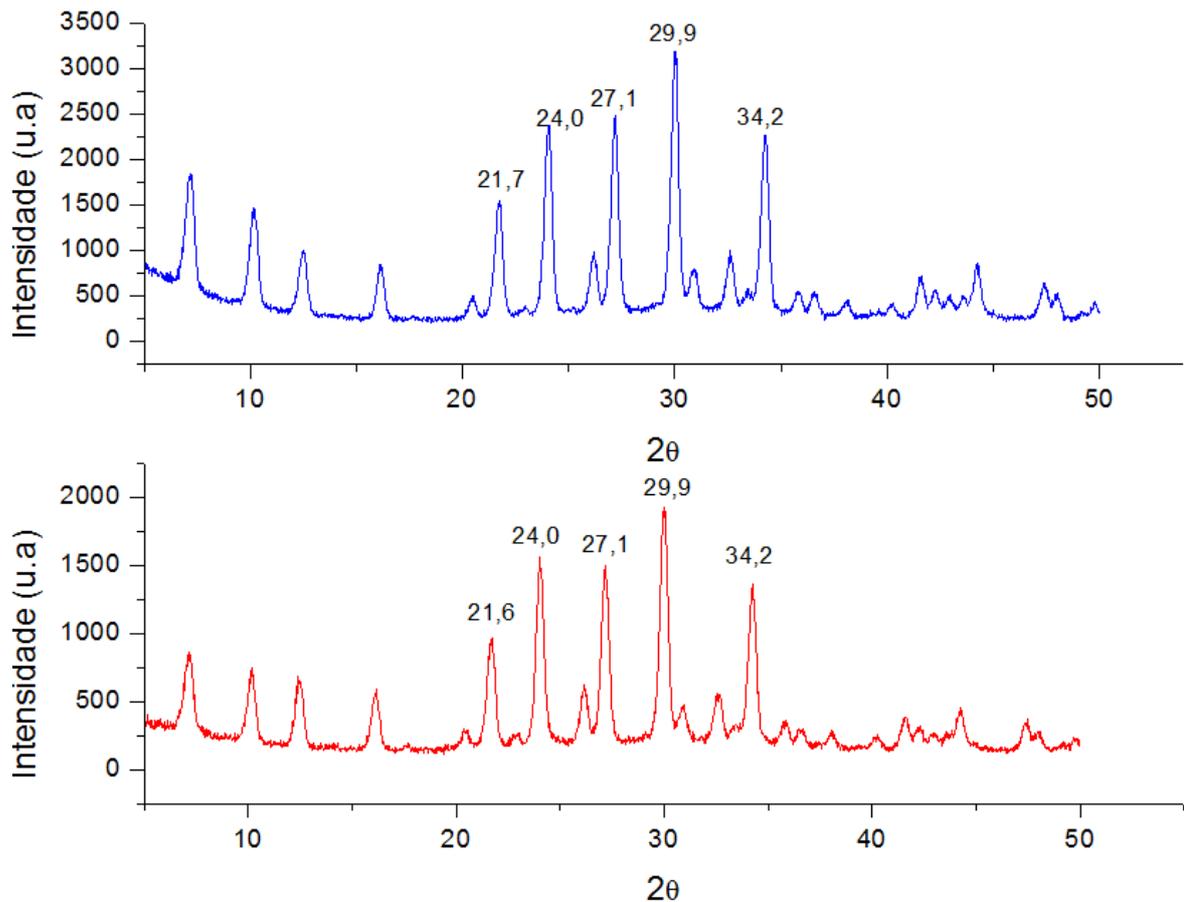


Figura 5.4. Difratogramas de Raios X das zeólitas 4A sintetizada (azul) e zeólita comercial (vermelho).

A Figura 5.4 exhibe os picos característicos das zeólitas 4A, referentes aos planos cristalinos existentes em seus respectivos ângulos de difração, que aparecem em ambas as amostras, confirmando a formação da estrutura cristalina da zeólita 4A (Treacy; Higgins, 2007; Bonaccorsi et al., 2016). Os difratogramas de raios X de ambas as amostras analisadas consistem em picos que estão compreendidos entre os ângulos 5° a 50° , que estão relacionados a estrutura cristalina característica (Ahmad, Hägg, 2013; Bonaccorsi et al., 2016; Hu, et al.,

2016), sendo observados os picos com maior intensidade (nos ângulos de 21,6894; 24,0218, 27,1499; 29,9781 e 34,2171).

Ainda é possível relacionar o difratograma de raios X obtido da zeólita sintetizada com os difratogramas apresentados na literatura estando em acordo com os planos cristalinos indicados (Thompson et al., 2001; Bonaccorsi et al., 2016). A principal diferença verificada refere-se às maiores intensidades de pico da zeólita sintetizada em relação à comercial. Esta pode estar relacionada com o tamanho dos cristalitos, pois o tempo de síntese é um fator determinante na formação da zeólita, influenciando no tamanho dos cristais formados, conforme relatado na literatura (Querol et al., 1997; Paprocki, 2009).

Análises por DRX também foram realizadas para avaliar a estrutura cristalina da zeólita sintetizada após a oclusão do NH_4NO_3 , como apresentado na Figura 5.5.

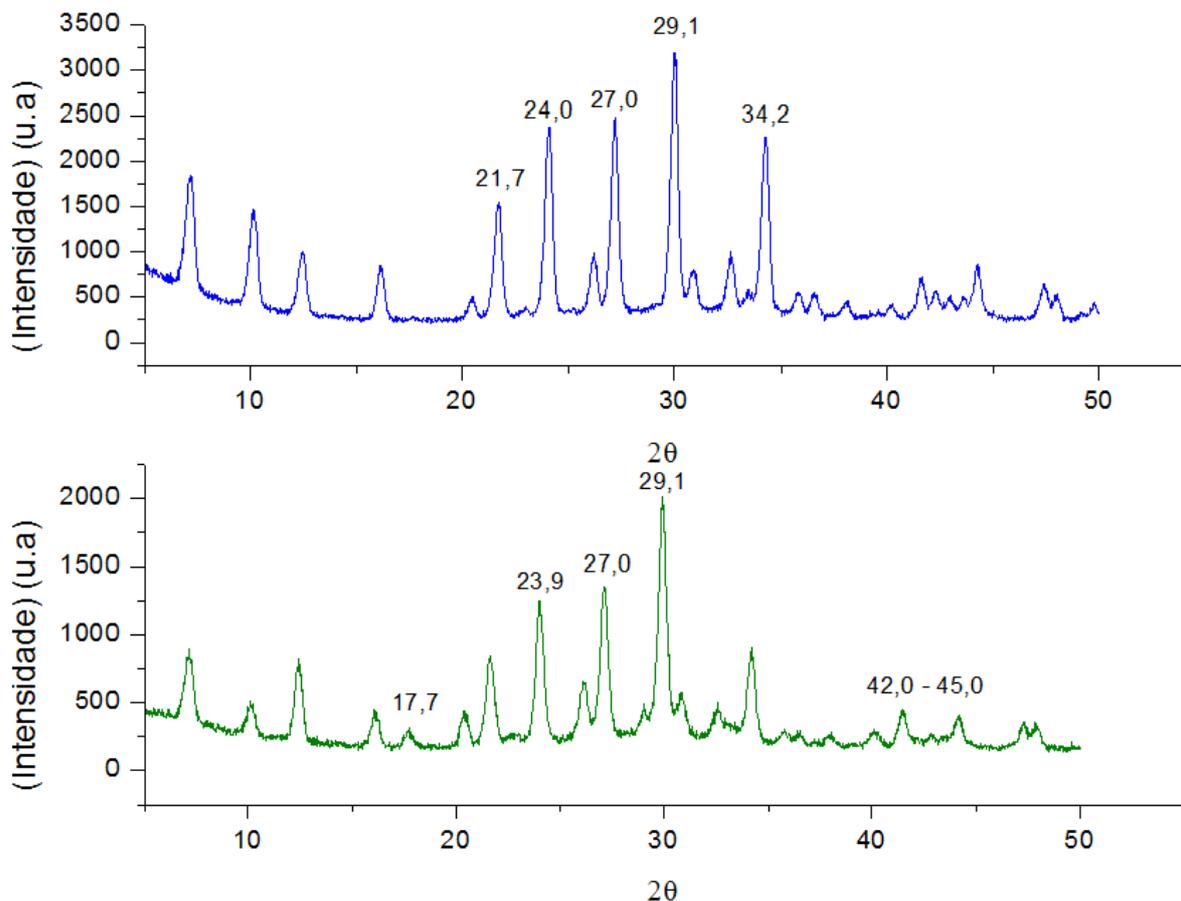


Figura 5.5. Difratogramas de Raios X das zeólita 4A sintetizada antes (azul) e após (verde) a oclusão de nitrato de amônio.

Os picos presentes no difratograma da zeólita sintetizada também são observados na ocluída, porém com intensidades menores. Este fato possivelmente está relacionado com a acomodação do nitrato de amônio nas cavidades da zeólita, liberando o contra-íon, apresentando pequenas alterações aproximadamente no ângulo de 17° e na região que compreende entre os ângulos de 42° e 45° . Outra diferença verificada foi a diminuição das intensidades, podendo estar relacionada com a capacidade de hidratação do NH_4NO_3 (Park et al., 1997; Park et al., 2001).

A caracterização das zeólitas preparadas também foi realizada por análise termogravimétrica. A Figura 5.6 exibe as curvas TGA e DTG da zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão.

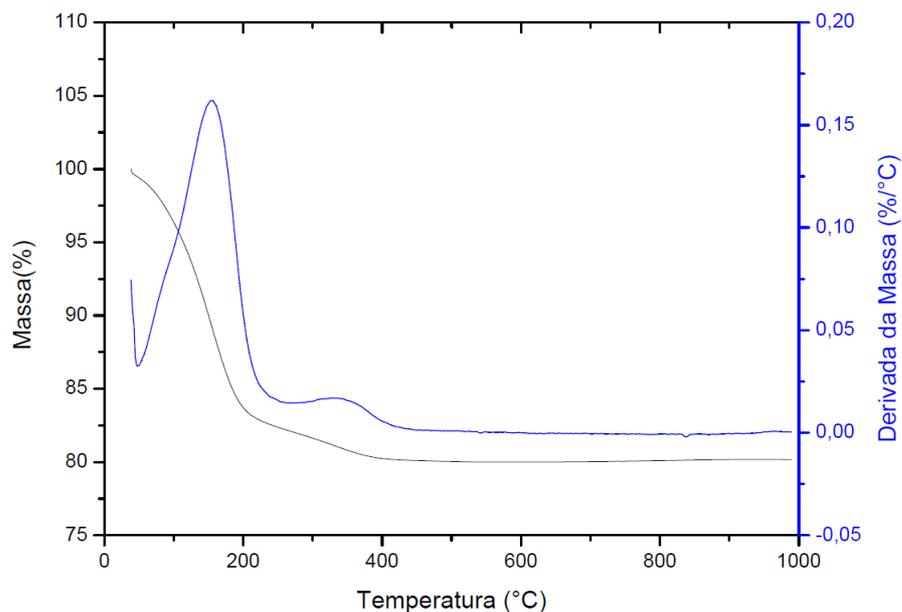


Figura 5.6. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.

A curva DTG apresenta dois eventos térmicos envolvendo perdas de massa. No primeiro, em temperatura de pico de $155,53^\circ\text{C}$, a perda de massa foi de $17,63\%$, sendo atribuído à água contida nas cavidades da estrutura zeolítica. No segundo evento, em temperatura de $342,81^\circ\text{C}$, foi observada uma perda de $2,32\%$, possivelmente associada à água de hidratação do sódio, cátion de compensação da zeólita. Os eventos térmicos verificados para a zeólita 4A sintetizada estão em

acordo com os resultados observados na literatura para zeólitas 4A sintetizadas a partir de caulim e também de cinzas de carvão (Andrade; 2009; Musyoka et al., 2015).

