

OBTENÇÃO DE ZEÓLITA FERTILIZANTE ATRAVÉS DE TROCA IÔNICA COM O USO DE ZEÓLITA DO TIPO 4A SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZA DE CARVÃO FÓSSIL

S. F. Ferrarini¹; R. C. Abruzzi¹; M. E. Hammerschmitt¹; C. F. Galli²; M. E. L. Travi²; M. J.R. Pires¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS. Av. Ipiranga, 6681, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. suzana.ferrarini@gmail.com

² Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS.

RESUMO

A utilização de fertilizantes dá-se em grande parte devido à incapacidade dos vegetais produzirem seu próprio alimento, relacionado a falta de recursos nutritivos e a difícil assimilação dos mesmos. A utilização de zeólitas como fertilizante já é uma prática comum, entretanto, a grande maioria dos trabalhos encontrados utilizam zeólitas naturais e na forma de pó, cuja liberação se torna muito rápida. O objetivo do presente trabalho é obter uma zeólita com propriedades fertilizantes via processo de troca iônica empregando uma zeólita obtida de resíduos ambientais. Após a otimização de diferentes parâmetros no processo de troca iônica (S/L 200 g/L, KCl 4 mol L⁻¹, 3 ciclos de 4 h cada, 80°C), foi possível obter uma zeólita fertilizante com um bom carregamento de K (13,2%).

Palavras-chave: zeólitas fertilizantes, cinza leve de carvão, troca iônica, crescimento de plantas.

INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes dá-se em grande parte devido à incapacidade de os vegetais produzirem seu próprio alimento ocasionado pela falta de recursos nutritivos. Esses materiais são compostos orgânicos ou inorgânicos que tem a finalidade de repor os nutrientes essenciais ao desenvolvimento vegetal. Alguns vegetais

necessitam de nutrientes em menores quantidades e, essas substâncias são assim denominadas de micronutrientes. Incluem-se nessa classe os elementos Fe, Zn, B, Mn, Co, Mo entre outros. Em contrapartida, alguns nutrientes são necessários em quantidades bem maiores e por este motivo são denominados de macronutrientes. Nessa denominação podem ser inseridos os elementos N, K, H, C, O, Ca, S, P e Mg^{1,2}. Alguns destes nutrientes não precisam ser supridos pela utilização de fertilizantes devido à disponibilidade na natureza e fácil absorção é o caso, por exemplo, dos nutrientes C, O e H. Esse fato não acontece com outros macronutrientes como N, P e K que, apesar de serem abundantes no meio ambiente, são de difícil assimilação pelos vegetais, ocasionado principalmente devido a forma com que estão disponíveis². O N é responsável pela formação das proteínas indispensáveis à formação do caule e da raiz. O P atua na aceleração do crescimento e no amadurecimento dos frutos. Já o K participa na defesa contra doenças e no desenvolvimento de sementes².

Segundo a Associação Internacional de Fertilizantes – IFA, a nível mundial, o fertilizante a base de K mais utilizado é o Cloreto de potássio (KCl) respondendo por quase 70% de toda a demanda. Em países como Estados Unidos, Brasil e Índia, os fertilizantes a base de K representam mais de 90% das vendas.

A utilização de zeólitas como fertilizante já é uma prática comum no meio científico^{3,4,5,6,7}. Alguns dos benefícios associados ao uso deste tipo de material como alternativa agrícola são: reguladoras de crescimento, prevenção e eliminação de pragas, aumento da absorção e retenção de nutrientes, água e micronutrientes pelos vegetais³. Entretanto, a grande maioria dos trabalhos encontrados utilizam zeólitas naturais e no formato de pó. A utilização de zeólitas oriundas de resíduos ambientais (ricos em Si e Al) é extremamente vantajosa tanto do ponto de vista ambiental, quanto do ponto de vista econômico, uma vez que, possibilita agregar valor a um subproduto que necessariamente precisa encontrar um destino adequado. Em contrapartida, a utilização de zeólitas no formato de pó faz com que a liberação do nutriente seja acelerada e, em alguns casos, acabe não possibilitando que esse nutriente seja corretamente aproveitado durante todo o processo de crescimento e desenvolvimento do vegetal.

