

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

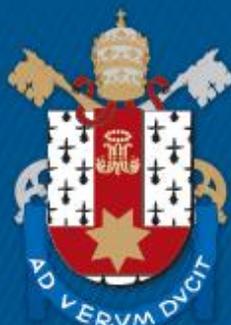
BEATRIZ BONETTI

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS A BASE DE CINZAS DE
CARVÃO PARA A ADSORÇÃO DE FOSFATO E POTÁSSIO VISANDO A
OBTENÇÃO DE FERTILIZANTE**

Porto Alegre

2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

Ficha Catalográfica

B712d Bonetti, Beatriz Bonetti

Desenvolvimento de materiais zeolíticos a base de cinza de carvão para a adsorção de fosfato e potássio visando a obtenção de fertilizante / Beatriz Bonetti Bonetti. – 2021.

135 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

1. Zeólitas. 2. Tratamento de efluentes. 3. Fertilizante. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Título.

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

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS A BASE DE
CINZAS DE CARVÃO PARA A ADSORÇÃO DE FOSFATO E
POTÁSSIO VISANDO A OBTENÇÃO DE FERTILIZANTE**

BEATRIZ BONETTI

ENGENHEIRA AMBIENTAL E SANITARISTA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2021



**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS A BASE DE
CINZAS DE CARVÃO PARA A ADSORÇÃO DE FOSFATO E
POTÁSSIO VISANDO A OBTENÇÃO DE FERTILIZANTE**

BEATRIZ BONETTI

ENGENHEIRA AMBIENTAL E SANITARISTA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Marçal José Rodrigues Pires

Tese 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 Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2021**



**Desenvolvimento De Materiais Zeolíticos A Base De
Cinzas De Carvão Para A Adsorção De Fosfato E
Potássio Visando A Obtenção De Fertilizante**

CANDIDATA: BEATRIZ BONETTI

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR 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.



**DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES -
ORIENTADOR**

BANCA EXAMINADORA



DR. NILSON ROMEU MARCILIO - UFRGS



**DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - UNIDADE SÃO FRANCISCO DE
PAULA - UERGS**



DR. THIAGO FERNANDES DE AQUINO - CENTRO TECNOLÓGICO SATC



DRA. BERENICE A. DEDAUID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

*Don't worry about a thing, because
every little thing gonna be alright.
(Robert Nesta Marley)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha base. Minha família ♥

AGRADECIMENTOS

Primeiro, agradecer a Deus ♥

À toda minha família, em especial aos meus pais ♥♥, meu irmão♥ e meus avós♥♥♥♥, pelo amor incondicional, paciência, suporte, consolo e por me incentivarem a lutar pelos meus sonhos e não desistir.

Ao Gabriel, pela paciência e por todo carinho e zelo.

Ao meu orientador, professor Marçal J. R. Pires, por todos os ensinamentos e auxílios.

A todos os meus amigos, do RS e de SC, que me ampararam e sempre buscaram mostrar o quanto sou especial e capaz.

As minhas bolsistas lindas: Bruna, Etienne, Giovana e Victória... Meninas, muito obrigada! Contem comigo sempre ♥.

Aos meus colegas e ex-colegas de laboratório, em especial a Jaque ♥ e a Su ♥.

A SATC pelo espaço e trabalho em conjunto, em especial ao Thiago, Sabrina, Tainá, Vanessa, Raine, Agda, George, Mauro e Daniel.

Ao professor Rakesh Gupta, da West Virgínia University - USA, por ter aceito meu projeto de doutorado sanduíche mesmo que eu não tenha conseguido viajar devido à Covid-19.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa;

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas de estudo.

E a todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, ficam meus agradecimentos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS.....	14
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Zeólitas	23
3.1.1. Obtenção de zeólitas	25
3.1.2. Modificação de zeólitas.....	27
3.1.3. Peletização de zeólitas	30
3.1.4. Aplicações das zeólitas.....	31
3.1.4.1. Estudos do uso de zeólitas para o tratamento de efluente	31
3.1.4.2. Uso de zeólitas como fertilizante	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. Síntese das zeólitas	41
4.2. Modificação do material zeolítico.....	44
4.3. Estudos de equilíbrio da adsorção	45
4.4. Cinética de adsorção	46
4.5. Adsorção em função do pH	47
4.6. Isotermas de adsorção.....	48
4.7. Testes de dessorção.....	49
4.8. Remoção de nutrientes presentes em efluentes por zeólitas.....	49
4.9. Testes das zeólitas fertilizantes	49
4.9.1. Testes de solubilidade	49
4.9.2. Testes de lixiviação em solo	50
4.9.3. Testes de cultivo	52

4.9.3.1. Monitoramento do desenvolvimento das plantas	53
4.9.3.2. Determinação de Matéria Seca da Parte Aérea e das Raízes	53
4.9.3.3. Análises de Tecido Foliar	53
4.10. Testes de peletização	54
4.10.1. Teste de resistência mecânica	54
4.11. Métodos analíticos	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1. Caracterização das zeólitas sintetizadas	57
5.2. Caracterização das zeólitas modificadas	64
5.2.1. Modificação com cloreto de Cálcio	64
5.2.2. Modificação com cloreto férrico	65
5.2.3. Modificação com cloreto de lantânio	67
5.3. Adsorção de fosfato e potássio nas zeólitas	68
5.3.1. Adsorção de fosfato e potássio nas zeólitas modificadas	73
5.3.2. Influência do pH da solução de adsorção	75
5.3.3. Isotermas de adsorção	79
5.3.4. Cinética de adsorção	81
5.3.5. Dessorção	84
5.3.6. Adsorção de nutrientes presentes em efluente	87
5.4. Testes de Cultivo	88
5.4.1. Testes de solubilidade	88
5.4.2. Testes de lixiviação	90
5.4.3. Monitoramento do desenvolvimento das plantas	97
5.4.4. Determinação da matéria seca da parte aérea e das raízes	101
5.4.5. Análise de teores dos macronutrientes	103
5.5. Peletização	107
5.5.1. Teste de resistência mecânica	111
5.5.2. Teste de solubilidade em H ₂ O com pellets	112
5.6. Caracterização da zeólita fertilizante	113
5.7. Levantamento econômico da zeólita como fertilizante	113
6. CONCLUSÕES	114
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXOS	131

APÊNDICES133

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Formação de uma estrutura zeolítica.....	24
Figura 4.1. Equipamento experimental para realização dos testes de resistência mecânica.....	55
Figura 5.1. Caracterização mineralógica (DRX) das zeólitas X comerciais e sintetizadas em escala de bancada (ZXF) e em escala piloto (ZXH).	57
Figura 5.2. Morfologia das zeólitas sintetizadas onde: a)ZXF, b)ZXH, c)ZPF, d)ZPHI, e)ZPHII, f) Z4AH.....	59
Figura 5.3. Caracterização mineralógica (DRX) das zeólitas Na-P1 comerciais e sintetizadas.	60
Figura 5.4. Caracterização mineralógica (DRX) das zeólitas 4A comerciais e sintetizadas utilizadas.	62
Figura 5.5. Percentual de Umidade em diferentes tipos de zeólitas.....	63
Figura 5.6. Difratoograma de Raio-X da zeólita tipo X modificada com Cloreto de Cálcio	64
Figura 5.7. Difratoograma de Raio-X da zeólita tipo X modificada com Cloreto Férrico	65
Figura 5.8. Difratoograma de Raio-X da zeólita tipo X modificada com Cloreto de Lantânio.	67
Figura 5.9. Capacidade máxima de adsorção de fosfato e potássio em diferentes tipos de materiais zeolíticos em contato com solução de KH_2PO_4	69
Figura 5.10. Perfil de adsorção das zeólitas em função do tempo de contato com solução K_2HPO_4 (8 gL^{-1}), pH natural ($6 \pm 6,20$) e temperatura ambiente ($\pm 23 \text{ }^\circ\text{C}$).	69
Figura 5.11. Espectros de RMN de ^{31}P da zeólita após contato de 24 horas com solução de $8 \text{ gL}^{-1} \text{PO}_4$	72
Figura 5.12. Capacidade Adsorção de P-PO_4 por zeolitas tipo X não modificada e modificadas com sais de Fe, Ca e La ($40 \text{ gPO}_4/\text{L}$).....	73
Figura 5.13. Caracterização mineralógica (DRX) da zeólita ZXH.Ca após contato com solução de $8 \text{ g PO}_4/\text{L}$	74

- Figura 5.14. Caracterização mineralógica das zeólitas ZXH, ZXF, ZPHI e ZXH.Ca após contato com soluções de 8 gL^{-1} de P-PO_4 em diferentes pHs.....77
- Figura 5.15. Especiação química em solução aquosa de KH_2PO_4 em função do pH obtidas pelo aplicativo Minteq: A) espécies de fosfato e B) espécies de potássio e fosfato.78
- Figura 5.16. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo inter-particular para adsorção de fosfato na zeólita ZXH (16 s/l , pH 6, T ambiente, Conc. $8 \text{ gL}^{-1}\text{PO}_4$).....82
- Figura 5.17. Perfil da capacidade de adsorção de P-PO_4 das zeólitas em função do tempo de contato (Razão S/L 16) com solução K_2HPO_4 (8 gL^{-1}), pH natural ($6 \pm 0,20$) e temperatura ambiente (23°C).....84
- Figura 5.18. Capacidade de dessorção de Fosfato e Potássio em diferentes tipos de zeólitas.85
- Figura 5.19. Lixiviação de fosfato e Potássio dos fertilizantes ZXH.Fer e ZXF.Fer em testes de solo ao longo do tempo (A e B) e P e K lixiviados acumulados após 30 dias de incubação (C).....91
- Figura 5.20. Perfis de concentração dos nutrientes (PO_4 e K; mgL^{-1}) durante os testes de lixiviação em solos com as zeólitas fertilizantes ZXH.Fer e ZXF.Fer e no teste com testemunha.92
- Figura 5.21. Liberação acumulativa percentual dos nutrientes a) K e b) P nos testes de lixiviação das zeólitas ZXH.Fer e ZXF.Fer em solos.93
- Figura 5.22. Monitoramento de altura, espessura do caule, número de botões e flores das plantas (*Tagetes patula*) cultivadas com fertilizantes comerciais, zeólitas fertilizantes e Testemunha em diferentes dosagens (50, 100 e 150%).....97
- Figura 5.23. Imagens das plantas de Tagete cultivadas em solo em diferentes períodos. (A) Mudas após 15 dias de plantio (B) Mudas após 30 dias de plantio; (C) Mudas após 45 dias de plantio e (D) Mudas no final do cultivo, após 60 dias de plantio.98
- Figura 5.24. Imagens representativas das plantas (*Tagetes patula*) cultivadas em solo A) com ZXF.Fer com dosagem 100% e B) sem adição de nutriente (Testemunha)..... 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Identificação, condições de síntese e características básicas das zeólitas utilizadas.	42
Tabela 4.2. Condições dos testes de peletização.	54
Tabela 5.1. Composição química da cinza volante e das zeólitas X antes do contato.	58
Tabela 5.2. Composição química das zeólitas Na-P1 antes do contato.....	60
Tabela 5.3. Composição química das zeólitas 4A antes do contato.	62
Tabela 5.4. Composição química da zeólitas X após contato com a solução de CaCl_2	65
Tabela 5.5. Composição química da zeólitas X após contato com a solução de Cloreto férrico.	66
Tabela 5.6. Composição química da Zeólita X após contato com solução de cloreto de lantânio.....	68
Tabela 5.7. Composição química das zeólitas após contato com solução contendo PO_4 (8g L^{-1} e K^+ (3,2 g L^{-1})).	71
Tabela 5.8. Composição química da zeólitas ZXH.Ca antes e após contato com solução contendo PO_4 (8g L^{-1}) e K^+ (3,2 g L^{-1})).	75
Tabela 5.9. Capacidade de adsorção após contato com solução contendo PO_4^- (8 g L^{-1}) e K^+ (3,2 g L^{-1}) em diferentes pHs.	75
Tabela 5.10. Parâmetros isotérmicos de sorção de fosfato em diferentes materiais zeolíticos.	79
Tabela 5.11. Comparação das capacidades máximas de adsorção obtidas neste estudo com dados de literatura.	81
Tabela 5.12. Sumário dos resultados da aplicação do modelo cinético intraparticular.....	83
Tabela 5.13. Composição química das zeólitas carregadas e dessorvidas em testes de 24 horas com solução tampão de carbonato e bicarbonato de sódio.....	86

Tabela 5.14. Parâmetros de caracterização do efluente estudado antes e após contato com a zeólita modificada ZXH.Ca.	87
Tabela 5.15. Caracterização do Solo utilizado nos testes de lixiviação e cultivo.	90
Tabela 5.16. Análise de condutividade da água de percolação nos testes de lixiviação de nutrientes em solo com as zeólitas fertilizantes e Testemunha.....	95
Tabela 5.17. Concentração de Arsênio e Alumínio referente aos testes de lixiviação com zeólitas fertilizantes.	96
Tabela 5.18. Valores de matéria seca (MS) e concentrações de nutrientes foliares nos diferentes tratamentos.....	103
Tabela 5.19. Resultados de Força e caracterização das zeólitas peletizadas.	112
Tabela 5.20. Percentual de solubilidade de P e K.....	112
Tabela 5.21. Caracterização das zeólitas ZXH e ZXF Fertilizante.	113