Segundo a literatura, perdas de massa em temperaturas acima de 200°C podem ocorrer por desidroxilação (Musyoka et al., 2015). A desidroxilação é o resultado das moléculas de água polarizadas com os cátions trocáveis que a altas temperaturas acabam sendo liberadas. A quantidade de água interna teria relação com o tamanho do cátion trocável (Almeida, Martins, Cardoso, 2010; Irikura, 2010).

A zeólita comercial, de elevada pureza e considerada como referência, também foi analisada para comparação com a zeólita sintetizada. A Figura 5.7 mostra as curvas de TGA e DTG da zeólita comercial.

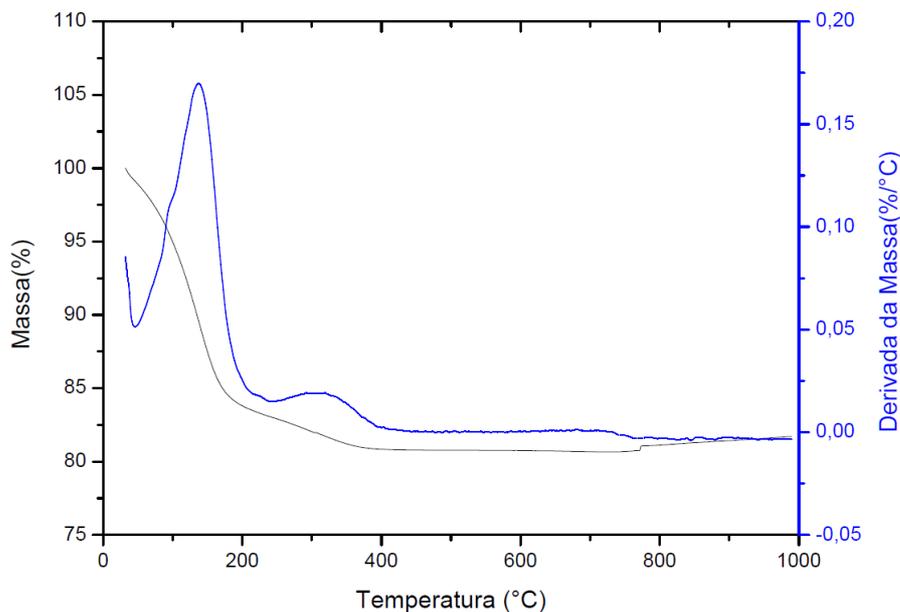


Figura 5.7. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita comercial.

A análise termogravimétrica da zeólita comercial resultou em dois eventos com perdas de massa semelhantes aos da zeólita sintetizada. No primeiro evento, em temperatura pico de 138,28 °C, ocorreu uma perda de massa de 16,60%, enquanto no segundo, (em 319,48 °C), uma perda de 2,32%. Conforme já discutido anteriormente, o primeiro evento é atribuído à água fisicamente adsorvida dentro dos poros da estrutura da zeólita, ao passo que o segundo evento é atribuído às

águas mais internas, ligadas ao sódio. As perdas totais foram semelhantes, aproximadamente 20 % para a zeólita sintetizada e 19 % para a zeólita comercial.

A liberação dos compostos nitrogenados, durante a análise termogravimétrica foi utilizada para estimar a quantidade de sal incorporado à zeólita no processo de oclusão. A Figura 5.8 apresenta as curvas obtidas na análise térmica da zeólita ocluída com NH_4NO_3 .

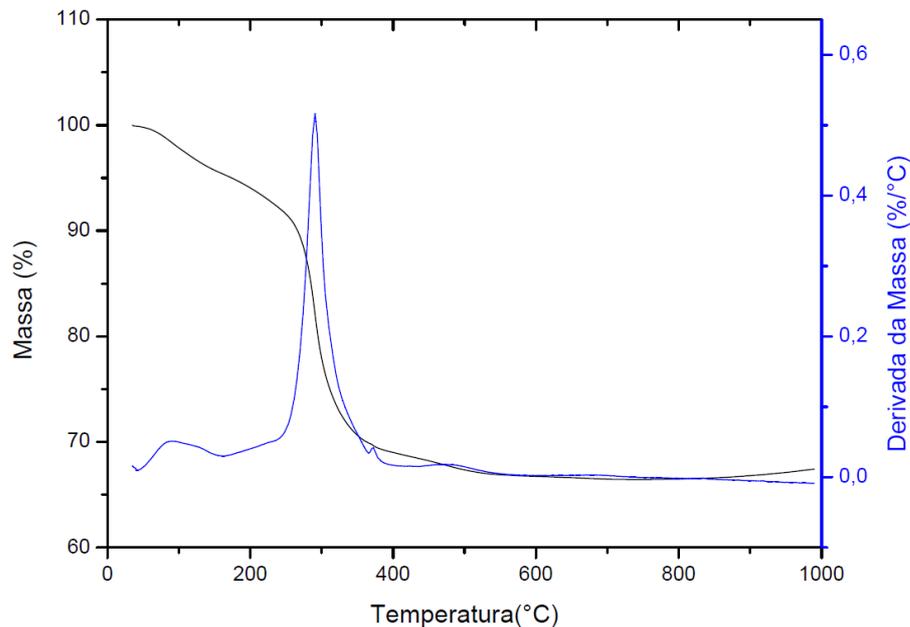


Figura 5.8. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita sintetizada e ocluída com NH_4NO_3 .

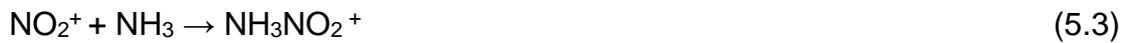
A análise térmica da zeólita sintetizada ocluída resultou em uma perda de massa de 5,71%, em temperatura de pico de 86,97 °C, referente à liberação de moléculas de água mais fracamente ligada à sua estrutura. Em temperatura de 290,68 °C, ocorreu outra redução de massa, de 24,8%, relacionada com a decomposição do nitrato de amônio e com pequena contribuição da volatilização de moléculas de água mais fortemente integradas à zeólita. E por último uma perda de massa de 2,57% na temperatura de pico de 484,68 °C, provavelmente relacionado com o nitrato de amônio que interage mais fortemente com a estrutura da zeólita.

A decomposição térmica do nitrato de amônio envolve diferentes etapas. Estudos sobre a decomposição de NH_4NO_3 na faixa de 200 a 380 °C indicam duas

rotas de decomposição (Oxley, Kaushik, Gilson, 1989; Musyoka et al., 2015). Em ambas, na primeira etapa ocorre a formação de amônia e ácido nítrico (como indicado, a seguir, nas duas sequências de reações):



Onde: $\text{HX} = \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{HNO}_3$



Acima de 290 °C, um modo de decomposição de radicais livres é predominante, sendo a ruptura homolítica do ácido nítrico proposta como etapa de velocidade limitante, como indicado a seguir na segunda sequência de reações:



A partir da análise termogravimétrica da zeólita sintetizada e ocluída, foi estimado o teor de nitrato de amônio incorporado a sua estrutura, desprezando a variação de massa abaixo de 150 °C, por estar intrinsecamente relacionada à perda de água adsorvida. Foi considerada a perda de massa relativa à decomposição do NH_4NO_3 em 290,68°C (reação 5.5). Descontando o valor de 2,3 % referente à água mais fortemente incorporada à zeólita (como discutido na Figura 5.5). Assim, obtém-

se uma incorporação de 21,1 % de nitrato de amônio à zeólita pelo processo de oclusão. Este valor está em acordo com as liberações dos íons nitrato e amônio observados no sistema estático apresentadas no item 5.2.1.

A zeólita comercial também foi analisada com o objetivo de avaliar a incorporação do sal de nitrato de amônio (Figura 5.9).

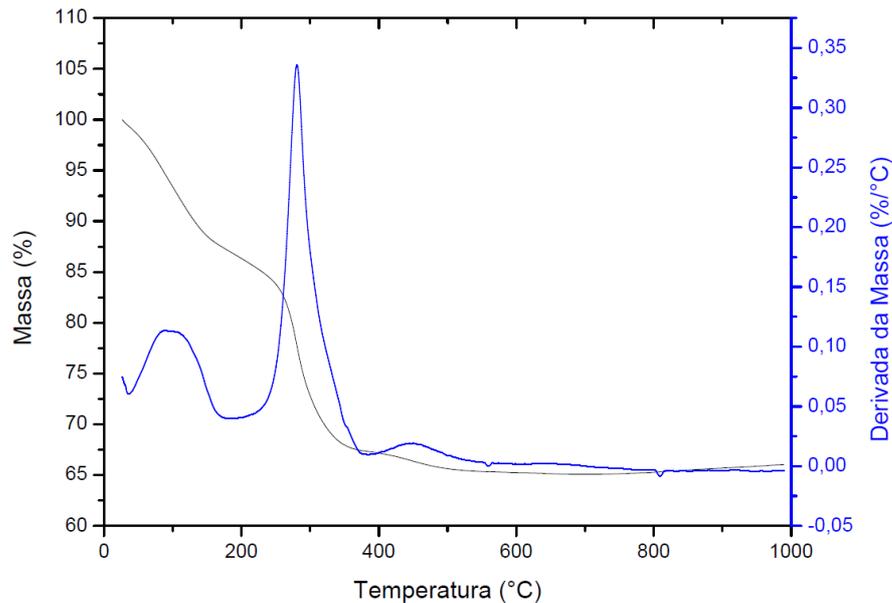


Figura 5.9. Curvas TGA (preto) e DTG (azul) da zeólita comercial e ocluída com NH_4NO_3 .

Na curva DTG da zeólita comercial ocluída ficam evidentes três eventos nas temperaturas de pico de 105,14 °C, 280,82 °C e 450,87 °C. O primeiro evento corresponde às perdas de água mais fracamente ligada a zeólita no valor de 12,4 % e os dois seguintes à decomposição do nitrato de amônio, com perdas de massa de 19,9 % e 2,10 %, respectivamente. Esta última redução de massa em temperatura mais elevada possivelmente está relacionada com uma interação mais efetiva do nitrato de amônio com a estrutura zeolítica, quando comparado com a zeólita sintetizada (Figura 5.8).

A estimativa do teor de NH_4NO_3 incorporado foi realizada conforme a reação global de decomposição do sal (Eq. 5.5), considerando as perdas em temperaturas acima de 200 °C e descontando o valor de 2,32 %, atribuído a água ligada mais fortemente à zeólita (contribuição em 280,82 °C). O valor da incorporação de nitrato

de amônio estimado para a zeólita comercial foi de 19,6 %, muito próximo ao encontrado para a zeólita sintetizada (21,1 %).

5.2. Acompanhamento da liberação de íons pelas zeólitas ocluídas

5.2.1 Sistema estático

O acompanhamento da liberação de íons nitrogenados a partir zeólitas 4A sintetizadas e ocluídas com NH_4NO_3 , foi conduzido nos sistemas estáticos, em água (Fig. 5.10) e em solução salina (Fig. 5.11). A liberação dos íons NO_3^- e NH_4^+ em água ocorre a partir da dissolução do sal ocluído, por meio da hidratação e difusão através poros da zeólita. Em função da estequiometria do sal, espera-se uma liberação equimolar dos seus íons componentes. Na Fig. 5.10, observa-se uma liberação maior (aproximadamente 37 %) de íons nitrato do que íons amônio, possivelmente associado a maior interação do íon amônio com a estrutura zeolítica. Comportamento similar foi observado por Park et al. (2005) para zeólitas Na-P1 ocluídas com NH_4NO_3 em proporção 1:4 (zeólita:sal). Estes autores obtiveram liberações de aproximadamente 2 mmolL^{-1} em amônio e $2,5 \text{ mmolL}^{-1}$ em íons nitrato após 700 h de imersão das zeólitas em água. No presente estudo foram obtidas concentrações similares, porém com zeólitas ocluídas em proporção 1:2, indicando uma incorporação mais eficiente. Além disso, mesmo em proporção 1:2 a liberação dos íons ocorreu por mais de um mês, sendo lenta e constante para ensaio estático, em água.