O encapsulamento/revestimento da zeólita em filmes polímeros biodegradáveis possui várias vantagens, entre elas: minimização de perdas do nutriente, liberação gradativa do mesmo, além manter a umidade por um tempo relativamente maior e, tão essencial nos primeiros períodos de crescimento e desenvolvimento da planta. Os

nutrientes presentes na estrutura porosa da zeólita poderão ser liberados gradativamente, garantindo a manutenção de um sincronismo entre a liberação de nutrientes ao longo do tempo e, as necessidades nutricionais, favorecendo assim o crescimento e o desenvolvimento adequado das plantas⁸.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é obter uma zeólita com propriedades fertilizantes (zeólita 3A) via otimização do processo de troca iônica empregando uma zeólita sintetizada (4A) a partir de um resíduo gerado em grande escala em nosso país, cinzas volantes da combustão do carvão fóssil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção da zeólita 4A a partir de cinzas leves de carvão em escala piloto

Materiais

Para a síntese da zeólita 4A em escala piloto foi utilizado cinzas leves de carvão do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL), situado no município de Capivari de Baixo/SC. Para extração de Si e Al empregou-se solução alcalina de aluminato de sódio comercial. As cinzas foram coletadas diretamente do precipitador eletrostático da Unidade 7 do Complexo Termelétrico. O reator utilizado para a síntese (Figura 1) é de aço inoxidável e foi revestido com Teflon para evitar ataques químicos dos reagentes empregados. Possui um volume de 60 L. Neste reator foram adaptados tampa e hélice de agitação mecânica movida por motor externo (Varired, Dn-34, ½ CV). Trabalha numa faixa de até 119,8 rpm. Apresenta sistema de medida de temperatura e aquecimento com resistência elétrica, operável até 95 °C. O sistema de aquecimento é feito por resistência elétrica, com capacidade elétrica (Coller, de 4000 W) e está ligada a um controlador de temperatura (Termostato Digital, TIC-17C, RevTerm) e sensor de nível (ICOS).



Figura 1. Reator empregado para a etapa de extração e síntese da zeólita 4A em escala piloto.

Extração de Si e Al

A ativação hidrotérmica das cinzas foi feita com solução alcalina de NaOH 2 mol L⁻¹ para um volume útil do reator de 40 L onde adicionou-se aproximadamente 4 kg de cinzas leves. O sistema operou fechado para haver o mínimo de perda por evaporação, sob agitação mecânica (37,8 rpm, a temperatura de 95 °C em um teste inicial de 2h) (Figura 2). Após o término da ativação realizou-se a separação através da filtração das duas fases presentes. Alíquotas foram retiradas para análises quantitativas de Si e Al por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama – FAAS (AA 55 Varian) a fim de verificar a relação molar entre Si e Al.

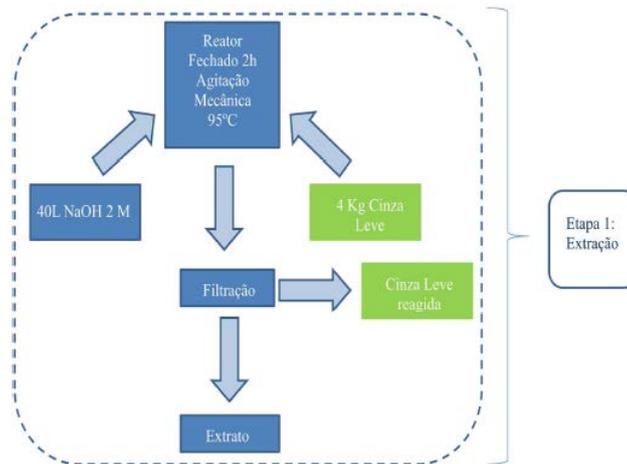


Figura 2. Fluxograma do processo de extração de Si e Al em escala piloto.

A síntese de zeólita 4A com maior pureza (Figura 3) foi adaptado para escala piloto a partir dos testes realizados em escala de bancada. Para tanto, misturou-se 5,30 L de aluminato de sódio comercial e 10 L de água de torneira em 25 L do extrato gerado na etapa de extração (Figura 2). Seguiu-se então com o tratamento térmico em uma temperatura de 90 °C por um período de 1,5 h e mais 2,5 h em uma temperatura de 95 °C sob leve agitação (10 rpm). Após, a mistura foi filtrada. O sólido resultante (zeólita 4A) foi lavado com 15 L de água de torneira e novamente filtrado. Após essas etapas, o sólido finalmente foi seco em estufa a uma temperatura de 105 °C por um período de 2 h.