RESUMO

BONETTI, Beatriz. **Desenvolvimento de materiais zeolíticos a base de cinzas de carvão para a adsorção de fosfato e potássio visando a obtenção de fertilizante.** Porto Alegre. 2021. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A síntese de zeólitas a partir de resíduos (cinza leve de carvão) é pertinente, já que sua composição e formação fazem estes materiais atrativos para a aplicação em várias áreas, como no tratamento de efluentes industriais e na agricultura. O objetivo deste trabalho foi realizar o carregamento de diferentes tipos de zeólitas (Na-P1, A e X), obtidas por diferentes processos de síntese, com macronutrientes (fósforo e potássio) através de soluções sintéticas e com efluente industrial, visando utilizar o material obtido como fertilizante. Para isto, foram realizados testes de adsorção dos nutrientes, dessorção, solubilidade, lixiviação, peletização e cultivo de flores do tipo *Tagetes patula*. Também foi realizada a modificação de zeólitas com melhor desempenho de adsorção com CaCl_2 , FeCl_3 , LaCl_3 a fim de aumentar a capacidade de adsorção dos nutrientes. As zeólitas que apresentaram melhores desempenho de adsorção foram as do tipo X (149 mg P- PO_4 /g zeólita e 349 mg K/g zeólita), produzidas por processo hidrotérmico em escala piloto. O modelo cinético de adsorção mais adequado foi o intraparticular e os dados de equilíbrio foram melhores descritos pela isoterma de Freundlich. A modificação do material resultou em aumentos de adsorção em até 4 vezes (625 mgP- PO_4 /g zeólita) para PO_4 e 2 vezes (427 mgK/gzeólita) para K, quando comparado com as zeólitas não modificadas. Os testes realizados com efluente industrial apresentaram alta remoção (> 90%) dos nutrientes de interesse. Nos testes de solubilização, as concentrações de nutrientes liberados foram acima da exigida por legislação (68% para PO_4^{2-} e 33 % para K_2O) e os testes de lixiviação em solo indicaram que a liberação é contínua, sendo maior nas primeiras horas de contato. O desenvolvimento da *Tagete patula* foi satisfatório, sendo que algumas dosagens resultaram em desempenhos melhores que com fertilizantes comerciais. Os testes de peletização foram promissores, não sendo afetado propriedades químicas e cristalinas. Estes resultados indicam que o uso de zeólitas na adsorção de nutrientes presente em efluente é atrativo e que as condições para aplicação do material como fertilizante são favoráveis.

Palavras-Chaves: Zeólitas; Tratamento de efluentes; Fertilizante.

ABSTRACT

BONETTI, Beatriz. **Development of zeolite materials based on coal ash for phosphate and potassium adsorption in order to obtain fertilizer.** Porto Alegre. 2021. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The synthesis of zeolites from residues (fly ash) is pertinent, since their composition and formation make these materials attractive for application in various areas, such as in the treatment of industrial effluents and in agriculture. The objective of this work was to carry out the loading of different types of zeolites (Na-P1, A and X), obtained by different synthesis processes, with macronutrients (phosphorus and potassium) through synthetic solutions and with industrial effluent, in order to use the material obtained as a fertilizer. For this, tests of nutrient adsorption, desorption, solubility, pelletization and cultivation of *Tagetes patula* type flowers were carried out. The modification of zeolites with better adsorption performance with CaCl_2 , FeCl_3 , LaCl_3 was also carried out in order to increase the adsorption capacity of nutrients. The zeolites that showed the best adsorption performance were type X (149 mg P- PO_4 /g zeolite and 349 mg K/g zeolite), produced by hydrothermal process in pilot scale. The most adequate adsorption kinetic model was the intraparticle one and the equilibrium data were better described by the Freundlich isotherm. The material modification resulted in adsorption increases of up to 4-times (625 mgP- PO_4 /g zeolite) for PO_4 and 2-times (427 mgK/gzeolite) for K, when compared to unmodified zeolites. Tests performed with industrial effluent showed high removal (> 90%) of the nutrients of interest. In the solubilization tests, the released nutrient concentrations were above those required by legislation (68% for PO_4^{2-} and 33% for K_2O) and the soil leaching tests indicated that the release is continuous, being greater in the first hours of contact. The development of *Tagete patula* was satisfactory, with some dosages resulting in better performance than commercial fertilizers. Pelletization tests were promising, not affecting chemical and crystalline properties. These results indicate that the use of zeolites in the adsorption of nutrients present in effluent is attractive and that the conditions for applying the material as fertilizer are favorable.

Keywords: Zeolites; Wastewater treatment; Fertilizer.

1. INTRODUÇÃO

A energia provida do uso do carvão representa 40% da geração de energia no mundo, sendo estimado um aumento de cerca de 1,2% no ano de 2018 (IEA, 2019). Este aumento gerou um crescimento significativo na geração de cinzas as quais, quando armazenadas ou descartadas incorretamente, causam danos ao meio ambiente (GOLLAKOTA; VOLLI; SHU, 2019). Em função disso, estudos estão sendo realizados com o intuito de reaproveitar este resíduo, que é rico em silício e alumínio, como matéria prima no desenvolvimento de novos materiais (HEMALATHA; RAMASWAMY, 2017).

As zeólitas são compostas por silício, alumínio e oxigênio e construídas por tetraedros do tipo TO_4 como T representando átomos de Al ou Si. A união destes tetraedros formam unidades secundárias típicas e topologia de estrutura particular, resultando em microporos, canais e cavidades que geram propriedades específicas de cada tipo de zeólita (RHODES, 2010). Diferentes métodos podem ser utilizados para converter as cinzas de carvão em zeólitas, sendo dois deles os mais usuais: o de método hidrotérmico, que consiste em etapas de dissolução, condensação e cristalização do material em meio aquoso; e o método por fusão seguido de tratamento hidrotérmico que consiste na fusão de uma mistura de cinza e hidróxido, seguido pelas etapas hidrotérmicas (COLLINS et al., 2020; IZIDORO, 2013; YOLDI et al., 2019a). Cabe destacar os esparsos estudos sobre a influência do aumento de escala da síntese de zeólitas a partir de cinzas, que são essenciais para a comprovação da viabilidade da produção desses materiais em escala comercial (BRASSELL; OJUMU; PETRIK, 2016).

As zeólitas são produtos de grande importância comercial, uma vez que suas diferentes estruturas permitem seu uso em diversas aplicações, que vão desde catalisadores, adsorventes no tratamento de águas e efluentes até usos na agricultura. Para o uso como fertilizantes, alguns estudos têm proposto a modificação das zeólitas com diferentes compostos (Ca, Fe, La, entre outros) com o intuito de aumentar as capacidades de adsorção de nutrientes (BHARDWAJ et al., 2014; DE AQUINO et al., 2020; ESTEVAM, 2020; FERRARINI et al., 2015; GOSCIANSKA et al., 2018; HERMASSI et al., 2016b; JI et al., 2015; HAMMERSCHMITT et al., 2017;

MITROGIANNIS et al., 2017; DE AQUINO et al., 2017). Apesar de comprovados aumentos da adsorção de nutrientes, não há uma avaliação do uso de diferentes tipos de zeólitas para essas aplicações.

O alto conteúdo de nutrientes em meio aquático é considerado um agravante ao meio ambiente, já que seu excesso causa a eutrofização. Diversos autores tem sugerido o uso de zeólitas na adsorção de nutrientes como fosfato e potássio presentes em diferentes tipos de efluentes (HERMASSI et al., 2016a; MANTO et al., 2017; SHI et al., 2017a; WAN et al., 2017; WANG; PENG, 2010). Uma vez carregadas com nutrientes, as zeólitas podem ser aplicadas como fertilizante e condicionador de solo em sistemas agrícolas, proporcionando também um aumento na capacidade de retenção de água, além do aumento de retenção de nutrientes (Reddy, et. al. 2017, DE CAMPOS BERNARDI et al., 2013; GUO et al., 2018; LATEEF et al., 2016).

Outro fator importante é a especiação de cada elemento disponível no solo, uma vez que, as plantas absorvem formas químicas específicas. Elementos como fósforo e potássio, que são de interesse neste trabalho, precisam estar disponíveis no solo na forma K^+ , $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} . A variação da especiação dos elementos no solo está associada diretamente ao pH do solo, sendo que na faixa de pH de 6 e 7 é onde se encontra a maior disponibilidade destes às plantas, podendo variar de acordo com cada cultura (RAIJ, 2011, GASSNER et al., 2003).

O consumo global de fertilizantes com nutrientes primários aplicados na agricultura aumentou mais de 60% nos últimos 50 anos, sendo que a demanda de consumo de fosfatos é de 24%, potássio 20% e nitrogênio 56% (IFA, 2020). Com isso, políticas de uso estão sendo desenvolvidas para que haja um planejamento e um gerenciamento eficaz destes nutrientes. Assim, busca-se a partir de avanços tecnológicos, melhorar o desempenho econômico e ambiental dos fertilizantes, sendo incentivado o uso de novos produtos que visem a diminuição da exploração de reservas minerais.

O uso de zeólitas na agricultura é bastante estudado pois este material é considerado um elemento condicionador do solo, uma vez que, há três propriedades principais associadas, ou seja, alta capacidade de troca de cátions, alta capacidade

de retenção de água livre e alta habilidade na captura de íons (EMBRAPA, 2011). Estudos mais recentes estão avaliando o uso desses materiais como fertilizantes pois suas propriedades favorecem a formação dessa importante classe de produtos utilizada em massa na cadeia produtiva brasileira. Essa nova aplicação visa melhorar a eficiência do uso de nutrientes em diferentes culturas (ESTEVAM, 2020; FERRETTI ET AL., 2018; FLORES ET AL., 2017; RAJONEE ET AL., 2017; SANCHO ET AL., 2017). Para comprovar tais associações, não só estudos voltados para a incorporação dos nutrientes são importantes, mas, também, estudos voltados para a avaliação da solubilidade, da lixiviação e do desempenho dos mesmos durante o cultivo poderão comprovar a eficácia dessas substâncias nessa nova aplicação que vem sendo proposta. Além dos estudos acima ainda não serem contemplados na literatura, também é de igual importância a busca por fontes alternativas dos principais macronutrientes associados aos fertilizantes. Fontes estas que não dependam das reservas minerais.

Cada planta têm uma necessidade diferente de macronutrientes para seu desenvolvimento, como N, P e K que apesar de serem abundantes no solo, são de difícil assimilação pelas plantas, devido principalmente a forma com que estão disponíveis (BRUULSEMA, 2018; ROCHA JUNIOR et al., 2017).

Segundo a Associação Internacional de Fertilizantes – IFA (IFA, 2019), a indústria de fertilizante está comprometida com o uso sustentável de todas as fontes disponíveis de fósforo e potássio. Para tanto, tem-se incentivado práticas de manejo para uma melhor reciclagem destes elementos além de pesquisas de novos fertilizantes produzidos a partir de fontes alternativas. Além disso, é importante destacar que o Brasil está no 4º lugar em ranking mundial, como país que mais consome fertilizantes fosfatados (9%) e em 3º lugar como país consumidor de potássio (15%). Devido a esta elevada demanda, é realizada a importação desses nutrientes o que resulta em total de aproximadamente 26 mil toneladas/ano do que é consumido de potássio e fósforo, de acordo com o ultimo levantamento realizado, em 2017 (IBRAM, 2012)IEA, 2017).

A utilização de zeólitas como fertilizantes traz diversos benefícios associados conforme indicado anteriormente. Em contrapartida, sua utilização no formato de pó

pode comprometer a absorção dos nutrientes de forma gradativa à planta, prejudicando desta forma seu crescimento. Assim, a peletização do material é importante pois a modificação física do material pode desencadear na liberação controlada dos nutrientes, além de manter a umidade por um tempo relativamente maior, tão essencial nos primeiros períodos de crescimento e desenvolvimento da planta (DAITX, 2016).

Em geral, os estudos reportados na literatura são voltados a utilização de zeólitas naturais ou de zeólitas tipo Na-P, não tendo sido encontrados estudos sobre zeólitas tipo X e A. Também não foram encontrados estudos da comparação da influência dos processos de síntese na adsorção dos macronutrientes. Apesar de alguns estudos utilizarem soluções sintéticas de sais de fosfato de potássio, a adsorção simultânea dos dois compostos não tem sido avaliada. Como aplicação do material como fertilizante, apenas o comportamento do potássio até o cultivo tem sido estudado, o qual está presente em zeólitas produzidas a partir de síntese direta deste elemento (FLORES et al., 2017; LIU; MA; GAO, 2019). Já o estudo de zeólitas fertilizantes peletizadas não é discutido até o momento em literatura, o que reforça a originalidade da proposta do presente estudo.

Finalmente cabe destacar que o uso de resíduo como fonte alternativa para a obtenção de fertilizantes é extremamente vantajoso tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista ambiental, uma vez que possibilita agregar valor a um resíduo que necessariamente precisa encontrar um destino adequado.

2. OBJETIVOS

Desenvolver um fertilizante agrícola a partir de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, contendo P e K obtidos a partir de soluções sintéticas e efluente industrial, realizando testes de cultivo com o material obtido.

2.1. Objetivos Específicos

Avaliar a adsorção de nutrientes em diferentes tipos de zeólitas, por meio de testes de adsorção, cinéticos, de equilíbrio e da influência do pH da solução de KH_2PO_4 a fim de avaliar qual tipo de zeólita é ideal para adsorção e liberação de nutrientes.

Modificar o material zeolítico com Ferro, Cálcio e Lantânio com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção dos nutrientes.

Avaliar a liberação de nutrientes presentes em zeólitas, em solução aquosa, solução de ácido cítrico e em solo, realizando um comparativo com fertilizantes comerciais.