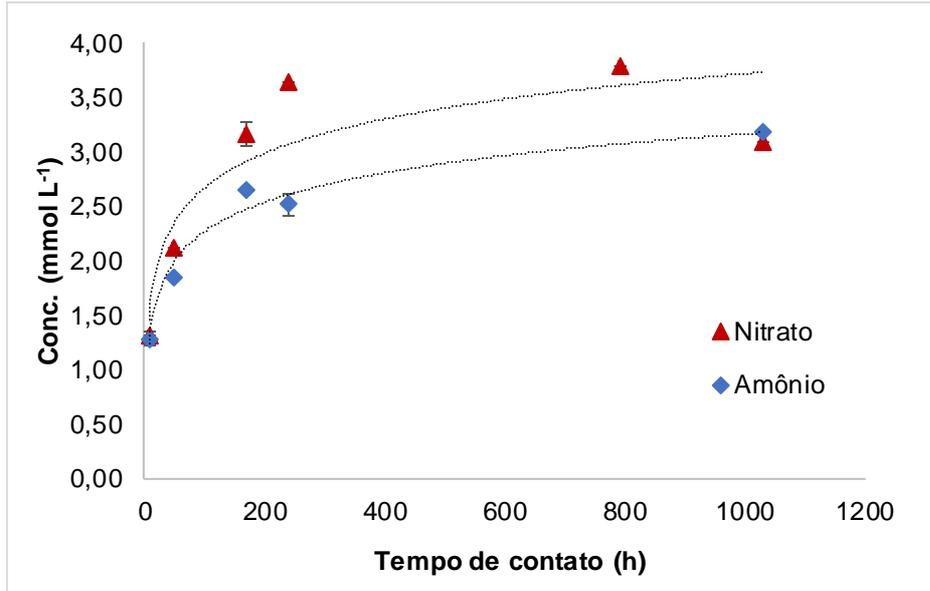


Figura 5.10. Teores de amônio e nitrato liberados em água deionizada ao longo do tempo de contato.

Já em solução salina observa-se uma diferença mais significativa entre os teores de íons amônio e nitrato liberados (Figura 5.11). A liberação em solução salina ocorre por meio de dois processos, por dissolução e por troca iônica (Andrade et al., 2010).

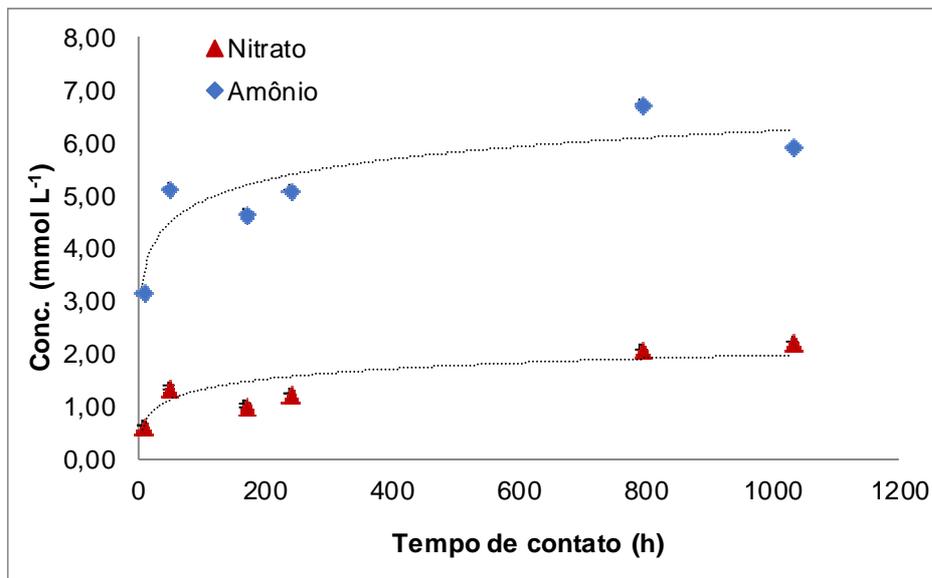


Figura 5.11. Teores de amônio e de nitrato liberados em solução salina ao longo do tempo de contato.

A liberação foi maior dos teores de íons amônio do que de nitrato em função de simultâneos processos de solubilização do sal ocluído e de troca catiônica com os íons contidos na solução salina. Além disso, a menor quantidade de nitrato acumulado em solução salina, comparado com água, está associado à presença dos eletrólitos que parecem inibir a hidratação do sal ocluído. Os teores médios de NH_4^+ liberados foram de $5,9 \text{ mmolL}^{-1}$ em tempos superiores a 200 h, enquanto os teores de NO_3^- foram, em média, $1,8 \text{ mmolL}^{-1}$ neste mesmo período de tempo. Liberações similares foram obtidas em outros estudos com zeólitas 4A sintetizadas a partir de caulim (Andrade et al; 2010) e zeólitas Na-P1 (Park et al., 2005), ambas ocluídas com NH_4NO_3 . No estudo de Park et al. (2005), os teores de amônio e de nitrato foram em média de 5,0 e de $2,3 \text{ mmolL}^{-1}$, respectivamente, para zeólita Na-P1 na ocluída em proporção 1:4. Estes resultados indicam que a liberação dos íons foi similar à obtida no presente estudo com zeólitas enriquecidas em proporção 1:2, evidenciando a viabilidade de trabalhar com menores quantidades de sal, reduzindo custos associados ao processo.

O processo de liberação dos íons ocluídos também foi acompanhado por espectroscopia no infravermelho e por análise termogravimétrica. A Figura 5.12 apresenta os espectros FTIR da zeólita sintetizada ocluída, antes e após imersão em solução salina pelo período de 1.032h (43 dias). Após a imersão da zeólita sintetizada ocluída em solução salina, observa-se uma intensificação da banda relacionada com a hidratação da zeólita (3.575 cm^{-1}) e uma redução na intensidade relativa ao íon amônio (3.140 cm^{-1}), em função da lixiviação deste íon para a solução. Também é observada uma diminuição na intensidade das bandas em 1.400 cm^{-1} e 1.645 cm^{-1} , referentes a ligação de N-O do grupamento nitrato e deformação angular do íon amônio, respectivamente. A presença do sal ocluído, mesmo após 43 dias de ensaio, caracteriza a lenta liberação dos nutrientes nitrogenados. Resultado semelhante foi encontrado por Park et al. (2005), onde o acompanhamento por FTIR de zeólitas Na-P1 ocluídas com NH_4NO_3 indicou a presença do sal incorporado ocluído mesmo após 35 dias de contato.

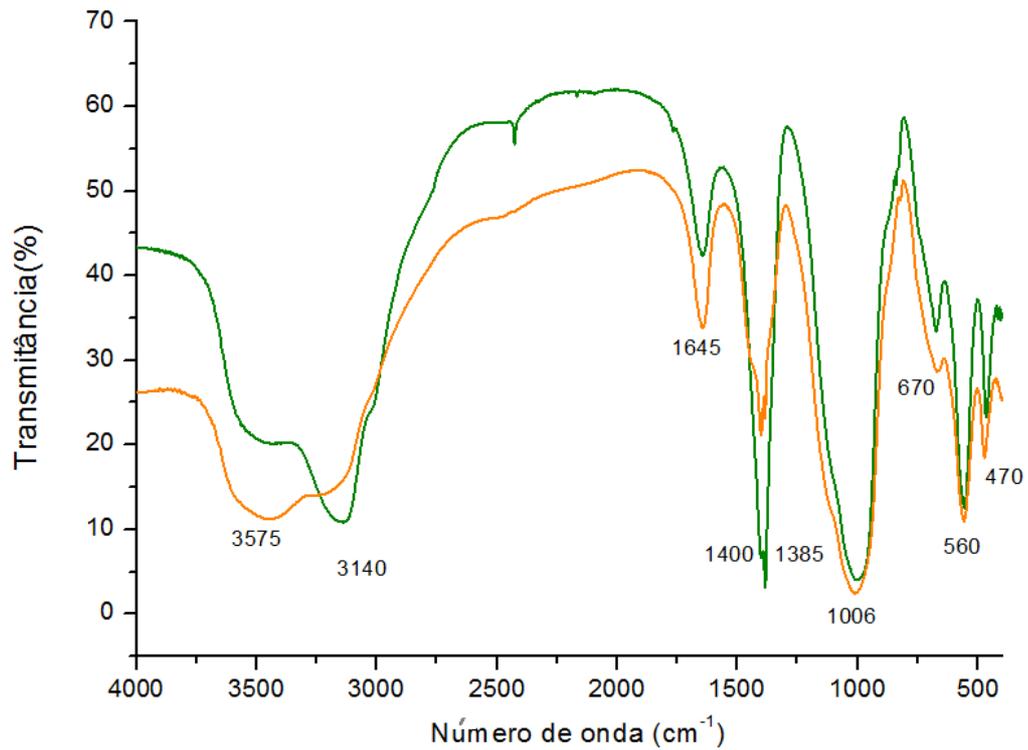


Figura 5.12. Espectros FTIR da zeólita ocluída antes (verde) e após imersão em solução salina (laranja)

Para efeito de comparação, foram realizadas também as análises termogravimétricas da zeólita sintetizada, bem como da zeólita sintetizada ocluída, antes e após 1.032 h (43 dias) de contato com solução salina e em água, como apresentado na Figura 5.13.

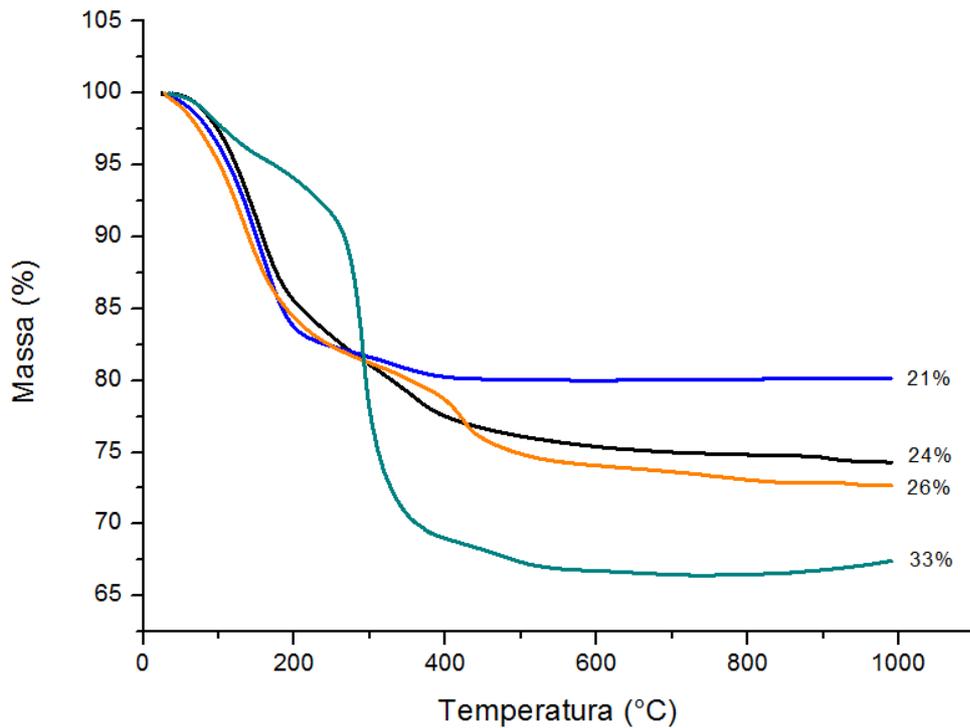


Figura 5.13. Curvas TGA da zeólita sintetizada (azul), zeólita sintetizada e ocluída com NH_4NO_3 (verde) e zeólitas sintetizadas e ocluídas submetidas a 43 dias de contato com água (preta) e com solução salina (laranja), em ensaio estático.