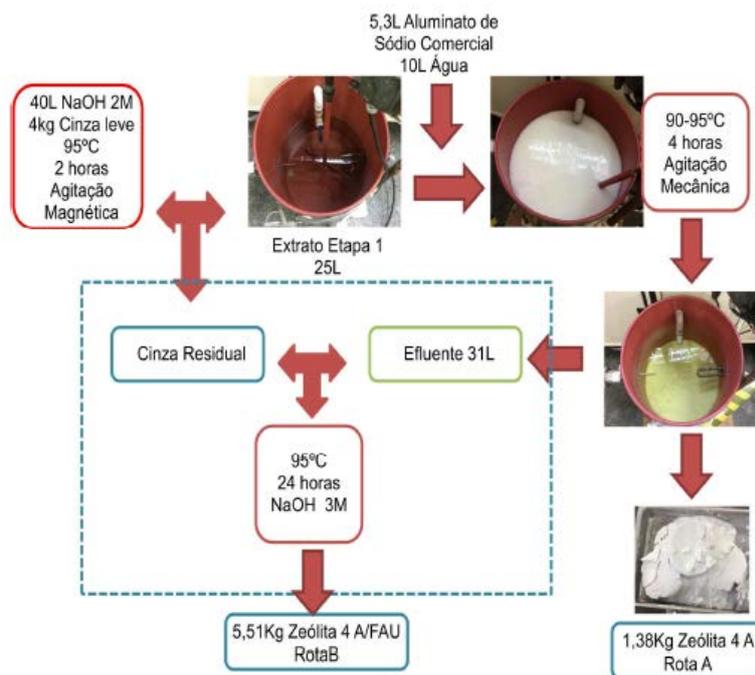


Figura 3. Fluxograma da síntese integrada da zeólita 4A em escala piloto.

Caracterização das zeólitas 4A

A análise morfológica das zeólitas foi realizada em Microscópio Inspect 50 FEI (MEV/FEG) equipado com um Sistema de energia dispersiva (EDS) para análise semiquantitativa dos elementos. Para a identificação das fases cristalinas presente empregou-se a técnica de Difratomia de Raios-X (DRX). As análises foram em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação cobre $K\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 25mA. As análises foram realizadas nas amostras na forma de pó no intervalo de medida em 2θ entre 4 e 70°. A composição química das zeólitas foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando um equipamento da Marca Shimadzu, modelo EDX 7000, com tubo de 3 kW e alvo de ródio.

Obtenção da zeólita fertilizante (3A)

Materiais

Para a obtenção da zeólita fertilizante (3A) empregou-se os seguintes reagentes: Zeólita 4A sintetizada no processo acima descrito (pureza 99,5%) e sais de potássio. Para o acompanhamento da efetividade do processo de troca iônica após cada modificação, acompanhou-se a mobilização dos íons Na^+ e K^+ utilizando-se a técnica

FAAS, após submeter a amostra a um procedimento de decomposição ácida em bloco digestor.

Processo de Troca iônica

O processo de troca iônica foi utilizado para converter a zeólita do tipo 4A (sódica) em uma do tipo 3A (potássica) para posterior uso na liberação lenta de nutrientes no solo para o crescimento das plantas. Para tanto, vários testes foram realizados a fim de obter uma zeólita fertilizante com uma maior quantidade do nutriente K. Para isso, diferentes otimizações foram realizadas como: número de ciclos, tempo, razão sólido/líquido, solução de troca e aumento de escala de 10 e 20X (Tabela 1).

Tabela 1. Esquema representativo dos parâmetros otimizados a fim de obter uma zeólita fertilizante com bom carregamento.

Zeólita Comercial		Zeólita Piloto Sintetizada								
KNO ₃ 1 mol.L ⁻¹ 100mL 5g		KNO ₃ 1 mol.L ⁻¹ 100mL 5g	KCl 1 mol.L ⁻¹ 100mL 5g	KCl 4 mol.L ⁻¹ 25mL 5g	KCl 1 mol.L ⁻¹ 100mL 5g	KCl 4 mol.L ⁻¹ 250 mL 50g			KCl 4 mol.L ⁻¹ 500mL 100g	
Zeo 1	Zeo 2	Zeo 3	Zeo 4	Zeo 5	Zeo 6	Zeo 7		Zeo 8	Zeo 9	
3 ciclos	5 ciclos	5 ciclos	5 ciclos	1 ciclo	3 ciclos	1 ciclo	Zeo 7.2	2 ciclos	3 ciclos	
4 h	4 h	4 h	4 h	12h	4 h	6h	1 ciclo	6 h	6 h	4 h