Avaliar desempenho do fertilizante desenvolvido no cultivo *Tagetes patula* no que diz respeito ao crescimento, desenvolvimento de raiz, folhas e flores.

Realizar a peletização das zeólitas com nutriente e caracterizar o material obtido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Zeólitas

As zeólitas são aluminosilicatos estruturados em redes cristalinas tridimensionais. Compostas por tetraedros do tipo TO_4 , as zeólitas são constituídas basicamente por SiO_4 e AlO_4^- , unidos em vértices através de átomo de oxigênio (JHA; SINGH, 2016; YOLDI et al., 2019). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas com dimensões moleculares, nas quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ além de H_2O (QUEROL et al., 2002). Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Assim, sua estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no qual é limitado devido ao seu diâmetro de poros. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (JHA; SINGH, 2016).

Segundo Yoldi et al., (2019), essas dimensões estão relacionadas com a formação das zeólitas que são decorrentes, entre outros fatores, da razão molar entre Si e Al, gerando diferentes tipos de zeólitas, sendo elas:

Zeólitas de baixa sílica, onde a razão Si/Al é inferior a 2, sendo exemplos zeólitas do tipo natrolita (NAT), sodalita (SOD), NaX (FAU), 4A (LTA), entre outros.

Zeólitas de sílica intermediária, as quais a razão Si/Al é superior a 2 e inferior a 5, sendo exemplos a NAY, que também pertence ao grupo das faujasitas (FAU), mordenitas (MOR), Na-P1 (GIS), entre outros.

E zeólitas de alta sílica, onde a razão Si/Al é superior a 5, como as zeólitas ZSM-5 e zeólita B (BEA).

Além disso, Yoldi et al., (2019) comentam que a Razão Si/Al influencia em algumas propriedades das zeólitas, como é o caso do aumento da resistência ácida,

estabilidade térmica e hidrofobicidade quando a razão molar é maior, e a diminuição da densidade e da concentração de cátions de compensação quando a razão é menor.

A Figura 3.1 apresenta a formação de três diferentes tipos de zeólitas. Conforme pode ser observado, as diferentes combinações de tetraedros, resultam em diferentes tipos de materiais, conforme mencionado anteriormente.

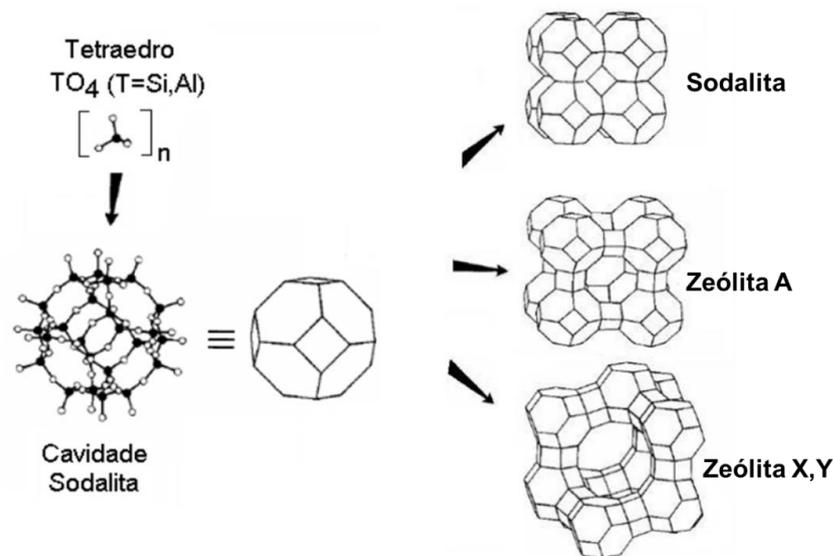


Figura 3.1. Formação de uma estrutura zeolítica.

Fonte: Adaptado de Querol(2002)

Essas diferentes estruturas, conferem às zeólitas propriedades importantes que são atuantes na aplicação deste material em diferentes áreas, como no tratamento de efluentes e na agricultura, uma vez que estes mecanismos permitem seu uso na separação e incorporação de íons, por exemplo (GOSCIANSKA et al., 2018; ARSLAN; VELI, 2012; BANSIWAL et al., 2006; CANPOLAT et al., 2004; CHEN et al., 2006; CHENG et al., 2017; FERRARINI et al., 2016; HERMASSI et al., 2016a; JIANG et al., 2013a; LI et al., 2016; ONYANGO et al., 2007; SHI et al., 2017; WANG et al., 2009, 2016a; XIE et al., 2013).

Estudos voltados ao uso de zeólitas na adsorção de nutrientes, indicam que algumas condições favorecem este mecanismo. Primeiro, a capacidade de troca catiônica, a qual está associada com a relação Si/Al presente no material e faz com que a adsorção de potássio seja favorecida, uma vez que este atua como íon de

compensação. Já para o fosfato, o que influencia na adsorção é a presença de elementos como alumínio, cálcio, ferro e lantânio, já que estes são facilmente ligados ao nutriente. Evidencia-se que, quanto menor a relação Si/Al, maior é a necessidade de íons de compensação na estrutura do material, sendo maior a capacidade catiônica das zeólitas o que confere maior absorção destes três elementos. Além disso, a área superficial pode ser considerada também um fator importante, uma vez que maiores áreas podem proporcionar maior adsorção de fosfato desde que haja a presença dos elementos citados anteriormente (GOSCIANSKA et al., 2018a; HERMASSI et al., 2017; JI et al., 2015; HERMASSI et al., 2020; XIE et al., 2014a).

3.1.1. Obtenção de zeólitas

Identificadas no ano de 1756, as zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluídos contidos em poros de rochas vulcânicas, bem como nas ocorrências hidrotermais neste meio, assim como em decorrência de alteração de materiais vulcânicos e a partir de rochas basálticas. Em estudos realizados por volta de 1920, foi constatado que as zeólitas naturais possuem alta contaminação de Fe^{2+} , SO_4^{2-} e SiO_2 , o que compromete a cristalinidade do material, tendo como consequência a diminuição de cavidades e poros, o que acaba limitando sua aplicação (DENG, 2020; MELO; RIELLA, 2010; YOLDI et al., 2019a).

Em função dessas limitações, estudos de síntese deste material começaram a ser desenvolvidos. As zeólitas sintéticas são produzidas por processos químicos, que resultam em um material mais uniforme e mais puro em comparação com os tipos naturais em termos de estruturas e tamanhos de poros. As principais matérias-primas utilizadas para a síntese das zeólitas variam desde substâncias químicas puras ricas em silício e alumínio, até em subprodutos e resíduos das indústrias como cinzas de carvão, biomassa, cerâmica e de produtos derivados da indústria de alumínio. Diferentes fatores são importantes durante a síntese, sendo eles: composição química dos reagentes, grau amorfo, razão Si/Al, tempo, temperatura, agitação e pH. Outros fatores também podem ser levados em consideração, porém, variam de acordo com cada método de síntese (COLLINS et al., 2020; JHA; SINGH, 2016a; YOLDI et al., 2019a, 2020; ZHANG; OSTRAAT, 2016; ZOU; WANG, 2016a).

Aquino (2018) comenta que três métodos podem ser realizados para sintetizar as zeólitas. São eles:

Método de reação hidrotérmica clássica (ou hidrogel), sendo decorrente da formação de um gel que é cristalizado através de um sistema hidrotérmico fechado, onde a reação ocorre em temperaturas que variam de 175 a 300°C, envolvendo etapas de dissolução, condensação e cristalização (DAVIS; LOBO, 1992; IZIDORO, 2013).

Método de digestão seguido de reação hidrotérmica, onde a síntese ocorre em duas etapas. Na primeira, ocorre a extração do silício presente na matéria prima utilizada (cinzas de carvão, por exemplo), através de uma solução alcalina com aquecimento por meio de agitação. Já a segunda etapa é decorrente de uma reação hidrotérmica entre a solução extratora que contém silício e uma fonte externa de alumínio, sendo que, a concentração utilizada deste último, varia de acordo com o tipo de zeólita de interesse (CARDOSO et al., 2015).

Método de fusão seguido de reação hidrotérmica, que é decorrente da fusão de uma mistura de cinzas e hidróxidos (cinza-álcali) que são posteriormente dissolvidas em uma solução aquosa e colocados para reagir hidrotérmicamente (IZIDORO, 2013; AQUINO, 2018).

A principal característica da zeólita obtida no final de cada tipo de síntese, está associada ao grau de pureza obtido em cada material. Nas zeólitas produzidas pelo método de digestão seguido pela etapa hidrotérmica, a pureza é maior que as obtidas em outros métodos. Isto ocorre pois a zeólita é gerada a partir do silício extraído da cinza, e de uma fonte secundária de alumínio que contém baixa concentração de impurezas. Já as zeólitas produzidas pelo método de fusão, tendem a ser mais impuras, visto que componentes menos reativos das cinzas (quartzo, mulita) utilizadas como matéria prima, além de outros componentes residuais das cinzas (ferro, cálcio) podem permanecer na solução até o final do processo, caso a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ não seja otimizada (QUEROL et al., 2002; AQUINO, 2018).

A necessidade de um material mais puro está voltada a aplicação. Em casos como da aplicação em solo, por exemplo, é necessário avaliar a presença de elementos considerados, de acordo com o Ministério da Agricultura (2017), como agentes patogênicos, fitotóxicos ou metais pesados, sendo eles As, Cd, Pb, Cr e Hg (AQUINO, 2018). Estes elementos estão presentes nas cinzas de carvão e podem ser incorporados nas zeólitas produzidas a partir desse resíduo. Assim, quanto maior a pureza do material, menor serão as chances da presença desses contaminantes em concentrações acima do recomendado (Ministério da Agricultura (2017)).

3.1.2. Modificação de zeólitas

Após a síntese, ou até mesmo com zeólitas naturais, é possível realizar a modificação da estrutura do material com o intuito de melhorar seu desempenho. Diversos trabalhos sobre as modificações são disponíveis em literatura.

Shi et al. (2017), comentam sobre a modificação de zeólitas para aplicação no tratamento de efluentes, indicando que, em geral, três modificações podem ser realizadas, apontando suas vantagens e desvantagens. São elas: modificações físicas, químicas e composta. Modificações químicas (utilizada neste trabalho), incluem modificações ácido-base, modificação salina, modificação de surfactantes catiônicos e modificações com terras raras. A atuação de cada modificação varia, sendo que modificações ácidas, por exemplo, atuam na dissolução de impurezas presentes nas cavidades, o que conseqüentemente acarreta no aumento da pureza do material e na maior capacidade de adsorção. Como desvantagem, o excesso de acidez pode comprometer a estrutura do material.

É importante ressaltar que a modificação é realizada com o intuito de melhorar o desempenho das zeólitas de acordo com cada aplicação, sendo necessário sempre levar em consideração, além das aplicações, os tipos e mecanismos que cada material deverá ser submetido.

Conforme mencionado anteriormente, a modificação de zeólitas com ferro, cálcio ou lantânio é pertinente, visto que estes elementos têm maior afinidade ao fosfato. Os mecanismos associados a cada tipo de adsorção são complexos, variando

de acordo com cada elemento, sendo que de maneira geral, a adsorção se dá através de reações de complexação que fazem com que compostos funcionais de OH, como AlOH e FeOH, por exemplo, se liguem a diferentes espécies de fosfato, as quais variam de acordo com o pH da solução (HERMASSI et al., 2016a).

Nos trabalhos encontrados em literatura, o princípio do método de modificação é semelhante. As zeólitas são colocadas em contato com soluções que contém o analito de interesse (Ca, Fe ou La), sendo mantidas em agitação magnética em temperatura ambiente. Em alguns estudos é realizado reciclo, onde as soluções são substituídas, com o intuito de se obter a saturação máxima do elemento de interesse na zeólita. Os resultados obtidos com as zeólitas modificadas são interessantes, sendo que para todos os estudos verificados, o aumento mínimo na capacidade de adsorção foi de 3 vezes comparado à zeólitas não modificadas (GOSCIANSKA et al., 2018a; GUAYA et al., 2016; HERMASSI et al., 2016b; XIE et al., 2014a).

Hermassi et al. (2016) realizaram a modificação de zeólita do tipo Na-P1 com cloreto de cálcio (CaCl_2) com o intuito de remover fósforo presente em efluentes, sendo essa metodologia discutida em outro tópico deste trabalho. A modificação da zeólita resultou no aparecimento de fases minerais do tipo calcita (CaCO_3) e garronita ($\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{O}_{64}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$), que são decorrentes da presença do cálcio no material e sua interação com íons de silício presentes na zeólita. A composição química analisada por FRX após a modificação, apresentou um aumento de aproximadamente 13% da quantidade de CaO em relação a inicial. Já a quantidade de Na_2O teve uma diminuição (13,2%), indicando que a troca ocorreu entre esses dois elementos. Após os testes de adsorção em solução de fósforo (KH_2PO_4) os autores indicaram que houve a formação de uma nova fase mineral, denominada de brushita ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a qual esta associada a interação dos íons de fosfato com cálcio. Os autores indicaram que antes da modificação com o cloreto de cálcio a adsorção de fósforo era 57 ± 5 mgP- PO_4 /g zeólita e após a modificação o valor foi de 203 ± 11 mgP- PO_4 /g zeólita, salientando o aumento da capacidade de adsorção após a modificação da zeólitas.