Nas curvas TGA observa-se que a incorporação do nitrato de amônio à estrutura da zeólita sintetizada (curva verde) acarreta em uma perda de massa em maior extensão, 33 %, quando comparada com o material antes da oclusão (curva azul, com redução de massa da ordem de 21 %). Este comportamento confirma as análises anteriormente apresentadas (Fig. 5.6 e Fig. 5.8). Já as zeólitas submetidas ao ensaio de imersão em água e em solução salina, mesmo após 43 dias, apresentaram perdas semelhantes entre si e maiores do que da zeólita sintetizada não ocluída, indicando ainda haver material nitrogenado incorporado ao material.

Durante os ensaios das zeólitas ocluídas com nitrato de amônio, também foram realizadas análises complementares de pH e de condutividade, bem como das concentrações de íons sódio (contra-íon integrante da zeólita) e de potássio (componente da solução salina).

As medidas de condutividade e pH, em solução salina e em água ao longo do tempo de contato, estão apresentadas na Tabela 5.1. Foi observado uma maior condutividade em solução salina do que em água, como esperado, por se tratar de uma solução eletrólito. O pH levemente mais baixo em solução salina, quando comparado com água, resulta da maior liberação de íons amônio, que sofre hidrólise acidificando o meio.

Tabela 5.1. Condutividade elétrica e pH da solução salina e da água, após diferentes tempos de contato com as zeólitas ocluídas 1:2. Médias para medidas triplicatas.

Tempo (h)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		pH	
			Água	Sol. Salina
0*	5,51 \pm 0,09	1200 \pm 18	5,86 \pm 0,13	5,54 \pm 0,09
7	253 \pm 17	1530 \pm 7	7,59 \pm 0,08	5,57 \pm 0,07
48	328 \pm 3	1538 \pm 6	7,65 \pm 0,11	5,96 \pm 0,14
168	407 \pm 3	1560 \pm 6	7,72 \pm 0,11	6,33 \pm 0,19
240	443 \pm 2	1583 \pm 6	7,82 \pm 0,04	6,45 \pm 0,07
792	455 \pm 1	1622 \pm 15	7,21 \pm 0,01	5,95 \pm 0,21
1032	449 \pm 20	1631 \pm 14	7,21 \pm 0,12	5,71 \pm 0,12

* parâmetros medidos dos eluentes antes do contato com as zeólitas.

Análise adicional de íons sódio (contra-íon da zeólita) foi realizada para verificar as possíveis trocas ocorridas durante o ensaio. A Figura 5.14 exhibe os teores de Na^+ , em água e em solução salina, em tempos de contato de até 1.032 h. A concentração acumulada de sódio em solução salina (em média 3,24 mmol L^{-1}) é maior do que em água (em média 0,92 mmol L^{-1}), uma vez que o processo de liberação é favorecido pela troca do sódio com os íons presentes na solução.

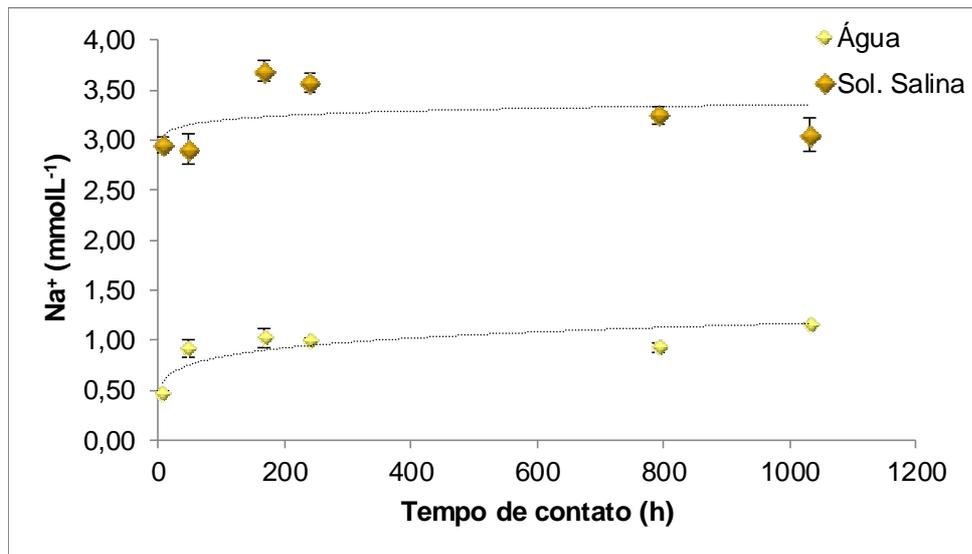


Figura 5.14. Teores de íons Na^+ liberados em água e em solução salina, ao longo do tempo de contato.

Visando verificar possíveis trocas de íons potássio, componente da solução salina, a sua concentração no meio lixiviante também foi determinada. Na Figura 5.15 são apresentadas as concentrações de íons potássio em solução salina e em água, ao longo do tempo de contato com as zeólitas.

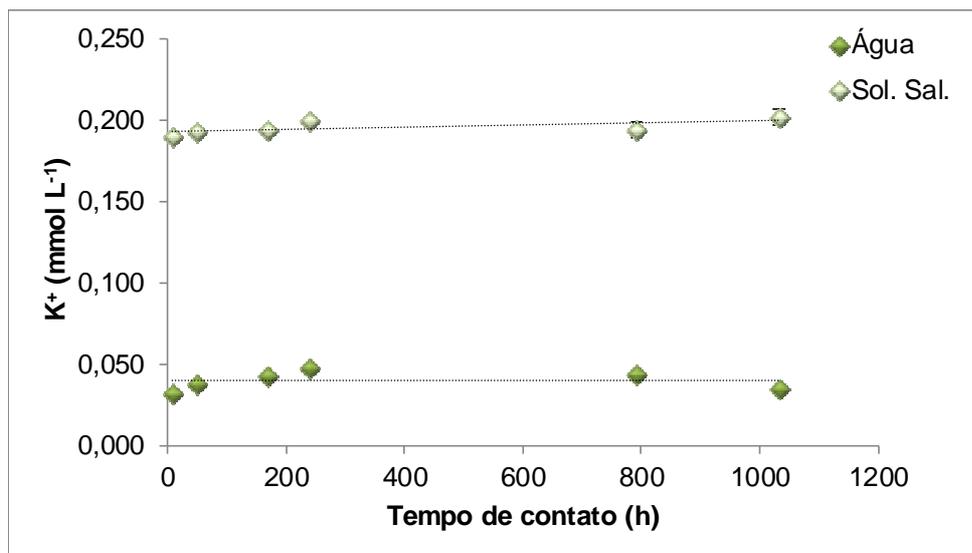


Figura 5.15. Teores de íons K^+ liberados em água e em solução salina, ao longo do tempo de contato.

Foram observadas concentrações baixas de íons potássio em água ($<0,05$ mmol L⁻¹), proveniente das cinzas de carvão utilizadas na síntese da zeólita, uma vez que a análise da água de contato utilizada nos ensaios não resultou na presença de K⁺. Já os teores na solução salina correspondem à concentração utilizada no preparo da mesma (0,20 mmol L⁻¹). A pequena diferença encontrada pode indicar a possibilidade da troca de íons K⁺ componentes da solução salina com os íons Na⁺ da zeólita.

5.2.2 Ensaio dinâmico

Os ensaios de lixiviação foram realizados em fluxo, por representar um sistema de percolação mais próximo do que ocorre no solo. A Figura 5.16 mostra a liberação dos íons nitrogenados, em água, a partir da zeólita sintetizada ocluída.

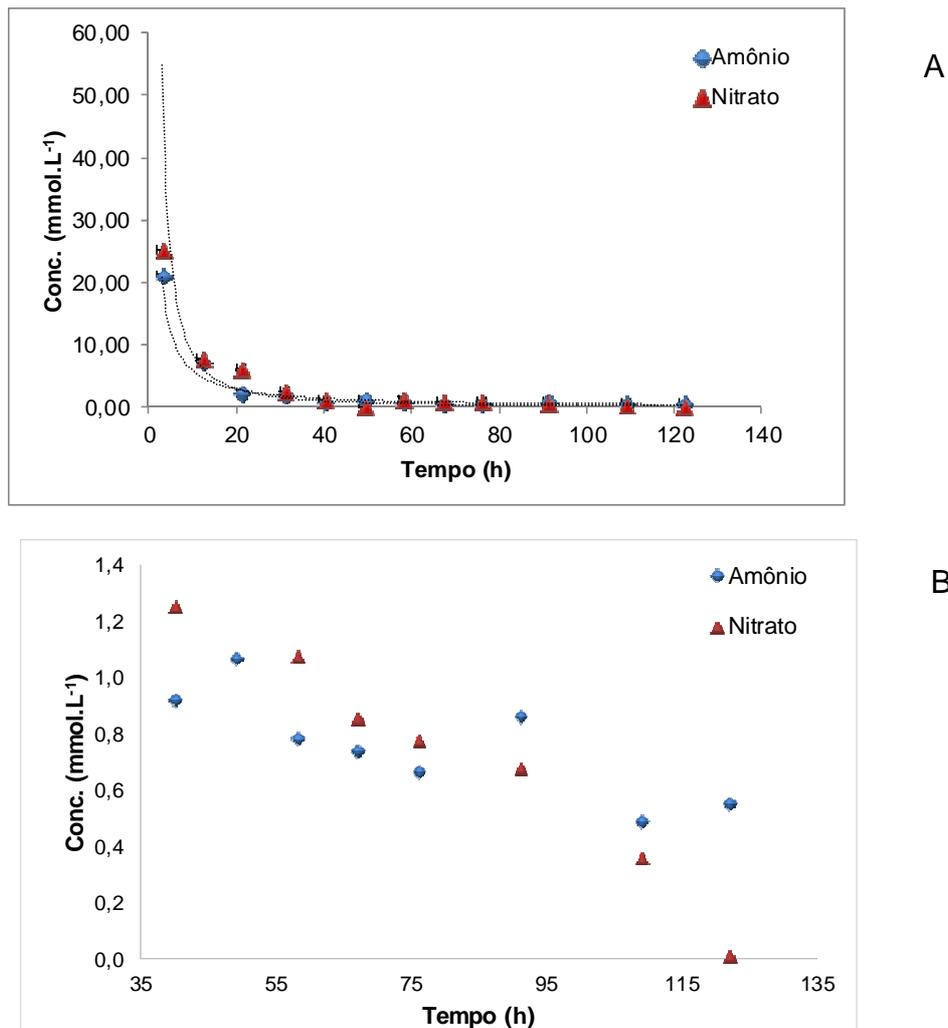


Figura 5.16. Liberação, em água, de íons amônio e nitrato: (A) tempo total de ensaio e (B) intervalo de 40 à 120h pela zeólita sintetizada ocluída.

A rápida liberação dos íons nos tempos iniciais (até 40 h) apresentada pela Figura 5.16 (A) está associada ao processo de dissolução, aos graus de hidratação e os locais na estrutura zeolítica nos quais o sal encontra-se ocluído.

Durante a preparação da zeólita fertilizante há hidratação do material, pois após o processo de oclusão, a zeólita é lavada para retirada do sal excedente. Nessa etapa, o nitrato de amônio é gradativamente hidratado (de acordo com sua localização na estrutura zeolítica), promovendo, nos tempos iniciais, a lixiviação de teores maiores dos íons incorporados. Este resultado corrobora com o estudo realizado por Park et al. (2005) que indica haver diferentes graus de hidratação do nitrato de amônio durante o processo de lavagem: anidro, moderadamente e completamente hidratado, à medida que a localização do sal vai se aproximando da superfície da zeólita. As hidratações que ocorrem por fora do poro e na entrada do poro facilitarão a dissolução do sal na zeólita, correspondendo a rápida liberação inicial.