Os parâmetros empregados para obtenção da zeólita fertilizante foram sendo alterados a fim de melhorar os percentuais de K incorporado. O primeiro parâmetro investigado foi o número de ciclos na zeólita comercial 4A IQE (zeo 1 para zeo 2, de 3 para 5 ciclos, respectivamente). A partir da zeo 3 empregou-se a zeólita 4A oriunda da cinza de carvão na escala piloto. Nesses 3 primeiros testes foi mantida a mesma solução de troca KNO₃ 1 mol L⁻¹. Em função de reduzir custos, o próximo estudo (zeo 4) foi feito com uma nova solução de troca, ou seja, KCl 1 mol L⁻¹. A fim de reduzir o

volume de efluente gerado o novo estudo (zeo 5) reduziu o volume em 4 vezes mantendo, porém, a mesma quantidade de K disponível logo, a concentração passou para 4 mol L^{-1} . Neste mesmo teste foi reduzido o numero de ciclo para 1 porém aumentado o tempo para 12 h. Para o novo teste (zeo 6), com o propósito ainda de reduzir custos, seguiu as mesmas condições da zeo 4, com a alteração de 5 para 3 ciclos. Almejando-se um aumento de escala, a zeo 7 foi produzida com as mesmas condições da zeo 5 porém, em uma escala 10 vezes maior. Neste teste, porém, foi realizado em apenas 1 ciclo rápido de 6 h, posteriormente, avaliando-se os resultados, a mesma foi submetida a um novo ciclo de 6 h resultando na zeo 7.2. A produção da zeólita potássica 8 foi igual a da 7.2 a fim de obter uma massa maior para testes de pelletização que estavam sendo realizados pelo grupo. Por fim, foi produzida a zeólita potássica 9, com condições semelhantes às apresentadas para a 8 porém, passou-se a utilizar novamente 3 ciclos de 4 h e optou-se também por avaliar a influência do aumento de escala para 20 vezes a fim de usar esta última zeólita nos testes de lixiviação/fertilização de sementes.

Quantificação de Na e K

Os elementos Na e K foram quantificados por FAAS. As análises realizadas para Na empregaram como meio HNO_3 5% (v/v); 2000 mg L^{-1} de KCl como supressor de ionização em uma faixa de concentração de $10 - 160 \text{ mg L}^{-1}$. Já, para K, o meio também foi HNO_3 5% (v/v), 1000 mg L^{-1} de CsCl como supressor de ionização em uma faixa de concentração de $15 - 540 \text{ mg L}^{-1}$. Devido a amostra já conter concentrações elevadas de K, não foi necessário à adição do supressor para as determinações de Na (sendo necessário apenas a adição nas curvas).

A fim de comparação, a zeólita fertilizante obtida nos processos de troca iônica também foram caracterizadas pela técnica de FRX cujos detalhes instrumentais estão apresentados nos parágrafos anteriores descritos para a zeólita 4A piloto.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da zeólita 4A sintetizada em escala piloto

A zeólita 4A produzida em escala piloto foi caracterizada empregando-se as técnicas de MEV-FEG, DRX e FRX. Os resultados que comprovam a morfologia

(Figura 4A)/fases presentes (4B) e composição química (Tabela 2) estão abaixo apresentadas.