Goscianska et al. (2018) realizaram a modificação de zeólitas do tipo Gismondina (Na-P1), do tipo Linde A (NA-A) e do tipo Clinoptilolita com Cloreto de Lantânio (LaCl_3), com o intuito de adsorver fosfato presente em efluentes. A morfologia

e a composição de cada zeólita foi apresentada, sendo que os principais compostos identificados foram silício, alumínio, sódio, cálcio e carbono e, após a modificação, o lantânio. Através das análises de DRX os autores destacam que após a modificação as principais fases das zeólitas foram mantidas, porém, houve uma diminuição da intensidade dos picos, sendo justificada pelo fato de os átomos de lantânio serem mais pesados que os de sódio, o que resulta na diminuição da absorção de radiação (Raios-X). Também indicam que existe a troca entre Na^+ e La^{3+} fazendo com que a densidade dos elétrons mude significativamente, gerando diferenças na interferência dos feixes, o que também justifica a diferença das intensidades. Mesmo apresentada a diminuição da intensidade, os autores afirmam que não há alteração no grau de cristalinidade das zeólitas. Avaliando os resultados referente aos testes de adsorção de fosfato, os autores destacam que houve a formação da fase de fosfato de lantânio, e um aumento de 5, 3 e 1,5 vezes da capacidade de adsorção das zeólitas Na-P1, Na-A e CLP, respectivamente, após modificação.

Guaya et al. (2016) realizaram a modificação de zeólitas clinoptilolita com Cloreto Férrico (FeCl_3) para adsorver fosfato e amônia. Os padrões de DRX das zeólitas (com e sem modificação) indicaram a presença da clinoptilolita como a principal fase cristalina, que coexistia com quartzo e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Nas zeólitas modificadas, foi identificada a presença da fase Akaganeite ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$), sendo decorrente do uso da solução de FeCl_3 . Os autores indicam que, apesar da diminuição da intensidade dos picos referentes à zeólita, suas principais fases não foram alteradas e que essa diminuição está associada a locais de troca catiônica (Na, Ca, etc) por íons de ferro. A composição química das zeólitas após a modificação apresentaram compostos principais de Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe, sendo identificados pela técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). A modificação aumentou em 5 vezes a capacidade de adsorção do fósforo, indo de 0,5 para 3,4 mg P/g zeólita. Já para os íons de amônio houve uma diminuição na capacidade de adsorção depois da modificação (de 33 para 27 mg N/gzeólita).

3.1.3. Peletização de zeólitas

Conforme apresentado anteriormente, o uso de zeólitas como fertilizante é promissor e vantajosa, principalmente se o material utilizado provém da síntese de um resíduo, como é o caso deste estudo. Em contrapartida, a utilização de zeólitas no formato de pó faz com que a distribuição do material não ocorra de forma uniforme, podendo afetar de maneira direta no desempenho da liberação do nutriente, o que pode atrapalhar o crescimento e desenvolvimento da planta.

Os principais métodos de encapsulamentos utilizados para zeólitas são filmes, blendas, microesferas e peletes. Em geral, os materiais aglomerantes utilizados nesses processos são argilas como bentonitas, polímeros, carboxímetil celulose etc., o quais são selecionados a partir de suas características químicas e físicas de acordo com cada aplicação (LAWSON et al., 2021).

A peletização da zeólitas possui várias vantagens, entre elas: aumentar o tamanho da partícula para aplicação em solo, o que por consequência possibilita o aumento da área de aplicação e resistência do material ajudando a minimizar a perda de nutrientes, além de manter a umidade por um tempo relativamente maior, o que em alguns casos são essenciais nos primeiros períodos de crescimento e desenvolvimento da planta (LI et al., 2001; THAKKAR et al., 2016).

Dubey (2019) realizaram um estudo com zeólita e cinco diferentes tipos de aglomerantes (amido de milho, amido de batata, bentonita, cimento e polímero acrílico) para a liberação lenta de nitrogênio. Concluíram que a zeólita revestida com acrílico foi a que apresentou as melhores propriedades estrutural e controlou a liberação de 54% do nitrogênio quando comparado aos outros ligantes. A respeito dos resultados referentes ao uso de bentonita, os autores comentam que de todos os materiais testados este foi o que apresentou menor viscosidade não sendo relatados outras análises referentes a este material.

De maneira geral, a realização do encapsulamento é promissora já que 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 plantas. Outra vantagem associada à liberação lenta do nutriente é a não necessidade de reaplicação, diminuindo gastos associados com mão de obra, além de danos devido às aplicações excessivas e, reduzindo conseqüentemente os danos ambientais ocasionados pela lixiviação do excesso de fertilizante adicionado e não aproveitado pela planta (MACHADO, 2012).

3.1.4. Aplicações das zeólitas

Devido as diferentes propriedades que cada material zeolítico apresenta, o estudo e aplicação da zeólita em diferentes áreas é pertinente. Diversos trabalhos foram publicados recentemente, apresentando estudos e análises em diversas áreas como catálise, adsorção de íons, etc. (BONETTI et al., 2020; AQUINO et al., 2020; DENG, 2020; FERRARINI et al., 2018; KIANFAR et al., 2020; MONTALVO et al., 2020; YOLDI et al., 2019). Com o intuito de investigar o cenário em que este trabalho está sendo desenvolvido, nos subitens apresentados a seguir, serão abordados alguns estudos vinculados aos temas de interesse: tratamento de efluente e fertilização.

3.1.4.1. Estudos do uso de zeólitas para o tratamento de efluente

O excesso de fósforo presente na água contribui para a ocorrência de um fenômeno chamado eutrofização, que implica no desenvolvimento excessivo de vegetação e na intensa atividade de zooplanctons, os quais são responsáveis por absorver grande parte do oxigênio presente no meio, o que ocasiona o desequilíbrio de toda a fauna e flora aquática. Isso faz com que estudos voltados à adsorção deste e de outros nutrientes seja cada vez mais relevante (FERREIRA, 2014, 2016; REGINA; CHAO, 2006) (OTHMAN et al., 2018).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes têm sido aplicados na remoção de nutrientes, em especial de fósforo, potássio ou nitrogênio, não apresentam desempenho satisfatório. Como exemplo cabe destacar o tratamento por precipitação química, no qual é removido no máximo 80% do fósforo presente no

efluente (OTHMAN et al., 2018). Essa remoção, em vários casos, não é suficiente para atingir os padrões de emissão impostos pela legislação.

Diversos adsorventes têm sido propostos para a remoção de P e K de efluentes. Referente as zeólitas, de acordo com alguns estudos de revisão, a faixa de adsorção está entre 50 e 90% (DIONISIOU, 2013; YANG et al., 2014). Já outros materiais, como nanopartículas de ferro incorporadas à quitosana, membranas compostas por silício e óxido de zinco e aerogeis com nanopartículas de grafeno, apresentaram remoção de fósforo de 86, 85 e 80%, respectivamente (KIM et al., 2018; TRAN et al., 2015; ZOU; WANG, 2016a). Referente às zeólitas os resultados reportados até então em literatura são significativos.

Montalvo et al. (2020) realizaram um estudo de revisão da aplicação de zeólitas em processos de digestão biológica em estações de tratamento de efluentes. Em processos anaeróbicos, o uso de zeólitas melhora o desempenho do sistema devido sua capacidade de reter amônia, auxiliando também em processos de desnitrificação, remoção de fósforo e formação de biofilmes. Já no processo aeróbico, para remoção de matéria orgânica, o uso de zeólita melhora a remoção de amônia, aumenta a velocidade de sedimentação e auxilia na remoção de fósforo. Nos processos de compostagem ela é atuante para a melhora e retenção de nitrogênio, além de contribuir para a eliminação de metais pesados por meio de troca iônica.

Hermassi et al. (2020) realizaram a síntese de zeólitas potássicas a partir de cinzas de carvão, com o intuito de adsorver fosfato presentes em efluentes sintéticos, para a geração de fertilizante. As zeólitas foram sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional, sendo utilizado KOH como fonte potássica. Posteriormente, duas das zeólitas produzidas (W e Merlinoíta) foram colocadas em contato com uma solução sintética de fosfato dissódico (Na_2HPO_4), com variação na concentração de 10 a 100 mg P- PO_4 L⁻¹. A concentração máxima adsorvida em pH 8, foi de 248 e 140 mgP- PO_4 , pelas zeólitas Merlinoita e W, respectivamente. Apesar de indicar o potencial uso do material como fertilizante de liberação lenta, os autores não apresentaram metodologia e/ou resultados efetivos que comprovasse o mesmo.

Goscianka et al. (2018) desenvolveram trabalho sobre o uso da zeólitas natural clinoptilotita e zeólitas do tipo Na-P1 e Na-A, sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão e modificadas com lantânio, com o intuito de remover fosfato presente em efluente sintético. As zeólitas foram colocadas em contato com as soluções sintéticas de Fosfato monobásico de potássio (12,5 a 200 mgL⁻¹), com agitação e tempo pré determinado. A partir destes testes, os autores conseguiram realizar análises de adsorção do fosfato, verificando quais efeitos podem afetar o processo de adsorção (pH e temperatura), além de apresentarem estudos de isotermas. Também conseguiram avaliar as propriedades mecânicas das modificações realizadas nas zeólitas, bem como, caracterizar as mesmas após os testes de modificação. Concluíram que a modificação com lantânio não alterou as principais propriedades estruturais das zeólitas, mostrando melhorar a capacidade de adsorção de fosfato com os três tipos de materiais testados e que a eficiência do processo de adsorção depende da concentração de adsorbato, pH de sua solução e temperatura. Os melhores resultados foram obtidos com a zeólita do tipo Na-P1 modificada com La, sendo o valor de adsorção atingido de 58,22 mgPO₄/g zeólita.

He et al. (2017), investigaram as características e mecanismos simultâneos de adsorção de amônia e fósforo, bem como os principais fatores que podem influenciar este mecanismo, como pH, temperatura e íons existentes, em zeólitas ativadas com NaOH e zeólitas modificadas com lantânio. Os resultados mostraram que a eficiência da adsorção de amônia e fosfato apresentou pouca variação entre os pHs de 3 a 7, indicando que, com o aumento do pH, há a diminuição da adsorção de PO₄. Os autores explicam que em pH baixos (2), ocorre a dissolução do lantânio presente na estrutura da zeólita, o que acarreta a diminuição da capacidade de adsorção. Já em pHs maiores (>7) a diminuição é devida à repulsão eletrostática entre a superfície (desprotonada) e os ânions de fosfato altamente carregados. Além disso, a adsorção do fosfato diminuiu de acordo com a concentração de CO₃²⁻ (presente na água). Indicaram também que a cinética de adsorção de fosfato pode ser descrita adequadamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sendo que a difusão intraparticular foi considerada como a etapa limitante no processo de adsorção. Os testes termodinâmicos revelaram que a adsorção de amônio e fosfato na zeólita modificada com lantânio é um processo espontâneo e endotérmico. As análises utilizadas nos materiais indicaram que a adsorção de fosfato seguiu principalmente o

mecanismo de adsorção superficial, nos quais os grupos hidroxilas desempenharam o papel principal. De acordo com as análises realizadas para a remoção do fosfato presente em efluentes ($5,34 \text{ mgL}^{-1}$), foi obtido um índice de 95% de remoção.

Hermassi et al. (2016) estudaram uma zeólita sintetizada a partir de cinzas volantes (NaP1-FA) e sua forma modificada com cloreto de cálcio (CaP1-Na) como materiais adsorventes para a recuperação de fosfato. As zeólitas foram colocadas em contato com soluções de fosfato monobásico de potássio (100 a 16000 mgL^{-1}). Os experimentos foram realizados variando condições como pH da solução, concentração de fosfato e na presença de íons concorrentes. Os resultados indicaram que as zeólitas NaP1-FA sintetizada e sua forma modificada com Ca (CaP1-Na) são capazes de adsorver fosfato em condições neutras e ligeiramente básicas. As capacidades máximas de sorção de fosfato em pH 8 foram 65 ± 7 e $203 \pm 11 \text{ mgP-PO}_4 \text{ g}^{-1}$ para a zeólita NaP1-FA e CaP1-Na, respectivamente, indicando que o controle do pH é fundamental para que ocorra a adsorção. Os autores indicam que a remoção de fosfato por NaP1-FA ocorreu através de um mecanismo envolvendo os grupos de superfície AlOH e FeOH dos óxidos de Fe e Al não reagidos ou na formação de espécies com Ca, presente na cinza volante. Em contraste, para CaP1-Na, o principal mecanismo de remoção incluiu a formação de um mineral de fosfato de cálcio denominado brushita, no qual as ligações entre PO_4^- e Ca^+ são responsáveis pelo mecanismo de adsorção. Hermassi et.al, (2016) comentam que os íons coexistentes, como cloreto, sulfato, nitrato e carbonato, geralmente presentes em efluentes, não interferem na adsorção de fosfato. Em testes preliminares de dessorção, as zeólitas com e sem modificação foram mantidas em soluções com mistura de carbonato e bicarbonato de sódio, com variações de pH. Os autores comentam que nas zeólitas com modificação, houve uma dessorção que variou de 30 a 70%, e que nas sem modificação os valores foram de 10 a 70% em 24 horas. O mecanismo que ocorre neste processo está associado ao deslocamento dos anions de fosfato por íons de bicarbonato presente na solução, o qual é decorrente da dissolução da brushita, aumentando em pHs acima de 7.