O ensaio foi conduzido de 0 a 120 h apresentando uma liberação mais lenta nos tempos a partir de 40 h. Conforme a Figura 5.16 (B) é possível verificar que os teores de íons liberados a partir de 40 h foram em torno de $0,76 \text{ mmol L}^{-1}$ para NH_4^+ e $0,72 \text{ mmol L}^{-1}$ para NO_3^- liberando quantidades menores lentamente até 120 h. Os resultados indicam que ainda seria possível continuar liberando os íons em tempos mais longos.

A Figura 5.17 (A e B) apresenta a liberação solução salina e também, em detalhe, na região a partir de 40h onde ocorre a lenta liberação.

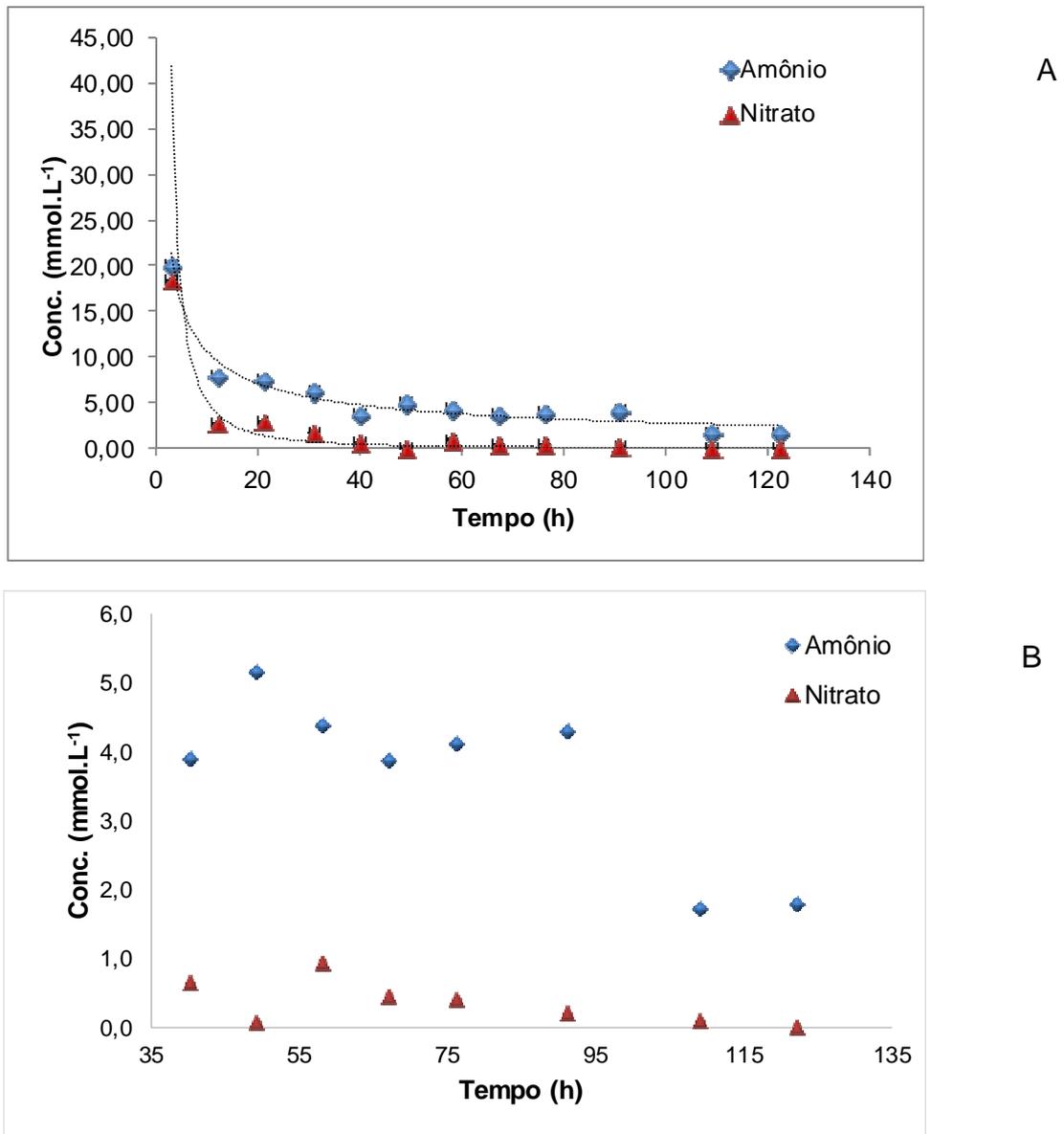


Figura 5.17. Liberação, em solução salina, de íons amônio e nitrato: (A) tempo total de ensaio e (B) intervalo de 40 à 120h pela zeólita sintetizada ocluída.

A liberação de íons amônio e nitrato no sistema dinâmico para a zeólita sintetizada, em solução salina, apesar de apresentar um perfil de liberação similar ao observado em água, diferencia-se pelo fato de ocorrer dois processos de liberação dos íons, dissolução e troca iônica. Estes processos simultâneos acarretam em maiores lixiviações de amônio do que de nitrato, como também verificado em sistema estático. Observa-se também uma liberação maior dos íons nas primeiras horas de ensaio, decorrente do sal situado nos canais próximos à superfície da zeólita. Após o sistema apresenta condições de equilíbrio de liberação,

sendo governado pela mobilidade dos íons localizados nos canais mais internos da estrutura zeolítica.

Conforme a Figura 5.17 B fica evidente que a liberação dos íons amônio é maior do que os íons nitrato. Entre as quantidades liberadas a partir de 40h os teores médios para amônio foram de $3,8 \text{ mmol L}^{-1}$ reduzindo lentamente, o que indica que ainda há íons na estrutura zeolítica para serem liberados por mais tempo. Já o nitrato apresentou teores médios de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ a partir de 40h, havendo um esgotamento deste íon.

A zeólita comercial ocluída também foi utilizada em ensaio dinâmico em solução salina, visando comparar a liberação dos íons com a zeólita sintetizada ocluída, apresentando o gráfico de desempenho na Figura 5.18.

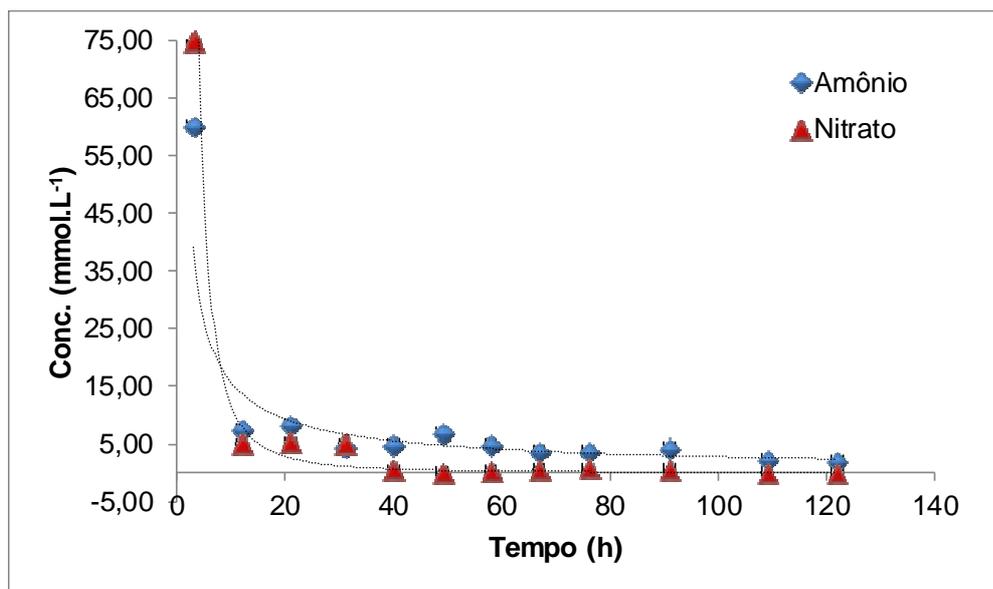


Figura 5.18. Liberação, em solução salina, de íons amônio e nitrato pela zeólita comercial ocluída.

Comparando o desempenho da zeólita comercial ocluída a liberação teve perfil semelhante ao da zeólita sintetizada ocluída. Porém as concentrações da zeólita comercial nas primeiras horas de ensaio apresentou maiores teores liberados do que pela zeólita sintetizada. Este fato indica que a zeólita sintetizada apresenta maior eficiência em reter os íons de nitrato de amônio do que a zeólita comercial, sendo mais eficiente na liberação gradativa.

Para acompanhamento da lixiviação do sal ocluído na zeólita sintetizada também foram realizadas medidas de pH e condutividade conforme a Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultados de pH e condutividade para o ensaio dinâmico da zeólita sintetizada ocluída.

Tempo (h)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		pH	
	Água	Sol. Salina	Água	Sol. Salina
0*	$5,57 \pm 0,01$	$877 \pm 2,31$	$4,71 \pm 0,01$	$5,10 \pm 0,01$
3	$2790 \pm 0,02$	$3140 \pm 0,00$	$6,62 \pm 0,01$	$6,56 \pm 0,01$
12	$760 \pm 0,71$	$1252 \pm 1,15$	$6,65 \pm 0,01$	$6,19 \pm 0,01$
21	$329 \pm 0,00$	$1106 \pm 5,66$	$7,21 \pm 0,03$	$6,52 \pm 0,03$
31	$281 \pm 0,00$	$1175 \pm 0,71$	$7,25 \pm 0,01$	$6,16 \pm 0,04$
40	$158 \pm 0,35$	$993 \pm 0,71$	$7,56 \pm 0,04$	$6,53 \pm 0,03$
49	$180 \pm 0,01$	$1231 \pm 0,00$	$7,36 \pm 0,02$	$6,21 \pm 0,02$
58	$113 \pm 0,00$	$1080 \pm 0,00$	$7,35 \pm 0,02$	$6,28 \pm 0,02$
67	$102 \pm 0,23$	$965 \pm 0,71$	$6,87 \pm 0,00$	$6,45 \pm 0,05$
76	$80 \pm 0,38$	$866 \pm 1,00$	$7,45 \pm 0,02$	$6,13 \pm 0,03$

* parâmetros medidos dos eluentes antes do contato com as zeólitas.

Comparando-se os valores de pH, observa-se, como esperado, valores mais baixos na solução salina do que em água, uma vez que a lixiviação com a solução eletrólito intensifica a liberação de íons amônio.

A condutividade da solução salina foi maior do que em água, isso porque há maior quantidade de íons da solução e ainda os íons lixiviados da zeólita conforme as possíveis trocas iônicas ocorridas durante o processo. Nos tempos iniciais os valores foram maiores em função dos íons mais superficiais da estrutura zeolítica, gradativamente diminuindo ao longo do tempo. Em água também há uma condutividade maior inicialmente devido a liberação dos íons mais superficiais da zeólita.

Ainda, avaliando as mobilidades dos íons complementares, sódio e potássio, foram realizadas medidas das suas concentrações, como exibido nas Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente. Na Figura 5.19 o gráfico exhibe os teores de sódio em solução salina e em água, ao longo do tempo de eluição. O gráfico exhibe uma liberação

maior de sódio nas primeiras horas de ensaio devido à lixiviação dos íons, com perfil semelhante em ambos os meios.