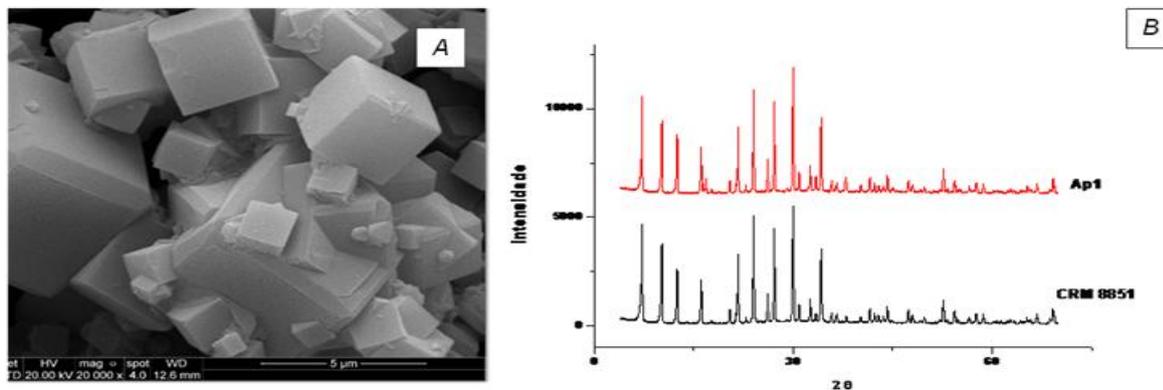


Figura 4. Imagem MEV-FEG de zeólita 4A produzida em escala piloto (A) e DRX comparativo da zeólita sintetizada e do padrão certificado CRM 8851 (B).

Tabela 2 – Composição química da zeólita 4A em escala piloto. Resultados obtidos por FRX.

Elemento	4A
Al ₂ O ₃	22,64
MgO	0,11
Na ₂ O	19,26
CaO	0,06
SiO ₂	29,50
P ₂ O ₅	0,03
SO ₃	0,33
Fe ₂ O ₃	0,06
TiO ₂	0,03
MnO	0,02
K ₂ O	0,51
PF	27,79

Em relação à imagem obtida por MEV (Figura 4A) observa-se que a zeólita apresentou morfologia típica, caracterizada por cubos bem facetados com superfície bastante regular e distribuição relativamente uniforme de tamanhos^{9,10}. Na Figura 4B foi feita uma comparação do difratograma obtido para a zeólita sintetizada com o obtido para um padrão certificado de zeólita (CRM 8851, NIST) do mesmo tipo. Os picos da amostra, comparadas aos picos do padrão certificado e também encontrados na literatura¹¹, mostram que a única fase revelada foi do tipo A, o que demonstra que os reagentes utilizados foram favoráveis à produção de zeólitas de elevada pureza.

Os resultados são similares aos obtidos em outros estudos encontrados também em literatura¹². Em relação a composição química (Tabela 2) observa-se os componentes majoritários típicos da estrutura zeolítica, ou seja, Al_2O_3 , Na_2O e SiO_2 . Salienta-se que a relação Si/Al é de 1, compatível com uma zeólita do tipo 4 A.

Caracterização da zeólita fertilizante

Após a otimização de diferentes parâmetros experimentais citados (Tabela 1), a Tabela 3 traz os resultados obtidos para todas essas alterações com o emprego de duas diferentes técnicas. Por questões de praticidade, os resultados serão discutidos com base nos valores obtidos por FAAS uma vez que, essa técnica estava disponível em nosso laboratório e, após cada otimização realizada, era com base nesses resultados que tomávamos as decisões sobre o próximo passo a ser tomado. Os resultados obtidos por FRX serão discutidos posteriormente apenas com finalidade de comparação.

Na tabela 3 observamos que, o aumento do número de ciclos na zeólita comercial (zeo 1 (3 ciclos) e zeo 2 (5 ciclos)) não proporcionou um aumento na quantidade de K incorporado. Em relação à quantidade de Na obtida nos extratos (resultados não apresentados), os resultados foram bem semelhantes em ambos os testes, indicando que a troca é mais efetiva nos primeiros ciclos e diminui gradualmente nos ciclos seguinte. Essa mesma tendência também foi observada em todos os testes seguintes com o uso da zeólita sintética e, sugerem que, possivelmente esteja associado a um contato mais eficiente entre a zeólita e a solução de troca nos primeiros ciclos devido a disponibilidade espacial dos cátions trocadores, ficando mais difícil esse acesso conforme o numero de ciclos aumenta. Os resultados obtidos a partir da zeo 3 referem-se ao uso da zeólita 4A oriunda da cinza de carvão. Essa zeólita é de imediato comparável a zeo 2 (zeólita comercial oriunda de fontes puras) e, nota-se que foi possível obter um melhor carregamento de K. Esses resultados mostram a semelhança de ambas as zeólitas, fato este que já vem sendo comprovado pelo grupo em vários estudos.^{13,14}

Com o propósito de diminuir os custos relacionados ao processo de troca iônica, o próximo estudo foi voltado a avaliar a solução de troca (zeo 4). Os resultados sugerem que, ambos os sais (KNO_3 ou KCl) fornecem bons resultados tanto em função do K que entrou quanto em função do Na que saiu da estrutura zeolítica, indicando ser favorável a substituição no processo.