Guaya et al. (2016) realizaram um estudo através da incorporação de Ferro (III) em zeólita natural (clinoptilolite) para adsorções simultâneas de fosfato e de amônia. Os resultados indicaram que a existência de grupos hidroxila na zeólita com ferro

incorporado ($\cong\text{Fe-OH}$), aumentou a capacidade de absorção de fosfato de 0,6 para 3,4 mg-P g^{-1} . No entanto, a capacidade de sorção de amônia diminuiu de 33 para 27 mg-N g^{-1} após a modificação. A sorção de amônio ocorreu principalmente por troca iônica e por uma combinação de interações eletrostáticas, onde os grupos funcionais de $\cong\text{Fe-OH}$ atuam como mecanismo de sorção para adsorção de fosfato. A coexistência de íons concorrentes afetou ligeiramente a adsorção de fosfato e de amônia em zeólitas incorporadas com Fe. Nos experimentos dinâmicos, a dessorção utilizando 0,1 mol L^{-1} de Na_2CO_3 proporcionou liberação de 74 e 91% para fosfato e amônio, em tempo não mencionado, considerando a capacidade adsorvida inicialmente. No entanto, os ciclos de absorção-dessorção revelaram uma redução na capacidade de absorção aniônica e catiônica. Assim, é necessário que haja a re-impregnação após ciclos de reutilização, permitindo que as zeólitas carregadas tenham potencial para uso como aditivos, melhorando a qualidade do solo.

3.1.4.2. Uso de zeólitas como fertilizante

Conforme mencionado anteriormente, as zeólitas podem ser utilizadas para fins de adsorção, troca catiônica e catálise, entre outras aplicações. Tanto a adsorção quanto a capacidade de troca catiônica permitem a obtenção de zeólitas carregadas com nutrientes, podendo ser utilizadas na agricultura como fertilizante (MONTALVO et al., 2020b; NAKHLI et al., 2017; WEN; DONG; ZENG, 2018).

Cada planta tem uma necessidade diferente de nutrientes para seu desenvolvimento, que em função das quantidades necessárias são classificados como micronutrientes e macronutrientes. Incluem-se na classe dos micronutrientes elementos como B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn entre outros, e na de macronutrientes primários (N, P e K) e secundários (S, Na, Ca e Mg), sendo os primeiros de maior necessidade (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2018).

Alguns destes nutrientes não precisam ser supridos pela utilização de fertilizantes devido à disponibilidade no solo, como é o caso de certos micronutrientes. Por outro lado, os macronutrientes primários, apesar de serem abundantes no solo, são de difícil assimilação pelas plantas, devido principalmente a forma com que estão

disponíveis. 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. O K participa na defesa contra doenças e no desenvolvimento de sementes. Outros elementos como Arsênio (Ar), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr) e Mercúrio (Hg) são considerados tóxicos, pois quando acumulados nas plantas, podem inibir o crescimento e a produção das mesmas (RAIJ, 2011).

Outro fator importante é a especiação de cada elemento disponível no solo, uma vez que, as plantas absorvem formas químicas específicas. Elementos como fósforo e potássio, que são de interesse neste trabalho precisam estar disponíveis no solo como K^+ , $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} . Essas especiações estão associadas ao pH do solo, sendo que a maioria dos elementos tem disponibilidade entre 6 e 7, podendo variar de acordo com cada cultura (RAIJ, 2011).

De acordo com Associação Internacional de Fertilizantes (IFA, 2019), o consumo global de fertilizantes de nutrientes primários aplicados na agricultura aumentou mais de 60% nos últimos 50 anos, sendo que a demanda de consumo de fosfatos é de 24%, potássio 20% e nitrogênio 56%. Com isso, políticas de uso estão sendo desenvolvidas, para que haja um planejamento e gerenciamento eficaz destes nutrientes. Assim, busca-se a partir de avanços tecnológicos, melhorar o desempenho econômico e ambiental dos fertilizantes, sendo incentivado o uso de novos produtos visando a diminuição da exploração de reservas minerais.

O uso de zeólitas na agricultura é bastante estudado pois este material é considerado um elemento condicionador do solo, uma vez que três de suas principais propriedades são muito importantes, sendo elas: a alta capacidade de troca de cátions, a alta capacidade de retenção de água livre e a alta habilidade na captura de íons (EMBRAPA, 2011). Estudos mais recentes estão avaliando o uso desses materiais como fertilizante, já que suas propriedades favorecem a formação destes produtos, melhorando assim a eficiência do uso de nutrientes pela cultura (ESTEVAM, 2020; FERRETTI et al., 2018; FLORES et al., 2017; RAJONEE; ZAMAN; HUQ, 2017; SANCHO et al., 2017)

Estevam (2020) realizou a síntese de zeólitas potássicas do tipo merlinoíta a partir de cinzas de carvão para utilização como fertilizante. Duas rotas de sínteses foram realizadas: método hidrotérmico clássico e fusão alcalina seguida de reação hidrotérmica, sendo variado a partir de um planejamento fatorial temperatura, tempo de envelhecimento e relações molares H_2O/K_2O e SiO_2/K_2O . Os resultados químicos referentes à análise do material sintetizado comprovaram a obtenção de zeólitas com relação SiO_2/K_2O entre 1,41 – 3,46 e conteúdo de K_2O acima de 17 %, maiores que outros reportados na literatura. Os valores de CTC foram condizentes com reportados em literatura (171,57 – 346,63 cmol/kg), além de que os teores totais de K_2O solúveis em água (0,89 – 3,23%) estão de acordo com o exigido para um fertilizante mineral simples, o que favorece sua aplicação na agricultura. Assim, a autora fez uma comparação desses valores de liberação com a absorção média do K por diferentes culturas, e concluiu que as zeólitas tem grande potencial de suprimento do nutriente por maiores períodos de tempo para culturas menos exigentes em K. E, em 15 dias, se mostram capazes de suprir as necessidades de cultivares mais exigentes, o que às caracterizam como um material com liberação lenta do nutriente.

Flores et al. (2017), desenvolveram zeólitas potássicas do tipo merlinoíta a partir de cinzas de carvões, com finalidade de uso como fertilizante. A síntese foi realizada pelo método de reação hidrotérmica convencional, sendo utilizado hidróxido de potássio como fonte de potássio. Após a síntese, além de caracterizar o material, os autores realizaram testes com cultura da espécie *Triticumaestivum*, utilizando a zeólita potássica sintetizada e fertilizantes potássicos comerciais para comparativo. Os autores indicaram que as zeólitas sintetizadas apresentaram boa formação, com carregamentos de 8,38 a 16,9% de K_2O . Para o cultivo, os autores variaram o carregamento das zeólitas utilizadas, em 50, 100 e 150%, sendo o índice de nutriente calculado de acordo com as necessidades da cultura. Não foi realizado testes preliminares de liberação do nutriente em água ou solo. Através de uma análise da composição foliar após o cultivo, os autores indicaram que a presença de K não teve diferenças significativas entre os fertilizantes testados, sendo que em carregamentos de 100%, por exemplo, a diferença foi menor que 0,17%, validando o uso da zeólita como fertilizante.

Rajonee et. al (2017) avaliaram o crescimento de plantas do tipo Kankong (*Ipomoea aquática*) a partir do uso de uma nanozeólita comercial que foi dopada com Potássio e Fósforo a partir de soluções de KCl e KH_2PO_4 , realizando um comparativo com fertilizantes comerciais. A metodologia é sucinta, não sendo comentado valores de concentrações, bem como de análises realizadas com as nanozeólitas. Nos resultados, é indicado que a quantidade de concentração de P e K obtido na nanozeólita foi de 30 mg/g e 0,21 meq/100g, respectivamente. Após o crescimento da planta, os autores analisaram o solo e indicaram que há baixa variação de pH. Além disso, o teor de fósforo disponível no solo após a colheita é muito superior aos seus respectivos valores iniciais, exceto no solo em que não foi dispersado o material. Os autores explicam que isso ocorre devido ao fertilizante restante no solo e que esta disponibilidade é importante, possibilitando o uso em outras culturas. O caso também é semelhante para o conteúdo disponível de potássio, sendo que o solo tratado com nanofertilizante contendo potássio contém muito mais potássio disponível do que os comerciais, por exemplo. Os autores concluem que o crescimento da planta, por meio da captação e concentração de fósforo (P) e potássio (K) foram melhores quando tratados com nano fertilizantes do que nos tratamentos convencionais. Os resultados obtidos sugerem como possibilidade promissora o uso de nano-fertilizante na agricultura.

Lateef et al. (2016) realizaram um estudo sobre a síntese e caracterização de nano-zeólitas carregadas com macro e micro nutrientes, com o intuito de desenvolver um produto fertilizante. A síntese foi realizada por co-precipitação a partir de reagentes químicos comerciais, sendo que a impregnação dos nutrientes feita através do contato das zeólitas com soluções contendo padrões dos nutrientes em formas de sal ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KCl, NaNO_3 e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Além das caracterizações da nano-zeólita, os autores realizaram testes de absorção de água e testes relacionados à liberação dos nutrientes em água e solo. Concluíram que o uso de nano-zeólitas (granulometria média de 6,05nm) como fertilizante têm potencial, sendo que, a característica estrutural do material favoreceu a adsorção dos nutrientes de interesse (2,1 mgL^{-1} de K, 2,4 mgL^{-1} de PO_4 , 0,34 mgL^{-1} de Mg, 0,9 mg L^{-1} de NO_3 , entre outros), sendo estes analisados pela técnica de FT-IR, além de que a absorção de água, favorece sua aplicação ao solo. Indicam também que a liberação de cada nutriente varia de acordo com características individuais de reação, ocorrendo

de forma lenta. Para íons de PO_4 por exemplo, a liberação foi de 0,6% após 14 dias de contato do fertilizante com o solo, enquanto para K, o valor foi de 0,09%. Já para íons de Mg e Ca, os valores foram de 12 e 50% o que reforça a ideia de que a liberação está associada a cada nutriente.

Tsintskaladze et al. (2016) realizaram estudos a partir da incorporação de macronutrientes em zeólitas naturais do tipo clinoptilolita. A incorporação dos macronutrientes ocorreu através de um processo de fusão, sendo o reagente dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) colocado em contato com a zeólita por 25 horas à 250°C . Os autores testaram o material produzido em culturas de cebola e alho, não indicando qual o percentual dos nutrientes estava presente na zeólita. Concluíram que as culturas tiveram melhor desenvolvimento quando em contato com as zeólitas do que um outro tipo de fertilizante, melhorando índices biométricos (peso, comprimento, largura, volume, etc), principalmente no cultivo do alho.

Li et al. (2013), estudaram sobre a viabilidade do uso de zeólitas carregadas com nitrogênio e potássio para liberação lenta em solo. As zeólitas utilizadas nos experimentos foram Mordenita (33%), Muscovita (37%) e Clinoptilolita (30%), sendo as três comerciais. As zeólitas foram misturadas e imersas em soluções de sulfato de amônio e cloreto de potássio, sendo deixadas em contato por 10 dias. A cultura escolhida para plantio foi a couve (*Brassica alboglabra Bailey*), sendo que a zeólita fertilizante do tipo mordenita, carregada com 14,4% de K_2O , foi misturada em forma de pó com o solo, o qual foi testado antes e após o tempo de cultivo. Além dos fertilizantes com os nutrientes, foi adicionado ao solo outros insumos, como o fósforo, com o intuito de realizar o plantio com as condições adequadas. Também foi realizado testes com fertilizantes comerciais a título de comparação. Amostragem de solo foram coletadas 0, 3, 6 e 18 semanas após o plantio. Quanto ao desenvolvimento da planta, foram realizadas análises de teor de clorofila, medidas de altura e largura das folhas, peso e no final do cultivo foi realizado a moagem e analisado por ICP a composição química vegetal. Nos resultados foram indicados que as zeólitas carregadas com N e K mantiveram níveis necessários destes elementos por todo o período de crescimento da cultura, quando comparado a outros tipos de fertilizantes. Além disso, a quantidade de Na, Mg e K presentes nas culturas que tiveram este tratamento foi maior, bem

como seu peso, indicando que o uso de zeólitas carregadas com N e K foi mais eficiente. Por fim, os autores comentam que os fertilizantes testados (zeólitas + nutrientes) podem ser utilizados como fertilizantes de liberação lenta para sustentar o crescimento das plantas, além de fornecer um reservatório duradouro de nutrientes, o que reduz a necessidade de adicionar fertilizantes e, ao mesmo tempo, alcançar um melhor desempenho da colheita.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese das zeólitas

As zeólitas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas utilizando dois processos: a) fusão seguida de tratamento hidrotérmico e b) tratamento hidrotérmico integrado. Também foram avaliadas as sínteses em escala de bancada e em escala piloto. Os dois processos de síntese em diferentes escalas foram estudados visando uma comparação da pureza e do rendimento dos materiais obtidos e seus desempenhos na adsorção/liberação dos nutrientes. Em ambos os processos, foram utilizadas cinzas leves, coletadas no precipitador eletrostático da Unidade 7 da Usina Termoelétrica de Jorge Lacerda (Capivari de Baixo– SC). Em um dos testes de síntese pelo método de fusão, foram utilizadas cinzas pesadas dessa mesma unidade.

Assim, diferentes tipos de zeólitas (X, 4A e Na-P1) foram sintetizadas com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção de macronutrientes (fosfato e potássio), bem como, estudar os mecanismos que envolvem suas liberações após seu carregamento, uma vez que em literatura esses testes não são reportados.

Visando comparar os resultados das zeólitas sintetizadas com materiais de elevada pureza, foram utilizadas zeólitas comerciais do tipo Na-P1, 4A e 13X (IQE, Espanha), produzidas pelo processo hidrotérmico em escala industrial a partir de insumos comerciais (reagentes usuais – não resíduos). Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições de síntese e as características das zeólitas utilizadas nesse trabalho, que serão detalhadas a seguir. Os códigos indicam o material Z (zeólita), o tipo (X, P ou 4A) e o método de síntese empregado (F-Fusão e H-Hidrotérmico).