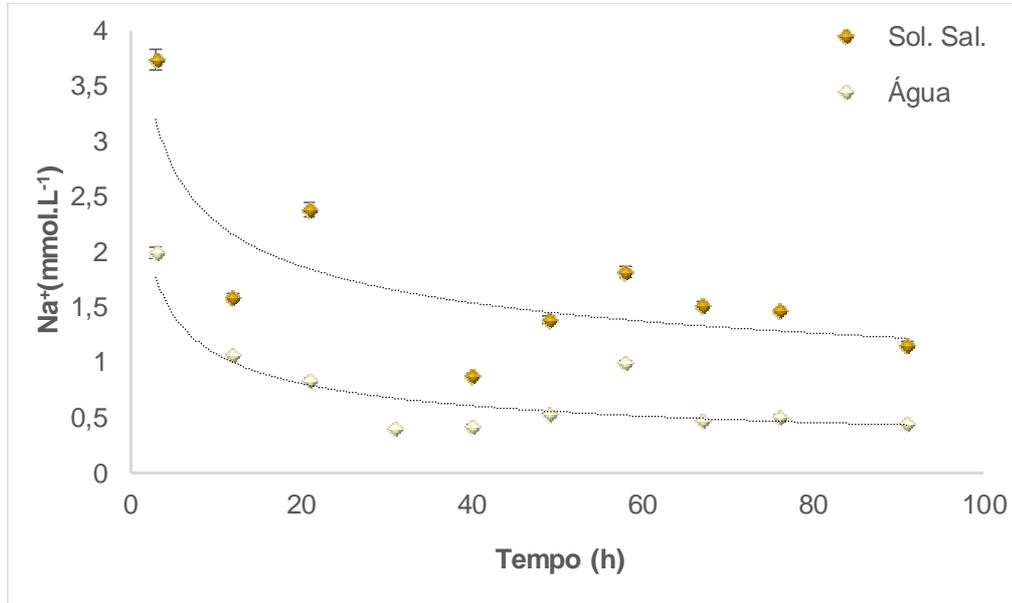


Figura 5.19. Teores de íons Na⁺ liberados em água e em solução salina da zeólita sintetizada.

A intensa liberação de íons Na⁺ em solução salina, em comparação com a água, provavelmente se deve à rápida sorção dos íons contidos na solução salina que competem com o sódio (contra-íon da zeólita), deslocando-o da estrutura zeolítica.

A Figura 5.20 mostra as concentrações de íons potássio em água e em solução salina, ao longo do ensaio em fluxo. Inicialmente, em solução salina, observa-se um leve aumento da concentração de potássio associado à liberação de pequena quantidade de potássio contido na zeólita (e proveniente das cinzas de partida para a síntese do material). Na sequência, as concentrações de K⁺ tendem ao valor utilizado no preparo da solução salina. Os baixos teores de potássio (0,05 mmolL⁻¹) encontrados em água são provavelmente oriundos da zeólita como também verificado em sistema estático.

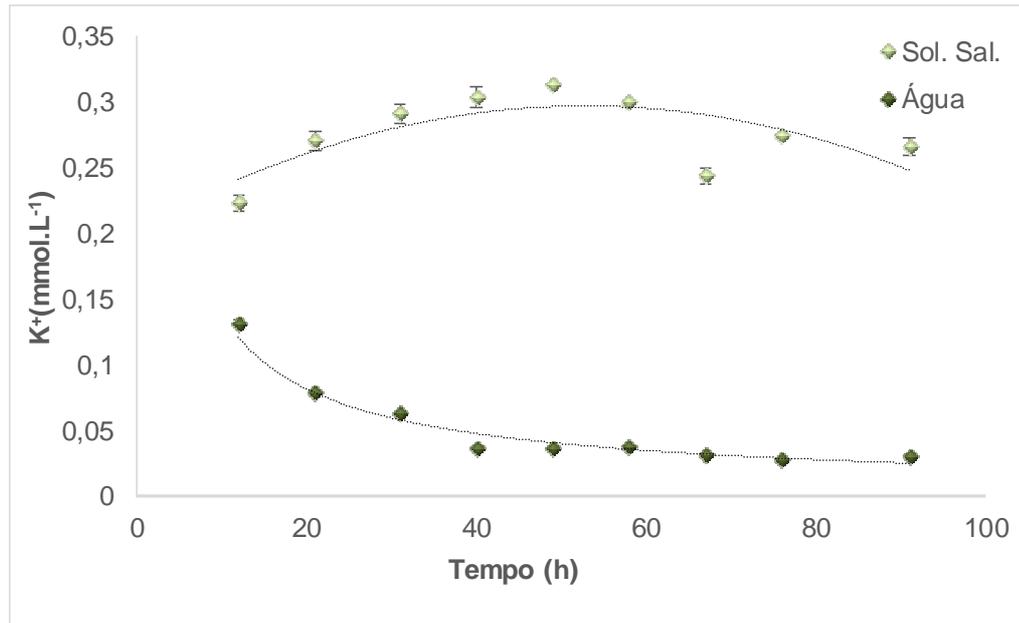


Figura 5.20. Teores de íons K^+ liberados em água e em solução salina da zeólita sintetizada.

6. CONCLUSÃO

No presente estudo foi possível sintetizar zeólitas 4A a partir das cinzas leves de carvão fóssil, sendo a obtenção do material confirmada por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica, comparada com zeólita 4A comercial.

A zeólita enriquecida com nitrogênio, por processo de oclusão com nitrato de amônio em proporção 1:2 (zeólita:sal), resultou em uma incorporação de 21,1% do sal, estimada por análise termogravimétrica. A incorporação do nitrato de amônio na zeólita comercial apresentou um percentual de 19,8%, evidenciando melhor incorporação pela zeólita sintetizada.

Os ensaios de lixiviação estático e dinâmico, conduzidos em água e solução salina simuladora de solo, resultaram em teores liberados de íons amônio e de nitrato diferenciados. A disponibilização dos íons amônio em solução salina ocorre em maior extensão do que nitrato, por efeito dos processos de dissolução do sal incorporado e de troca iônica com cátions da solução. Em água, há liberação maior de íons nitrato do que amônio, provavelmente em função da maior interação do amônio com a estrutura zeolítica. A zeólita sintetizada, comparada com a comercial, exibiu um melhor desempenho na liberação dos nutrientes.

A liberação lenta dos nutrientes, em especial de amônio, foi observada tanto em ensaios em fluxo quanto estáticos, com concentrações mensuráveis em tempos relativamente longos (de 100 a 1.000 h). Análises complementares por FTIR e TGA indicaram a presença do sal ocluído na estrutura zeolítica, mesmo após 1.032 h de contato em solução salina (sistema estático), sugerindo o uso da zeólita enriquecida como material fertilizante na liberação lenta e contínua de nutrientes.

7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Determinar os teores de todos íons envolvidos nos sistemas de lixiviação estático e dinâmico, visando elucidar os comportamentos de trocas iônicas.
- Avaliar a liberação de íons nutrientes em coluna de solo contendo as zeólitas ocluídas.
- Estudar a incorporação de nutrientes fosfatados e potássicos em zeólitas 4A.
- Realizar a síntese e a oclusão de zeólitas 4A em escala piloto.
- Avaliar a ação fertilizante das zeólitas sintetizadas ocluídas com sais nutrientes na adubação de cultivares.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in energy and combustion science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010

AMEMYIA, S. **Potentiometric Ion-Selective Electrodes**. In: Handbook of Electrochemistry, pp.261-294. 2007

American Society for Testing and Materials (ASTM), 2008. Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen In Water (D1426 – 08)

ALCÂNTARA, R.R., et al. O uso de material zeolítico de cinzas de carvão organomodificado na remoção de azul direto 71 de soluções aquosas. **X Encontro de Brasileiro sobre adsorção**.2014.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A. S. Os estudos e a eficiência das adubações – Boletim Técnico. Associação Nacional para Difusão do Adubo, São Paulo, n. 3. 1998.

ALMEIDA; A. K., MARTINS L., CARDOSO D. Preparação e Propriedades de Zeólitas Faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**. v. 33, no. 5, p.1077-1081, 2010.

ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes – Estatísticas**
http://www.anda.org.br/estatistica/Principais_Indicadores_2015.pdf acesso em: 08/01/2016

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DO ADUBO (ANDA). **Anuário estatístico setor de fertilizantes**. São Paulo: ANDA, 1987-2011.

ANDRADE, J. C. R. A. et al. Nitrato de amônio ocluído em zeólita 4A: Lixiviação e absorção de nitrogênio no cultivo de milho. **Química Nova**. v. 34, n. 9, p. 1562-1568, 2011.

ANDRADE, J. C. R. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de milho (*Zea mays* L.)**. Fortaleza. 2009. 77p. Programa De Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Brasil.

ARAYA, A., DYER, A. Mobility of salt molecules in zeolites. **Zeolites**.v1, 1981.

AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A. e DUTTA, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 585, 2003.

AZEEM, B., et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.

BANSIWAL, A. K., et al. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4773-4779, 2006.

BARBERA, K., et al. HMF etherification using NH₄-exchanged zeolites. **New Journal of Chemistry** v.40, p.4300-4306, 2016.

BEZERRA, S. S. P., TAKIYAMA, R. L., BEZERRA, W. B. C. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 3, p. 639-648, 2009.

BHARDWAJ D., et al. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. **Journal of Hazardous Materials**. v. 227-228, p.292-300, 2012.

BHARDWAJ D., et al. Removal and slow release studies of phosphate on surfactant loaded hydrothermally synthesized silicate nanoparticles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.45, p.2649-2658, 2014.

BONACCORSI, L., et al. Organosilanes functionalization of alumino-silica zeolites for water adsorption applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, 113-119, 2016.

BORSARI, F. Fertilizantes inteligentes. **Agro DBO**, p. 54-57, 2013.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descriptions of crystalline structures of zeolites. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRASIL, Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229184> . Acesso em: 03/09/2015

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Fertilizantes: agroindústria & sustentabilidade. Brasília: MCT, 880 p., 2008.

CALABRIA, L., et al. Soy protein isolate/poly (lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers. **Industrial Crops and Products**. v. 36, n. 1, p. 41-46, 2012.

CARDOSO, M. A., et al. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v.287, p. 69-77, 2015.

CARVALHO, A., et al. Nitrate occlusion studies in Y zeolite and in a clay pillared with aluminium oxide. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.58, p.163–173, 2003.

CASARIN, V., STTIPP S. R., Quatro medidas certas do uso eficiente de fertilizante. **Informações agrônomicas**. v.142, n.42, p. 14-20, 2013.

BERNARDI, C. A. C., et al. Produção, aparência e teores de nitrogênio, fósforo e potássio em alface cultivada em substrato com zeólita. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.23, n.4, p.920-924, 2005.

BERNARDI, C. A. C., et al. Produção e qualidade de frutos de tomateiro cultivado em substrato com Zeólita. **Horticultura Brasileira**. V. 25 p. 306-311, 2007.

BERNARDI, C. A. C., et al. Crescimento e Nutrição Mineral do Porta-Enxerto Limoeiro 'Cravo' Cultivado em Substrato com Zeólita enriquecida com NPK. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 30, n. 3, p. 794-800, 2008.

BERNARDI, C. A. C., et al. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 16-21, 2013.

DIAS, P. V., FERNANDES, E. Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética. 42p, 2006.

DUAN, A., et al. Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performance for hydrodesulfurization of diesel. **Catalysis today**, v. 175, n. 1, p. 485-493, 2011.

EVANS, A. **Potentiometry and ion selective electrodes**. Local: London Editor: J. Wiley. 304p, 1991.

FAUX, D. A.; SMITH, W.; FORESTER, T. R. Molecular dynamics studies of hydrated and dehydrated Na⁺-zeolite-4A. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 10, p. 1762-1768, 1997.

FUNGARO D. A., BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**. v.58 p.77-83. 2012.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, 955-959, 2009.

GENG J., et al. Synchronized relationships between nitrogen release of controlled release nitrogen fertilizers and nitrogen requirements of cotton. **Field Crops Research**, v.184, p. 9-16, 2015.

GAUDIN, A. C. M., et al. Wheat improves nitrogen use efficiency of maize and soybean-based cropping systems. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v.

210, p. 1-10, 2015.

GUAN, Y., et al. Increased maize yield using slow-release attapulgite-coated fertilizers. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 34, n. 3, p. 657-665, 2014.

HE, Y., et al. Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. *Applied Clay Science*, v. 109, p. 68-75, 2015.