Tabela 3. Composição química (% m/m) das zeólitas fertilizantes obtidas por troca iônica. São apresentados resultados obtidos por FAAS (após decomposição ácida) e por FRX.

Zeólita Potássica		Zeo 1	Zeo 2	Zeo 3	Zeo 4	Zeo 5	Zeo 6	Zeo 7	Zeo 8	Zeo 9
F A A S	K	11,16	10,70	12,70	12,08	11,00	11,00	13,46	14,20	11,92
	Na	0,04	0,12	0	0	0,09	0,07	0,79	3,09	0,39
F R X	K	16,45	16,91	16,84	15,95	11,42	15,89	10,70	12,49	13,65
	Na	0,62	0,45	0,22	0,33	2,23	2,87	2,49	0,93	1,24
Ciclos		3	5	5	5	1	3	2	2	3

Até o momento avaliou-se o processo de troca iônica apenas em função do número de ciclos (3 e 5 de 4 h cada), dessa forma, o próximo passo foi manter o tempo total inalterado (12 h) porém, em apenas um ciclo contínuo sem fazer introdução de nova solução de troca. Neste mesmo estudo, a fim de reduzir a quantidade de efluente gerado, a razão S/L foi investigada e, dessa forma, o volume final foi reduzido em 4 vezes (a massa de zeólita mantida constante) e a concentração de troca aumentada de forma a ter a mesma quantidade de K disponível. Os resultados (zeo 5) mostram uma pequena diminuição de K incorporado na zeólita. O fato possivelmente está associado a uma saturação na estrutura zeolítica não permitindo que a troca prossiga. Dessa forma, descartou-se a possibilidade realizar a troca em ciclo único.

A próxima otimização avaliou a redução no número de ciclos de 5 para 3, testes que havia sido realizado apenas para a zeólita comercial, afim de melhorar o processo e reduzir custos. Os resultados (zeo 6) mostram que não houve nenhuma diferença no carregamento do K demonstrando que apenas 3 ciclos já são suficientes.

Mesmo diminuindo de 5 para 3 ciclos ainda há bastante manipulação na amostra, dessa forma optou-se por não variar o tempo total (12 h) mas, aumentar o tempo do ciclo e diminuir a sua quantidade. Ou seja, o teste foi realizado em dois ciclos de 6 h (zeo 7). Neste mesmo teste foi aumentada a escala em 10 vezes e feito em replicata

(zeo 8). Como a quantidade de efluente gerada seria 10 vezes maior, optou-se por usar novamente uma solução mais concentrada (4 mol L^{-1}). Os resultados para este estudo mostram uma melhora significativa na quantidade total de K incorporada na zeólita final e, ainda, uma boa reprodutibilidade entre as replicatas. Através dessas alterações conseguiu-se obter um aumento médio de 1,25 vezes na quantidade final de K incorporado representando um aumento de 23%.

Um fator que pode estar exercendo influência na melhora desses resultados é o aumento de escala que, possivelmente esteja proporcionando uma melhora no ambiente de troca. O carregamento obtido até o momento já é comparável a fertilizantes comerciais então, optou-se por aumentar ainda mais a escala (20x, zeo 9) a fim de obter uma massa adequada de zeólita fertilizante para aplicações futuras. Neste ponto, achou-se prudente voltar a fazer em 3 ciclos de 4 h devido a praticidade.

A tabela 3 também apresenta os resultados obtidos pela técnica de FRX e, observa-se que para todas as amostras estudadas (exceção zeo 7 e 8), os resultados para K foram superiores aos obtidos por FAAS. Essa diferença pode estar associada a perdas ocasionadas durante o processo de abertura ácida uma vez que, a técnica de FRX é uma técnica que possibilita a análise direta de amostras sólidas não ocorrendo, portanto, nenhuma manipulação ou perda de elementos por volatilização.