Tabela 4.1. Identificação, condições de síntese e características básicas das zeólitas utilizadas.

Zeólita			Síntese			
Tipo		Código	Processo		Escala	Razão Si/Al **
FAU	X	ZXC	Hidro		Comercial	1,0-1,5
FAU	X	ZXF	Fusão		Bancada	1,0-1,5
FAU	X	ZXH	Hidro	Integrado II	Piloto	1,0-1,5
GIS	Na-P1	ZPC	Hidro		Comercial	2,0-5,0
GIS	Na-P1	ZPF*	Fusão		Bancada	2,0-5,0
GIS	Na-P1	ZPHI	Hidro	Integrado I	Bancada	2,0-5,0
GIS	Na-P1	ZPHII	Hidro	Integrado II	Bancada	2,0-5,0
LTA	4A	Z4AC	Hidro		Comercial	1
LTA	4A	Z4AH	Hidro	Integrado II	Piloto	1

*Zeólita sintetizada utilizando cinzas pesadas

**Valores determinados segundo Break (1975).

O processo de fusão seguido por tratamento hidrotérmico foi baseado em estudos desenvolvidos por Aquino (2018), visando a síntese de zeólitas tipo X (ZXF) e Na-P1 (ZPF) em escala de bancada. A zeólita ZXF foi sintetizada utilizando cinzas leves misturadas com hidróxido de sódio (NaOH), numa relação mássica NaOH/Cinza de 1,2, seguido da fusão da mistura a 550°C por uma hora, em escala de bancada (reator 3 L). Após a etapa de fusão, o material foi solubilizado em solução aquosa de aluminato de sódio (NaAlO₂, Sigma Aldrich) em proporções pré-estabelecidas em função da razão Si/Al da zeólita a ser sintetizada (Si/Al 1,5 para X), seguido por 16 horas de agitação (300 rpm) em temperatura ambiente. Após essa etapa, a suspensão foi transferida para um reator de PTFE (3 L) fechado, onde ocorre a reação hidrotérmica (90 a 95°C, 24 horas). Posteriormente, a solução foi filtrada (Membrana Nalgon 6,5 µm, 15 cm) e o sólido (material zeolítico) foi lavado com água destilada (~2 L) e previamente aquecida (80°C) com o intuito de eliminar a alcalinidade residual do material. O sólido foi seco em estufa (100°C, 12 h) e armazenado para posterior caracterização e testes de adsorção. Para a síntese da zeólita ZPF a partir da cinza pesada, os mesmos procedimentos foram realizados, porém utilizando uma relação

NaOH/Cinza de 1,2 na etapa de fusão e uma razão Si/Al 1,0 na etapa hidrotérmica.

A síntese por processo hidrotérmico integrado em duas etapas seguiu a metodologia desenvolvida em escala de bancada por (CARDOSO et al., 2015b) e adaptada para escala piloto por Hammerschmitt (2018). Estes processos permitem produzir dois tipos de materiais zeolíticos, um com alta pureza (zeólitas 4A ou X, 90%) e um material de menor qualidade (Na-P1, ~ 60%) contendo quartzo, mullita e outras fases amorfas como impurezas. Para as sínteses, os volumes do extrato e as concentrações de Si e Al foram previamente determinadas (FAAS) e uma solução de aluminato foi utilizada como fonte secundária de Al de forma a obter razões Si/Al desejadas.

A zeólita do tipo Na-P1 (ZPHI) foi sintetizada pelo processo de tratamento hidrotérmico em bancada (CARDOSO et al., 2015b), denominada de Processo Integrado I. O método consiste na homogeneização das cinzas (15 g) em uma solução de NaOH (90 ml, 3 mol L⁻¹) sob agitação de ~300 rpm. Na sequência, a solução foi transferida para um reator polimérico (150 ml) fechado e levado a estufa por 24 horas a 100 °C. Posteriormente, a solução foi filtrada (Membrana Nalgon 6,5 µm, 15 cm) e o sólido (material zeolítico) lavado com água deionizada até atingir pH <10, sendo então seco e estocado. Uma segunda síntese foi realizada com o intuito de melhorar a qualidade do material zeolítico tipo Na-P1 (ZPHII) com base nos estudos desenvolvidos por Cardoso (2015), denominada de Processo Integrado II. Nessa síntese a etapa de extração é mais branda, uma vez que a zeólita obtida no final do processo é produzida a partir do extrato (cinza e NaOH) e não diretamente da cinza, como a obtida pelo Processo Integrado I. A síntese consiste em utilizar 30 g de cinza leve e 300 ml de NaOH 2 mol L⁻¹, sendo a mistura mantida por 2 horas a 100 °C com agitação constante. Posteriormente, é realizado a filtração do material e com o sólido residual é adicionado uma nova solução de NaOH 3 mol L⁻¹. A mistura foi colocada em reator polimérico fechado e mantida por 24 horas com temperatura interna de 95 °C. Após o tempo determinado, o material foi filtrado e lavado, com água deionizada até atingir um pH <10, e seco por 2 horas a 105 °C.

No Processo integrado em escala piloto, a primeira etapa consiste na extração alcalina de Si e Al da cinza e a segunda etapa em adicionar uma fonte suplementar

de alumínio (solução NaAlO_2 , Mogiana, Brasil), para então realizar a síntese hidrotérmica. Para ambas, foi utilizado um reator de aço inox adaptado (60 L). As concentrações de Si e Al também foram previamente determinadas por FAAS. A primeira etapa do processo ocorreu com o reator fechado sob leve agitação (10 rpm), com aquecimento a 90°C por 1,5 h e 95°C por 2,5 h para obtenção da zeólita 4 A (Z4AH). Para obtenção da zeólita X (ZXH) a segunda etapa de aquecimento foi prolongada a 22,5 h a 95°C . O sobrenadante foi retirado e o sólido filtrado (filtro qualitativo Unifil, retenção de partículas de 4-12 μm) e lavado com água potável (1,5 L) em temperatura ambiente até atingir um $\text{pH} < 10$. Após secagem em estufa (105°C , 2 h) os produtos zeolíticos foram estocados em temperatura ambiente e ao abrigo da luz, para realização das análises de caracterização e testes de adsorção.

4.2. Modificação do material zeolítico

Com o intuito de melhorar a capacidade de adsorção dos nutrientes, foi realizada a modificação da zeólita que apresentou melhor resultado nos testes de adsorção. Foram realizados três tipos de modificação, sendo elas com cloreto de cálcio, cloreto férrico e cloreto de lantânio.

Para as modificações com Cloreto de Cálcio, foram seguidas metodologias apresentadas por Hermassi et al. (2016) e Mitrogiannis et al. (2017). Sete gramas de zeólita tipo X foram colocadas em contato com 70 mL solução de CaCl_2 (0,5 M). Foram realizados 5 ciclos de contato, sendo que em cada ciclo, a solução ficou sob agitação em 1 hora, a 200 rpm e temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$). No final de cada ciclo, a solução foi centrifugada, o sobrenadante descartado e o sólido colocado em contato com uma nova solução de CaCl_2 . No final dos 5 ciclos, o material foi centrifugado e o sólido foi seco à 105°C por 24 horas. Após a secagem o material foi analisado por FRX e DRX.

Os testes de modificação com FeCl_3 foram baseados em metodologias desenvolvidas por Xie et al. (2014) e Guaya et al. (2016). Quatro gramas de zeólita tipo X, foram colocadas em contato com 24 mL de solução de Cloreto Férrico (0,1 M) por dois ciclos de 4 horas, com agitação de 200 rpm em temperatura ambiente. A cada ciclo o material foi centrifugado e o sólido colocado em contato com uma nova solução.

Após o segundo ciclo, o material sólido foi separado e seco por 2 horas à 105 °C e analisado por FRX e DRX.

Baseados em testes desenvolvidos por Goscianska et al. (2018) e Wang et.al (2016), para a modificação da zeólita tipo X com cloreto de lântanio, foram colocadas 5 g de zeólita em contato com 200 ml de solução de LaCl_3 (0,1 M) por 24 horas, em temperatura ambiente a 300 rpm. No final do teste, a solução foi centrifugada e o sólido seco por 2 horas à 105 °C para posterior análise de FRX e DRX.

4.3. Estudos de equilíbrio da adsorção

Testes de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção das zeólitas sintetizadas e a cinética do processo. As condições experimentais desses testes tiveram como base procedimentos reportados em literatura (CHENG et al., 2017; GOSCIANSKA et al., 2018b; HERMASSI et al., 2016a). Para tanto, foram preparadas soluções a partir de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), resultando em concentração de 8,0 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ e 3,2 g K/L. O reagente foi previamente seco (105°C, 1 h) e dissolvido em água deionizada ultrapura (Milli-Q, Millipore, $>18\text{M } \Omega \text{ cm}^{-1}$). A solução foi armazenada e refrigerada sob condições adequadas.

Os testes foram feitos em bateladas utilizando béquer de vidro de 250 mL com adsorvente (3,3 g) colocado em contato com 200 ml de solução de KH_2PO_4 (razão sólido/líquido $16,7 \text{ g L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação magnética (400 rpm) em temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) e pH natural ($6,21 \pm 0,22$) por 24 horas. Alíquotas de 5 ml foram retiradas em diferentes tempos (5, 15, 30, 60, 180, 240, 300, 360, 420, 1380 e 1440 min) sendo medido o pH (Digimed DM-21) e a condutividade elétrica (SHOT Lab 960). No final do teste, a solução de contato foi centrifugada (4 min a 2280 rpm), o sobrenadante foi armazenado e o material zeolítico foi seco em estufa (105°C por 2 h) para posterior caracterização.

As capacidades de adsorção de fosfato e potássio pelas zeólitas foram calculados a partir das Equações 1 e 2, respectivamente.

$$CAD_P = \frac{[(C_{I_P} - C_{F_P}) \times \frac{MMP}{MMPO_4} \times 1000] \times \frac{V}{1000}}{m_{zeo}} \quad (1)$$

Onde: CAD_P é a capacidade de adsorção de fosfato, expressa em mgP- PO_4 por grama de zeólita (base úmida); C_{I_P} – Concentração Inicial de fosfato ($g L^{-1}$) na solução; C_{F_P} – Concentração Final de fosfato ($g L^{-1}$) na solução; MMP – Massa Molar P ($g mol^{-1}$); $MMPO_4$ – Massa Molar PO_4 (g/mol); m_{zeo} massa de zeólita (g).

$$CAD_K = \frac{[(C_{I_K} - C_{F_K}) \times 1000] \times \frac{V}{1000}}{m_{zeo}} \quad (2)$$

Onde: CAD_K é a capacidade de adsorção de potássio, expressa em mg K por grama de zeólita (base úmida); C_{I_K} – Concentração Inicial de K ($g L^{-1}$) na solução; C_{F_K} – Concentração Final de K ($g L^{-1}$); m_{zeo} massa de zeólita (g).

A partir dos resultados dos testes foram delineados os demais experimentos, visando avaliar o equilíbrio e a cinética em uma ampla gama de concentrações e em diferentes pHs. Todos os demais experimentos foram feitos com as zeólitas X (ZXF e ZXH) e Na-P1 (ZPH) que apresentaram melhor desempenho no teste preliminar.

4.4. Cinética de adsorção

Os resultados dos testes de cinética do processo de adsorção, segundo procedimento previamente descrito, foram obtidos empregando os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Onde q_e ($mg g^{-1}$) é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio; q_t ($mg g^{-1}$) quantidade de material (fosfato) adsorvido no tempo t ; t (min) tempo; k_1 (min^{-1})

constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de modelo de pseudo-segunda ordem.

Diferentes mecanismos ocorrem durante a cinética em processo que envolve o transporte do adsorvato presente em uma solução líquida para um sólido poroso. Um dos modelos aplicados neste trabalho, que explica esse mecanismo, é o de difusão intraparticular (Weber e Morris, 1963) demonstrado pela Equação 5:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

Onde k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intraparticular e C é o valor da intersecção da reta com o eixo q_t .

Os modelos utilizados foram aplicados apenas para fosfato, uma vez que este é o elemento de principal interesse deste trabalho. O potássio foi monitorado através dos resultados obtidos nos tempos inicial e final em cada teste de adsorção.

4.5. Adsorção em função do pH

O teste de adsorção variando o pH da solução de 3,0 a 9,0 foi aplicado utilizando soluções de NaOH (1 mol L^{-1}) e HCl (1 mol L^{-1}) para o acerto da acidez/alcalinidade seguindo procedimentos reportados na literatura (CHOI et al., 2016; GOSCIANSKA et al., 2018b; HERMASSI et al., 2016a; JIANG et al., 2013b). Esses testes foram realizados com as zeólitas X (ZXF e ZXH) e Na-P1 (ZPH) que apresentaram melhor desempenho no teste em pH natural ($6,21 \pm 0,22$).

Os testes foram realizados com o intuito de avaliar a influência do pH tanto na especiação dos compostos fosfatados e de potássio, quanto no carregamento superficial e na estrutura dos adsorventes. Alguns estudos reportam a degradação da estrutura das zeólitas estudadas em pH ácidos ($\text{pH} < 5$), o que pode influenciar na capacidade de adsorção/liberação dos analitos de interesse (FERRARINI et al., 2018; HERMASSI et al., 2016a). Os parâmetros adotados nestes testes foram os mesmos que os descritos no item 4.3. No início dos testes as condições experimentais foram monitoradas a cada 5 minutos sendo que, após 60 min de contato, o monitoramento

foi realizado a cada hora, com o intuito de manter a estabilização do pH da solução na faixa desejada.