HICKMANN, C. **Dinâmica de nitrogênio e ajustes na adubação de NPK para uma sequência de milho-soja-milho na região de campos das vertentes**. Lavras. 2014. 160 p. Tese de Doutorado. Programa De Pós-Graduação em Ciência Do Solo. Universidade Federal de Lavras, Brasil.

HUANG, Y. N., JIANG, Z. M.; Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A. **Microporous Materials**. v.12, p.341-345. 1997.

HRENOVIC, J., et al. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria. **Journal of Hazardous Materials**. v.156, p.576-582, 2008.

HU, X.; et. al. Supercritical carbon dioxide anchored highly dispersed silver nanoparticles on 4A-zeolite and selective oxidation of styrene performance. **Cryst.Eng.Comm.** v. 18, n. 14, 2469-2476, 2016.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials B137**, p. 401-409, 2006.

INÁCIO, D. T., et. al. Desenvolvimento de Zeólitas Fertilizantes de Liberação Lenta de Nutrientes. In: **Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil**. Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, 2015.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION (IFA). Fertilizers and their use. 4^a ed. Rome, 2000, 34 p. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/fertuse.pdf>. Acesso em 29 abril 2015.

JIANG, Z., et al. Synthesis of pure NaA zeolites from coal fly ashes for ammonium removal from aqueous solutions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p. 629-637, 2016.

LIRIKURA, K.K. Thermochemistry of Ammonium Nitrate, NH_4NO_3 , in the Gas Phase. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 43, p. 11651-11653, 2010.

LENG, Y. Thermal Analysis Materials. Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, Singapore: J. Wiley, 2^a edition, 2013.26

LEVANDOWSKI, J., KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **Int. J. Coal Geol.**, v. 77, p. 269, 2009.

LIANG, R.; LIU, M. Z. Preparation and properties of a double-coated slow-release and water-retention urea fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 1392-1398, 2006.

LI, Z. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, n. 1-3, p. 181-188, 2003.

LI, Q., et al. Crystallization behavior of zeolite beta from acid-leached metakaolin. **Petroleum Science**, v. 7, n. 4, p. 541-546, 2010.

LUNA, J. F., SCHUCHARDT U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. v. 24, n.6, p.885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq. 35p. 1995.

MAJANO, G. et al. Al-rich zeolite beta by seeding in the absence of organic template. **Chemistry of materials**, v. 21, n. 18, p. 4184-4191, 2009.

MOLINA, A.; POOLE, C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 2, p. 167-173, 2004.

KAHN, H. PMI-2201 Difração de Raios X. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf> Acesso em 10/01/2016.

MA, Z. et al. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1209-1217, 2011.

MALAYSIA, P. Intercalation of urea into kaolinite for preparation of controlled release fertilizer. 2014.

MASINI, J. C. Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção sequencial. **Química Nova**, Vol. 31, Nº 3, 704-708, São Paulo, 2008.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340-346, 2010.

MÉTODO IQE PT5/A2. **Metodos Analíticos de Control de Calidad. Determinación de la Alcalinidad libre en zeolita 4A.** Dezembro 2004.

MING, D. W.; ALLEN, E. R. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. **Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications**, v. 45, p. 619-654, 2001.

MONTANARI, T.; SALLA, I.; BUSCA, G. Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 109, n. 1, p. 216-222, 2008.

MULLER DA SILVA, P. H., et al. Fertilizer management of eucalypt plantations on sandy soil in Brazil: Initial growth and nutrient cycling. **Forest Ecology and Management**, v. 301, p. 67-78, 2013.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1-17, 2002.

MUSYOKA; M. N., et al. Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. **Res. Chem. Intermed.** v.41,p.575–582, 2015.

NASCIMENTO M., NEUMANN R., CUNHA R. E. Estudo termodinâmico da formação de zeólita a partir de cinzas de carvão. **Tecnologia de Metalurgia Materiais e Mineração**. v.9, n. 1, p. 11-15,2012.

NASCIMENTO J.L., ALMEIDA, N. J.X. Formas de aplicação do fertilizante e níveis de irrigação no desenvolvimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Tropical**. v. 25,n.2, p.99-106, 1995.

NI, X., et al. A novel slow-release urea fertilizer: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. **Biosystems Engineering**. v. 115, n. 3, p. 274-282, 2013.

OLIVEIRA, F.M. Aplicação e testes do método APHA-4500-NO3-C para determinação de nitratos em águas por leitura em UV com segunda-derivada. **Revista Analítica**. v.27, p. 80-88, 2007.

OLIVER, J. Chemical Engineering Methods and Technology: Fourier Transform Infrared. Editora: Nova, 2001.

OXLEY; C. J., KAUSHIK; S

. M., GILSON; N. S. Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate Based Composites.
Thermochimica Acta. v. 153, p. 269-286, 1989.

PANITCHAKARN, P., et al. Synthesis of high-purity Na-A and Na-X zeolite from coal fly ash. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 64, n. 5, p. 586-596, 2014.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre. 2009. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

PARK, M.; KOMARNENI, S. Occlusion of KNO_3 and NH_4NO_3 in natural zeolites. **Zeolites**, v. 18, n. 2-3, p. 171-175, 1997.

PARK, M.; KOMARNENI, S. Ammonium Nitrate Occlusion vs. Nitrate ion Exchange in Natural Zeolite. **Soil Science Society of America Journal**.v.62, p. 1455-1459, 1998.

PARK, M., et al. Role of framework on NH_4NO_3 occlusion in zeolite pores. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 50, n. 1, p. 91-99. 2001.

PARK, M., et al. Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH_4NO_3 . **Journal of Controlled Release**, v. 106, n. 1-2, p. 44-50, 2005.

PAVIA, L. D., et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª edição, 700p. 2010

PENG, S. et al. Improving nitrogen fertilization in rice by site-specific N management. A review. **Agronomy for Sustainable Development**. v. 30, n. 3, p. 649-656, 2010.

PETROV, I.; MICHALEV, T. Synthesis of Zeolite A: A Review. **НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ**, 2012.

PRADO, P. F.; NASCIMENTO, M.; YOKOYAMA, L. Síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes em sistemas abertos. In: **XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere**, Goiânia. 2013.

QUEROL, X., et al. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 9, p. 2527-2533, 1997.

QUEROL, X., et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**. v. 50, p. 413-423, 2002.

QUEROL, X., et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, n. 6, p. 857-865, 2001.

RAMACHANDRAN, S. V., et al. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. William Andrew, 2002.

REMENÁROVÁ, L., et al. Zeolites from coal fly ash as efficient sorbents for cadmium ions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 8, p. 1551-1564, 2014.

RAO, G. C. P., et al. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. **Journal of environmental management**, v. 81, n. 3, p. 265-272, 2006.

REHAKOVA, M., et al. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 8, n. 6, p. 397-404, 2004.

RIGO, R. T., et al. A new procedure for a zeolite synthesis from natural clays. **Química Nova**. v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

RÍOS, A. C.; WILLIAMS, D. C.; CASTELLANOS, M.O. Crystallization of low silica Na-A and Na-X zeolites from transformation of kaolin and obsidian by alkaline fusion. **Ingeniería y competitividad**, v. 14, n. 2, p. 125-137, 2012.

ROHDE, M. G., MACHADO, S. C. Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil - Boletim Técnico. Secretaria da Ciência, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico (CIENTEC). Porto alegre, nº 36, 2016.

RYCHTER, P., et al. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. **Carbohydrate Polymers**. v.137, p. 127–138, 2016.

SABEDOT, S., et al. Tecnologia mineral para cinzas da combustão de carvão mineral da região carbonífera do baixo Jacuí-rs. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n. 3, 2015.

SCHICK J., et al. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.132 p.395–400, 2010.

SENNA, M. S., et al. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 996–1002, 2015.

SHAVIT, U.; SHAVIV, A.; ZASLAVSKY, D. Solute diffusion-coefficient in the internal medium of a new gel based controlled-release fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 37, n. 1-2, p. 21-32, 1995.

SHAVIV, A.; MIKKELSEN, R. L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - a review. **Fertilizer Research**, v. 35, n. 1-2, p. 1-12. 1993.

SHEN, B., et al. Synthesis of zeolite β from kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 60-64, 2008.

TANAKA, H.; SAKAI, Y.; HINO, R. Formation of Na-A and-X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 11, p. 1873-1884, 2002.

TASCA, F. A., et al. Ammonia volatilization following soil application of conventional urea or urea with urease inhibitor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 2, p. 493-502, 2011.

TEDESCO, M., SANTOS, K. Relatório de Atividades do projeto. Desenvolvimento de zeólitas fertilizantes de liberação controlada de nutrientes. PIBIC/CNPq/PUCRS. 2013/2014. PUCRS, 2014.

THOMPSON, W. R.; et al. Verified syntheses of zeolitic materials. **Journal of Crystallography**, v. 56, 2001.

TORKASHVAND, M.A., et al. Zeolite: an appropriate alternative to peat in the Growth medium of ornamental plants. **Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences**. Vol. 2 (1) p. 127-132. 2012.

TREACY, M. M.J; HIGGINS, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. Elsevier, 2007.

TRINH, T. H., et al. Modelling the release of nitrogen from controlled release fertilizer: Constant and decay release. **Biosystems Engineering**, v. 130, p. 34-42, 2015.

VADAPALLI, V. R. K.; et al. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilization in mine-water remediation. **South African Journal of Science**, v. 106, n. 5/6, p. 1-7, 2010.

VALTCHEV, P. V.; BOZHILOV, N. K. Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15587-15598, 2004.

VILLALBA, G.A.H., et al. Fertilizantes nitrogenados: novas tecnologias. Informações agrônômicas. n.148, dezembro, 2014.

XIAO, F. S.; et al. Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 2, p. 474-487, 1998.

YAPING, Y.; et al. Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. **Fuel**, v. 87, n. 10, p. 1880-1886, 2008.

YU, L.; et al. Synthesis of binderless zeolite X microspheres and their CO₂ adsorption properties. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 188-195, 2013.

YUE, Y., et al. Pure-phase zeolite beta synthesized from natural aluminosilicate minerals and its catalytic application for esterification. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 1-6, 2016.

WAGHMARE, S., et al. Adsorption Behavior of Modified Zeolite as Novel Adsorbents for Fluoride Removal from Drinking Water: Surface Phenomena, Kinetics and Thermodynamics Studies. **International Journal of Science, Engineering and Technology Research**. v.4, p.4114-4124, 2015.

WEI, L., et al. Synthesis of highly selective zeolite topology molecular sieve for adsorption of benzene gas. **Solid State Sciences**, v. 16, p. 39-44, 2013.

ZHANG, W.; ZHANG, X. A forecast analysis on fertilizers consumption worldwide. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 133, n. 1-3, p. 427-434, 2007.

ZWINGMANN, N.; MACKINNON, D.R I.; GILKES, J. Robert. Use of a zeolite synthesised from alkali treated kaolin as a K fertiliser: Glasshouse experiments on leaching and uptake of K by wheat plants in sandy soil. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 684-690, 2011.