CONCLUSÕES

Em relação à otimização das condições para obtenção de uma zeólita fertilizante (zeólita do tipo 3A) via processo de troca iônica tomando como partida uma zeólita do tipo 4A oriunda de cinza de carvão, diferentes estudos foram realizados como: comparação com zeólita comercial do mesmo tipo, influência do número de ciclos, influência da solução de troca, estudos em ciclo único, influência da redução da razão sólido/líquido, redução do número de ciclos, aumento de escala e inserção de ciclos. Foi também avaliado duas técnicas de quantificação para os elementos de interesse Na e K: FAAS (após submeter a amostra a um procedimento de decomposição ácida em bloco digestor) e FRX. Após uma avaliação dos resultados, foi possível obter uma zeólita fertilizante com um bom carregamento de K utilizando-se as seguintes condições: massa de zeólita: 100 g; solução de troca: KCl em uma concentração 4 mol L^{-1} ; volume da solução de troca: 500 mL; número de ciclos: 3; tempo: 4 h (3 ciclos = 12 h); temperatura: 80°C . Nestas condições obteve-se uma zeólita com aproximadamente 13,2% de K. Estes teores já são adequados para a utilização da

mesma na liberação lenta do nutriente K para o cultivo de plantas e, posteriormente para aplicação nos testes de encapsulamentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro (490218/2012-1) e concessão de bolsas (PQ 312323/2015-8) e a CAPES (Bolsa PNPd), e PUCRS (Edital Chamada Geral nº 01/2018 – código 7984).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- 1) INÁCIO, T. D. Estudo sobre zeólitas 4A de liberação lenta de nutrientes. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PUCRS, 2016.
- 2) CARDOSO, M. Fertilizantes. InfoEscola: Navegando e Aprendendo. Disponível em: <http://www.infoescola.com/agricultura/fertilizantes/> Acesso em 16/11/2016. 2016a.
- 3) Nokkoul, R.; Wichitparp, T. Effects of Zeolite on Seed Quality of Organic Upland Rice. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 8(17), 1870-1874, 2014.
- 4) LI, J.; ZHUANG, X.; FONT, O.; MORENO, N.; VALLEJO, V. R.; QUEROL, X.; TOBIAS, A. Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer. *Journal of Hazardous Materials* 265, 242–252, 2014.
- 5) LI, Z. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Materials* 61, 181–188, 2003.
- 6) PICKERING, H. W.; MENZIES, N. W.; HUNTER, M. N. Zeolite/rock phosphate—a novel slow release phosphorus fertilizer for potted plant production. *Sci. Hortic.* 94, 333–343, 2002.
- 7) NATARIO DEL PINO, J. S.; ARTEAGA PADRÓN, M. M.; GONZÁLEZ, M.; HERNANDEZ, G. Phosphorus and potassium release from phillipsite-based slow-release fertilizers. *J. Control. Release* 34, 25– 29, 1995.
- 8) MACHADO, V. J. Resposta da cultura do milho aos fertilizantes fosfatados e nitrogenados revestidos com polímeros. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2012.
- 9) 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. *Fuel Journal of Hazardous Materials*, B137, China, p.401-409, 2006.
- 10) CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. *Fuel*, v. 139, p. 59–67, 2015.
- 11) TREACY, M. J.; HIGGINS, J. B. Síntese Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 4. Ed Estados Unidos. 2001. 586p.
- 12) TEBER, S.; ELNEKAVE, M.; TATLIER, M. Preparation of zeolite a coatings on copper plates by using the substrate heating method. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Istambul, v. 27, n. 4, p. 619-626, 2010.
- 13) FERRARINI, F.F.; CARDOSO, A.M.; PAPROCKI, A.; PIRES, M. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. *J. Braz. Chem. Soc.* v.27, p.2034- 2045. 2016.
- 14) FERRARINI, S. F.; CARDOSO, A. M.; ALBAN, L.; PIRES, M. J. R. Evaluation of the Sustainability of Integrated Hydrothermal Synthesis of Zeolites Obtained from Waste. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 29, p. 1464-1479, 2018.

OBTAINING FERTILIZING ZEOLITE THROUGH IONIC EXCHANGE WITH THE USE OF ZEOLITE TYPE 4A SYNTHESIZED FROM COAL FLY ASH

ABSTRACT

The use of fertilizers is largely due to the inability of plants to produce their own food related to the lack of nutritional resources and the difficult assimilation of them. The use of zeolites as a fertilizer is already a common practice, however, the great majority of works found use natural zeolites and in the form of powder, whose release becomes very fast. The objective of the present work is to obtain a zeolite with fertilizer properties through ion exchange process employing a zeolite obtained from environmental residues. After optimization of different parameters in the ion exchange process ((S/L 200 g/L, KCl 4 mol L⁻¹, 3 cycles of 4 h each, 80 °C), it was possible to obtain a fertilizer zeolite with a good loading of K 13.2%).

Keywords: fertilizer zeolites, coal flay ash, ion exchange, plant growth.