4.6. Isotermas de adsorção

A avaliação do equilíbrio de adsorção do fosfato e potássio foram realizados por meio de testes de isotermas seguindo as condições experimentais reportadas no item 2.2 (pH natural, T ambiente $23 \pm 1^\circ\text{C}$, razão S/L 16.7 g ml^{-1} , 400 rpm) variando as concentrações de PO_4^{3-} de 1 a 40 g L^{-1} e K^+ de 0,4 a 16 g L^{-1} em tempo total de 5 horas. O pH das suspensões foi medido no início dos testes e corrigido quando necessário para a faixa de $6,0 \pm 0,2$ visando manter as condições em que a adsorção do material é favorecida, sem a degradação da estrutura zeolítica. As capacidades de equilíbrio foram determinadas utilizando a Equação 6:

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W} \quad (6)$$

Onde q_e é a capacidade de equilíbrio, C_o (mg L^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) representa a concentração inicial e de equilíbrio dos analitos, respectivamente, v (L) o volume da solução e w (g) a massa de zeólita.

Os equilíbrios de adsorção do fosfato e do potássio foram avaliados de acordo com as isotermas de Langmuir (Equação 7) e de Freundlich (Equação 8).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$

Onde, q_m (mg g^{-1}) é a máxima capacidade de adsorção, K_L (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir e K_f ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n$) é a constante de equilíbrio de Freundlich.

4.7. Testes de dessorção

O teste de dessorção foi realizado com as zeólitas (0,5 g) carregadas com diferentes concentrações de fosfato e potássio em solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com pH inicial de 10, temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), com agitação mecânica (200 rpm) por 24 horas (GUAYA et al., 2016; HERMASSI et al., 2016a; ONYANGO et al., 2007). Para amostras do tipo X, a dessorção foi realizada em até 120 horas, a fim de acompanhar o processo de liberação do nutriente em um tempo mais longo. No final de cada teste, o material foi centrifugado e o sobrenadante analisado.

4.8. Remoção de nutrientes presentes em efluentes por zeólitas

Foram realizados os testes de adsorção e dessorção de fosfato e potássio presentes em um efluente industrial com altas concentrações destes nutrientes. As metodologias seguidas para os testes foram as mesmas descritas nos itens 2.2 e 2.2.4, com exceção do pH o qual não foi alterado. O efluente industrial foi coletado em uma indústria de fertilizantes localizada em Porto Alegre, RS-Brasil. O efluente é oriundo da lavagem dos pátios de estocagem da empresa, que contém o fertilizante com concentrações variadas dos nutrientes de interesse. Esse efluente não passa por processo de tratamento e por isso o interesse de sua utilização neste trabalho. Assim que coletado, o efluente foi transportado até o laboratório, sendo analisada a sua composição em menos de 24 horas.

4.9. Testes das zeólitas fertilizantes

4.9.1. Testes de solubilidade

Para a determinação da solubilidade do fertilizante obtido seguiu-se procedimento recomendado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento no Brasil (BRASIL, MAPA Instrução Normativa N° 39, 2018). Para a solubilidade em água, 1 g de zeólita fertilizante (ZXF.Fer, ZXH.Fer e ZXHCa.Fer) foi colocada sob um papel filtro de porosidade média, disposto em um funil, sob um balão de 250 mL. Com

auxílio de uma bureta, 250 mL de água deionizada foram gotejadas nas zeólitas fertilizantes por 1 hora (4 mL min^{-1}). No final do teste o lixiviado foi analisado por Cromatografia Iônica (CI) para quantificar o fosfato e potássio.

A solubilidade dos nutrientes presentes nas zeólitas foi também testada em solução de ácido cítrico 2% (m/v) (BRASIL, MAPA Instrução Normativa N° 39, 2018). Esses testes são recomendados pois como há diferentes tipos de solo, com diferentes pHs, é necessário avaliar o desempenho do fertilizante nos diferentes meios. Nestes testes 1 g de zeólita fertilizante foi transferida para um Erlenmeyer de 250 mL, sendo adicionado 100 mL da solução do ácido. A solução foi mantida por 30 minutos em agitação magnética a 30 - 40 rpm. Em seguida, a amostra foi filtrada, sendo a parte sólida seca a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e o líquido analisado da mesma forma que no teste de solubilidade em água.

Os resultados obtidos nos testes de solubilidade foram utilizados para o cálculo do percentual mássico dos nutrientes solubilizados, em relação a quantidade presente na zeólita fertilizante, conforme a Equação 9.

$$S_n (\%) = \frac{C_L V}{m_F C_i} \quad (9)$$

Onde:

$S_n (\%)$ = percentual mássico solubilizado do nutriente

C_s = Concentração do nutriente na solução (mg L^{-1})

V = Volume de água ou de solução de ácido cítrico (L)

m_F = massa de zeólita fertilizante (kg)

C_i = Concentração elementar inicial dos nutrientes nas zeólitas fertilizantes (mg kg^{-1})

4.9.2. Testes de lixiviação em solo

Os testes de lixiviação dos nutrientes em solo foram baseados no trabalho de Daitx (2016) utilizando solo coletado na região do teste (Criciúma-SC, $28^\circ 42' 23.9''\text{S}$ $49^\circ 24' 28.7''\text{W}$, sul do Brasil). O solo foi previamente caracterizado quanto a presença de macronutrientes, Capacidade de Troca Catiônica - CTC e pH. As zeólitas ZXH.Fer,

ZXF.Fer, ZXHCa.Fer e fertilizante comercial (0,5 g) foram colocados no solo (50 g) homogeneizados e dispostos em colunas de vidro (2,5 cm x 25 cm). A mistura foi saturada com água deionizada (40 mL) e à medida que alíquotas de água foram retiradas, reposições foram realizadas na mesma quantidade a fim de manter o solo saturado.

Os testes foram realizados em duplicata, sendo que, além das colunas contendo fertilizante e solo, também foi realizado uma testemunha (Branco). Alíquotas do lixiviado foram retiradas em 2, 16, 24, 168, 360 e 720 horas para análise de condutividade e dos compostos de interesse presentes na água. Os resultados obtidos para as concentrações de fosfato (PO_4^{3-}) foram decorrentes de análises usando a Cromatografia Ionica e para K foram obtidas a partir da análise de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Na primeira alíquota (2 horas), além dos macronutrientes, também foram realizadas análise de Al e As por ICP OES, uma vez que, estes elementos são considerados tóxicos ao solo (FIGUEIREDO, 2004), o que pode afetar no crescimento das plantas.

Os resultados obtidos foram utilizados no cálculo da lixiviação dos nutrientes. Expressando-se em mg de P ou K por coluna em função do tempo tem-se a quantidade total lixiviada em cada nutriente no final do teste. Os resultados também são apresentados na forma de lixiviação acumulada percentual (LA_n) de cada nutriente (n), conforme a Equação 10:

$$LA_n = \frac{(C_L - C_B) \times V}{C_i} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

LA_n = Lixiviação acumulada percentual do nutriente n (%)

C_L = Concentração do nutriente no lixiviado do solo contendo os fertilizantes (mg L^{-1})

C_B = Concentração do nutriente no lixiviado do solo no teste testemunha (mg L^{-1})

V = Volume acumulado de lixiviado (L)

C_i = Concentração elementar inicial dos elementos presentes nos fertilizantes (mg g^{-1})

4.9.3. Testes de cultivo

Os testes de cultivo foram realizados com as zeólitas ZXF.Fer, ZXH.Fer e com fertilizantes comerciais compostos por potássio e fósforo. Os fertilizantes comerciais foram escolhidos em função da solubilidade em água dos nutrientes de interesse (68% para PO_4^{2-} e 33 % para K_2O), que são similares aos das zeólitas fertilizantes, permitindo a comparação final dos resultados. Os fertilizantes comerciais foram misturados e previamente triturados para então serem utilizados no formato de pó, assim como as zeólitas fertilizantes. Ressalta-se que não foi realizado o cultivo com a zeólita ZXH.Ca modificada devido a baixa disponibilidade da amostra.

O solo utilizado foi o mesmo usado nos testes de lixiviação e a cultura testada foi a *Tagetes patula*, vulgarmente conhecida como tagetes ou cravo de defunto. A escolha da cultura se deu pelo seu rápido desenvolvimento e por se tratar de uma planta que produz flor, sendo então possível acompanhar o seu desenvolvimento por completo. Além disso, essa planta é bastante comercializada em floriculturas por servirem como inseticidas naturais em horto e, devido seu aroma, é muito utilizada na jardinagem (ARAÚJO, 2016). O cultivo foi realizado com mudas semeadas previamente, sendo que após um mês de germinação, as mudas foram transferidas para vasos e cultivadas com os fertilizantes estudados, uma muda por vaso. As sementes possuíam as seguintes especificações: germinação de 87%, pureza de 99,8%, validade 05/2021 e origem como sendo Alemanha.

Os testes foram realizados em vasos de 1 L e a dosagem utilizada de cada material baseada na necessidade do solo, conforme análise edáfica realizada em laboratório credenciado no ROLAS (Rede Oficial de laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal de SC e RS). Com isto, calculou-se a necessidade de aplicação de nutrientes exigida pela cultura (Manual de Calagem e Adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, 2016). Foram realizadas triplicatas, variando as dosagens de fosfato e potássio em 50, 100 e 150%, sendo 100% a quantidade ideal para o desenvolvimento da planta. Para correção do nitrogênio, em cada vaso foi

adicionado ureia na dosagem ideal de 100%. As plantas foram cultivadas em horto, localizado na cidade de Criciúma (28°42'23.9"S 49°24'28.7"W, Brasil), entre os meses de outubro e dezembro de 2020. As irrigações ocorreram periodicamente sendo realizadas de acordo com o clima específico de cada dia de cultivo, ou seja, em dias quentes, foram realizadas até 3 irrigações diárias enquanto em dias mais frios e chuvosos, apenas uma irrigação era realizada.

4.9.3.1. *Monitoramento do desenvolvimento das plantas*

A cada 15 dias, medidas de altura, espessura de caule, contagem do número de botões e número de flores foram realizados para acompanhar o desenvolvimento das plantas. O final do ciclo de cultivo foi considerado quando as plantas começaram a murchar, ter baixa produtividade de botões e diminuição de tamanho, que ocorreu em média após 60 dias do início do cultivo, considerado a partir do transplante das mudas para os vasos.

4.9.3.2. *Determinação de Matéria Seca da Parte Aérea e das Raízes*

Para cada tratamento utilizado foi determinada a quantidade de matéria seca que as plantas produziram, expresso em gramas por planta. No final do teste a parte aérea das plantas foi separada, identificada, pesada e colocada em saco de papel para a secagem em estufa a 65°C até atingir peso constante, para a determinação da matéria seca obtendo-se a massa seca da parte aérea (MSPA). O mesmo procedimento também foi realizado para quantificar o peso das raízes obtendo-se a matéria seca das raízes (MSR) (FLORES et al., 2017).

4.9.3.3. *Análises de Tecido Foliar*

Depois de avaliar os resultados obtidos através das análises descritas nos itens 4.9.3.1 e 4.9.3.2, as plantas que tiveram melhores desempenhos (ZXF.Fer 150%, ZXH.Fer 150%, comercial 150%) e a amostra Testemunha foram selecionadas para a determinação dos macronutrientes presentes nas folhas (N, P, K, Ca e Mg). Essas análises foram realizadas utilizando o método micro-Kjedahl, em que a parte

área das plantas são previamente secas, passando por processos de digestão com ácido sulfúrico, destilação e titulação (Tedesco, M.J. et al., 1995).

4.10. Testes de peletização

Para os testes de peletização, a metodologia utilizada foi baseada em estudos realizados por Aquino (2018). Dessa forma, a partir das melhores condições estudadas, foi realizada a variação do aglomerante (bentonita), da zeólita fertilizante e de água, a fim de verificar qual percentual era o mais adequado para a formação do material. As condições dos testes estão apresentadas na Tabela 4.2 sendo que para a formação das pelotas foi utilizado o peletizador Caleva Multi Lab.

Tabela 4.2. Condições dos testes de peletização.

Condições	Amostras	Zeólita	Bentonit a	H ₂ O	Mistura	Extrusão	Esferonização
		(g)	(g)	(ml)	Velocidad e (rpm) / Tempo (min)	Velocidade (rpm)	Velocidade (rpm) / Tempo (min)
1	ZXH	8	2	4	200 / 5	50	1750/1
	ZXF						
	ZXHCa						
2	ZXH	9	1	3	200 / 5		1750/2
	ZXF						
	ZXHCa						
3	ZXH	9	1	3	200 / 7		1800/2; 200/1; 2500/2 e 2700/1
	ZXF						
	ZXHCa						

Devido às exigências indicadas pelo Ministério da Agricultura (2017), a extrusão do material foi realizada com um molde de 3 mm com o intuito que as pelotas no final do teste fossem formadas com o tamanho variando entre 3 a 5 mm. Após a formação das pelotas, as mesmas foram secas 2 horas em ar ambiente e 2 horas à 105°C.

4.10.1. Teste de resistência mecânica

Com o intuito de resistir à compressão, foram realizados os testes de força dos péletes em um equipamento experimental (Figura 4.1), montado com uma balança

(escala de até 5 kg e precisão de 0,01g), em um recipiente de pesagem com uma haste de pressão, presos por um suporte, acima da balança.