ANEXOS

APÊNDICES

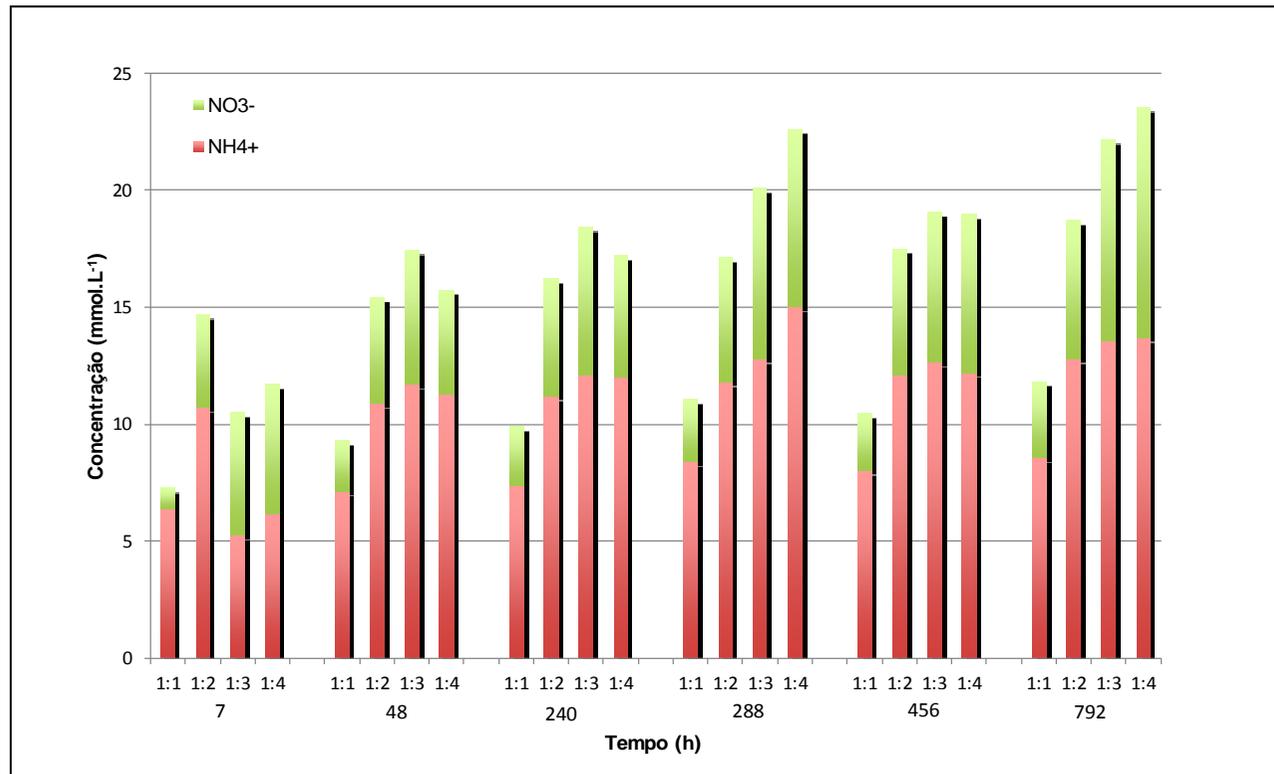


Figura A.1. Teores de nitrato e amônio lixiviados por zeólitas ocluídas em diferentes proporções (zeólita NH₄NO₃) em sistema estático.

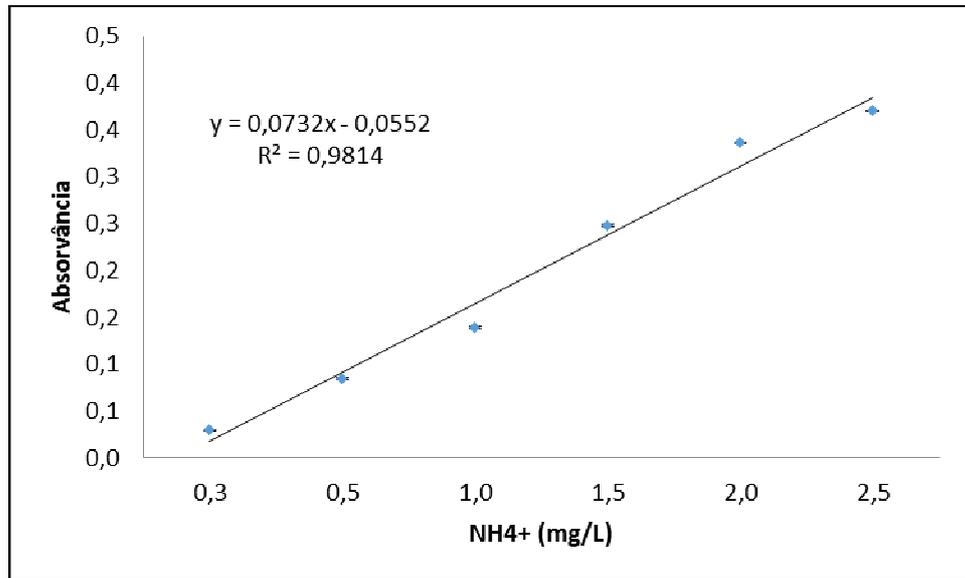


Figura A.2. Curva analítica de calibração para determinação de íons NH_4^+ pelo método de Nessler.

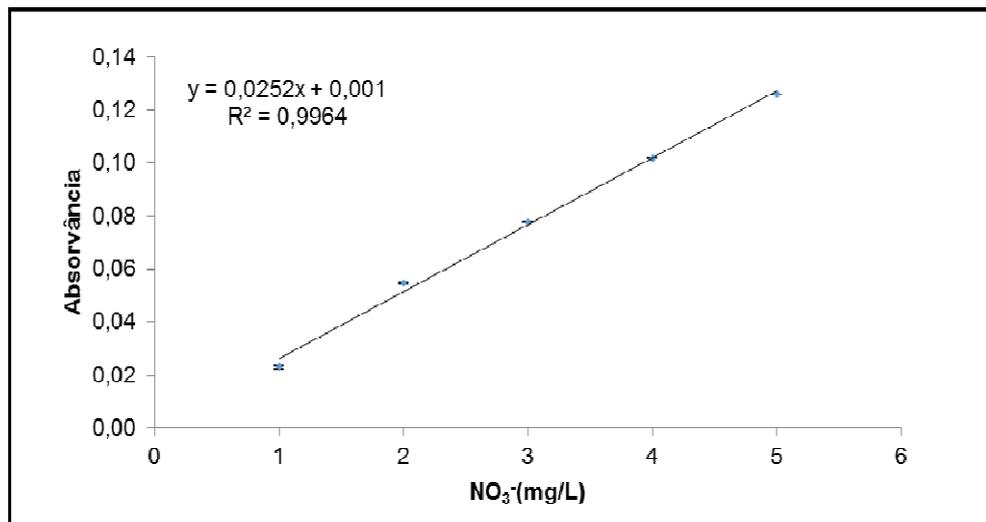


Figura A.3. Curva analítica de calibração para determinação de íons NO_3^- pelo método espectrofotométrico derivativo.

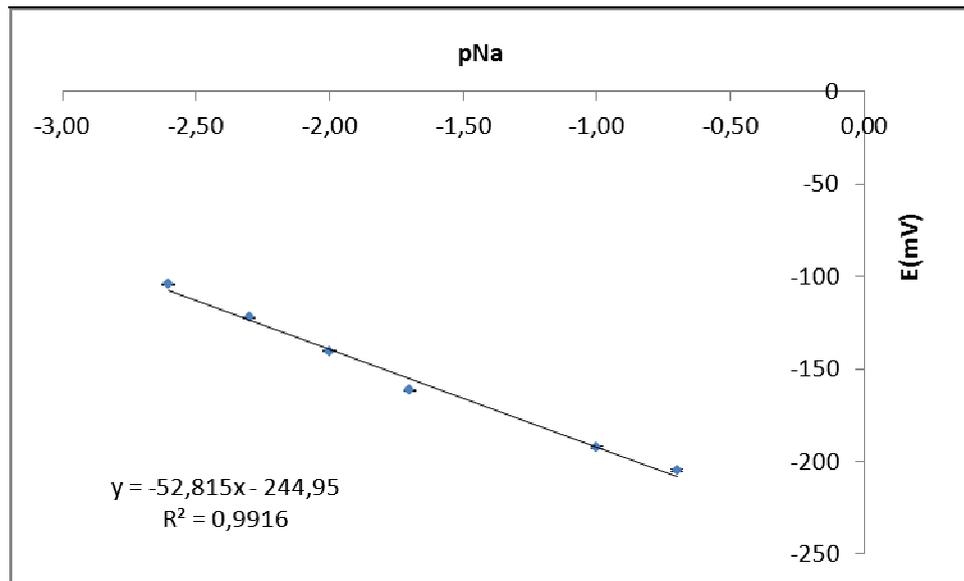


Figura A.4. Curva analítica para análise de íon sódio por potenciometria com ISE.

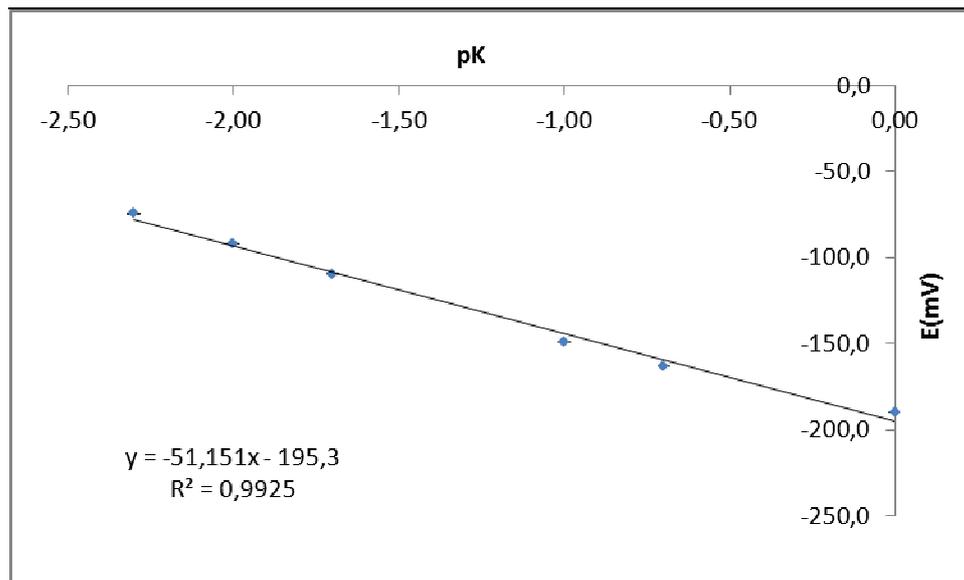


Figura A.5. Curva analítica para análise de íon potássio por potenciometria com ISE.

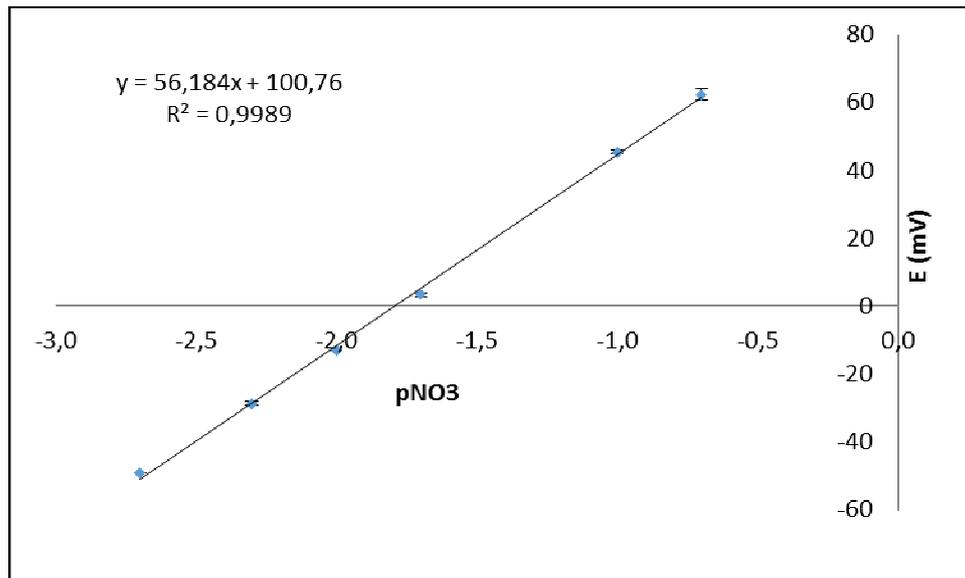


Figura A.6. Curva analítica para análise de íon nitrato por potenciometria com ISE.