Figura 4.1. Equipamento experimental para realização dos testes de resistência mecânica



Fonte: Aquino, (2018)

As amostras são colocadas embaixo das hastes de pressão, sendo adicionado água ao recipiente de pesagem até o rompimento das pelotas. Assim, é realizada a pesagem do recipiente que contém a água necessária para o rompimento, sendo considerado que a força é o produto da massa da água utilizada, em kg, pela gravidade local ($9,81 \text{ m/s}^2$). Deste modo, a força aplicada foi obtida a partir da Equação 11:

$$F = (m_h + m_{H_2O}) \cdot g \quad (11)$$

Onde:

F = força (N);

m_h = massa da Haste (kg);

m_{H_2O} = massa da água (kg);

g = gravidade (m/s^2).

As medidas de diâmetro foram realizadas com um paquímetro, sendo feitas em triplitas.

4.11. Métodos analíticos

As concentrações dos íons de interesse (fosfato, potássio e sódio) nos processos de adsorção/dessorção, foram analisadas por cromatografia iônica (CI) seguindo metodologia desenvolvida por (PHILIPPI et al., 2007). A composição química dos adsorventes foi analisada por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento Shimadzu, modelo EDX 7000, com tubo de 3 kW e alvo de ródio.

A composição mineralógica das zeólitas antes e após contato com as soluções de KH_2PO_4 foram também analisadas por Difração de Raios X (DRX) utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação cobre $\text{K}\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 30mA. As análises foram realizadas nas amostras na forma de pó no intervalo de medida em 2θ entre 4 e 70° . As análises de ^{31}P foram realizadas em um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (MAS RMN) com um equipamento BRUKER AVANCE HD III 400 MHz, sendo os picos identificados com o auxílio do software DMFIT. As concentrações de As e Al foram realizadas com o uso da técnica de ICP OES.

O conteúdo total em água das zeólitas foi determinado por aquecimento controlado, após saturação conforme procedimento adaptado por Abruzzi (2017). Na etapa de saturação as zeólitas (1 g) foram suportadas em pratos de alumínio (FishebrandTM) e colocadas em um dessecador adaptado em sistema com atmosfera controlada ($20\pm 2^\circ\text{C}$, umidade relativa $68\pm 3\%$) em solução de NaCl (50% m/V) por 24 h. As amostras saturadas com água passaram por processo de desidratação em mufla com taxa de aquecimento lenta até temperatura de 400°C e mantida por 90 min. O teor total de água foi determinado pela diferença das massas.

As análises morfológicas foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), HITACHI modelo SU-70 com resolução de $1,0\ \mu\text{m}$ a 15 kV e faixa de aumentos de 5.000 a 32.000 vezes, tensão de aceleração de 15 kV.

A variação da composição das espécies dissolvidas em função do pH software Visual MINTEQ (Gustafsson, 2014). Nesses cálculos foi considerada uma solução aquosa contendo somente KH_2PO_4 ($8\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em fosfato).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das zeólitas sintetizadas

As zeólitas do tipo X, produzidas a partir dos métodos de fusão (ZXF) e hidrotérmico (ZXH) em diferentes escalas, apresentaram fases semelhantes a zeólita X comercial (Figura 5.1), com ângulos 2θ característicos (6° , $23,2^\circ$, $26,8^\circ$ e 31°). A fase sodalita também está presente, porém com baixa intensidade, o que indica uma má formação desta fase. Sua presença pode ser atribuída ao excesso de NaOH adicionado ou a temperatura mantida durante o processo de síntese, o que justifica também a presença de fases amorfas (AQUINO, 2018). Outro aspecto referente ao surgimento de fases amorfas é o método de síntese, já que pelo método de fusão a cinza precursora é convertida diretamente em zeólita, o que faz que impurezas indesejáveis acabem permanecendo no material (BRASSELL; OJUMU; PETRIK, 2016; CARDOSO et al., 2015a; IZIDORO, 2013; JUAN et al., 2007; PETROV; MICHALEV, 2012; QUEROL et al., 2002b).

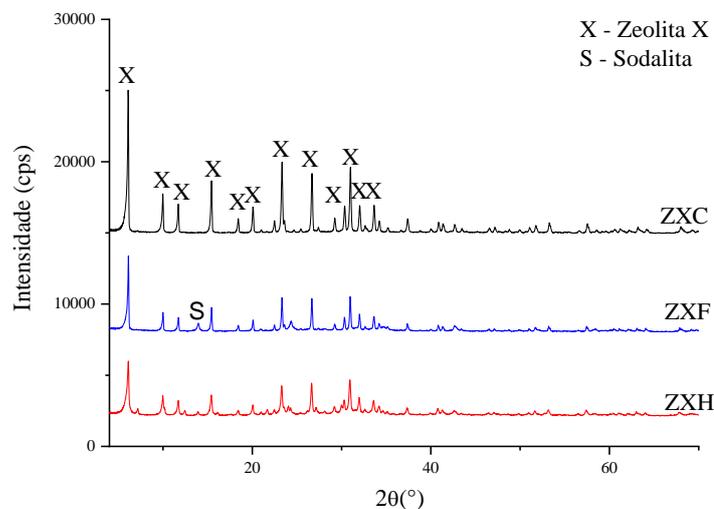


Figura 5.1. Caracterização mineralógica (DRX) das zeólitas X comerciais e sintetizadas em escala de bancada (ZXF) e em escala piloto (ZXH).

A composição química das duas zeólitas tipo X sintetizadas (Tabela 5.1) foram similares, sendo constituídas por elementos majoritários Si e Al, expressos na forma de óxidos de SiO_2 e Al_2O_3 . Além destes, destaca-se a presença de Na (Na_2O), que proporciona a troca iônica através de sua mobilização com íons de K^+ , e a presença de Ca e Fe, que auxiliam na adsorção do fosfato (HERMASSI et al., 2016a). O P (P_2O_5) e K (K_2O) também estão presentes na estrutura, porém em baixas concentrações (<1,5%). Como esperado, elementos presentes na cinza (Tabela 5.1) como Fe, Ca, Mg e Ti (Aquino, 2017) estão presentes em maior quantidade (>10%) na zeólita sintetizada por fusão (ZXF) comparando-se com a zeólita comercial (ZXC) e a sintetizada pelo processo hidrotérmico (ZXH).

Tabela 5.1. Composição química da cinza volante e das zeólitas X antes do contato.

Óxido	Cinza Volante	ZXH	%	
			ZXF	ZXC
SiO₂	61,02	32,41	34,01	34,73
Al₂O₃	25,59	23,96	23,38	23,57
Fe₂O₃	5,02	0,08	2,82	0,07
K₂O	2,92	0,75	1,09	0,13
CaO	1,55	0,11	1,12	0,04
TiO₂	1,11	0,04	0,66	0,04
MgO	0,79	0,06	0,26	0,09
P₂O₅	0,07	0,03	0,04	0,03
Na₂O	0,56	17,57	15,39	15,02
MnO	<0,05	0,03	0,39	0
Total	98,63	75,04	79,15	73,72
PF	1,37	24,96	20,85	26,28

Para complementar a caracterização do material zeolítico formado, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.2). As micrografias A (ZXF) e B (ZXH), são referentes a formação de zeólitas tipo X, com a formação clássica de prisma octaédrico, comprovando a formação do material zeolítico.

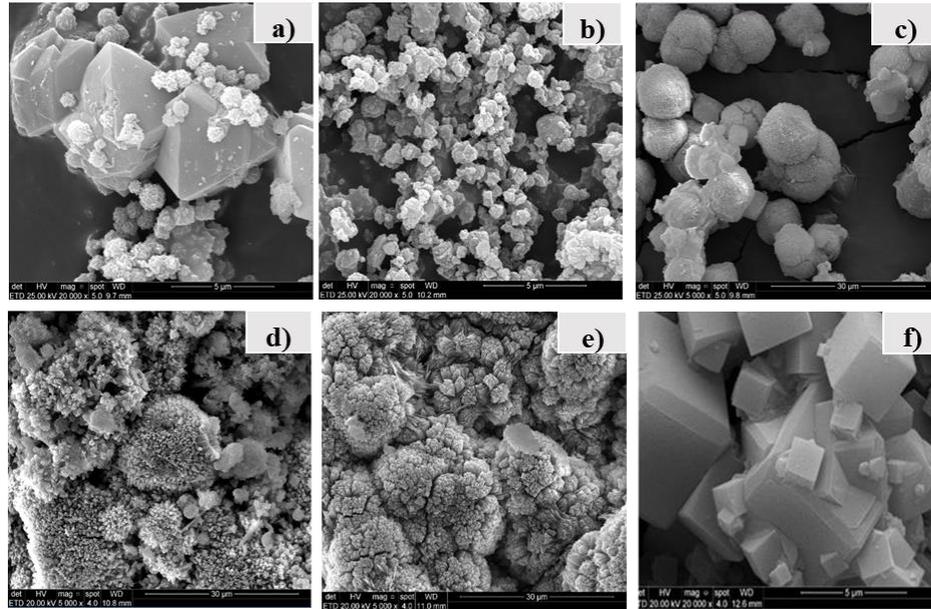


Figura 5.2. Morfologia das zeólitas sintetizadas onde: a)ZXF, b)ZXH, c)ZPF, d)ZPHI, e)ZPHII, f) Z4AH

Três zeólitas tipo Na-P1 foram sintetizadas em escala de bancada, sendo duas produzidas a partir de cinzas leves pelo método hidrotérmico (ZPHI – Processo Integrado I e ZPHII – Processo Integrado II), e uma por fusão com cinzas pesadas (ZPF). Ressalta-se que o uso da zeólita Na-P1 é o mais recorrente em trabalhos apresentados na literatura referente à adsorção de nutrientes (GOSCIANSKA et al., 2018b; HE et al., 2017; HERMASSI et al., 2016a; XIE et al., 2014a) devido, provavelmente, a maior facilidade de obtenção desta, tanto pelos métodos hidrotérmicos como por fusão, a partir de cinzas de carvão (CARDOSO et al., 2015a; QUEROL et al., 2002b).

Os difratogramas obtidos a partir das zeólitas sintetizadas (Figura 5.3), quando comparados com o da zeólita comercial, apresentam os ângulos 2θ (12.5° , 17.8° , 21.8° , 28° e 33.2°) característicos da zeólita Na-P1 e também fases como quartzo e mullita. Izidoro (2013) comenta que a presença dessas fases é decorrente do processo de síntese, uma vez que elas não podem ser dissolvidas substancialmente, devido a quantidade de Fe presente na cinza percussora, o qual dificulta a liberação de aluminossilicatos, prejudicando a formação da zeólita. Além destas fases, a zeólita produzida pelo processo de fusão (ZPF) apresentou também magnetita, decorrente provavelmente do uso de cinzas pesadas no processo de síntese, que apresentam elevado teor de ferro ($>7\%$), (CANPOLAT et al., 2004). Berggaut (1996) indicam que

a presença do óxido de ferro não favorece a formação e o crescimento de cristais, propiciando a má formação do material zeolítico.

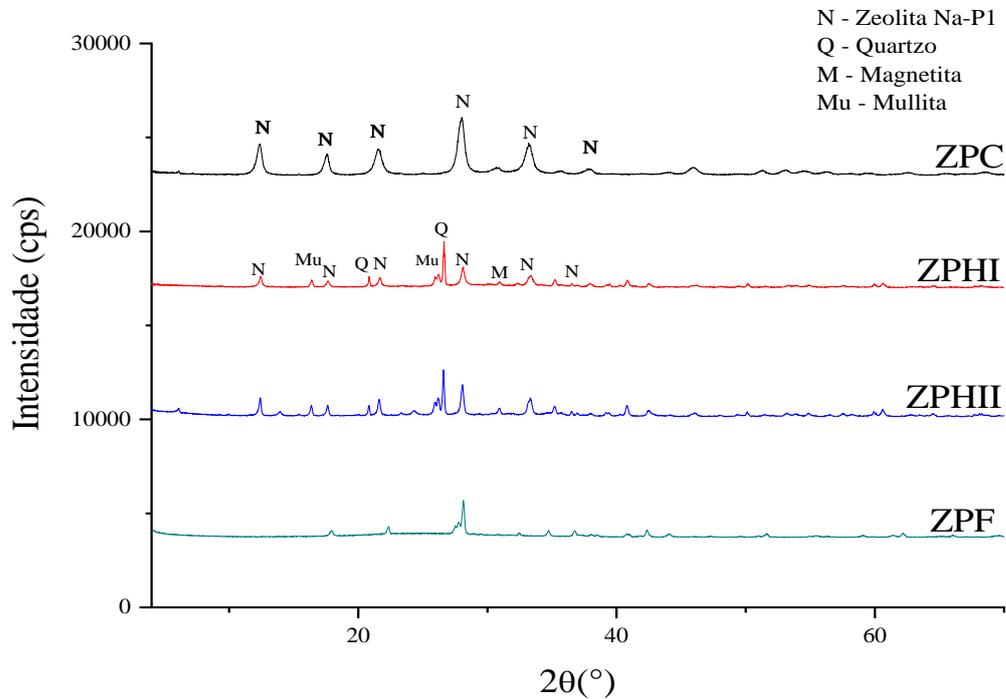


Figura 5.3. Caracterização mineralógica (DRX) das zeólitas Na-P1 comerciais e sintetizadas.

Os componentes majoritários presentes neste material foram Si, Al, Na e Fe (Tabela 5.2). O P e K também estão presentes na estrutura, porém em baixas concentrações (<0,5%).

Tabela 5.2. Composição química das zeólitas Na-P1 antes do contato.

Óxido	ZPF	ZPHI	ZPHII	ZPC
SiO ₂	36,91	35,68	38,9	34,9
Al ₂ O ₃	23,69	23,74	29,44	24,94
Fe ₂ O ₃	4,05	2,92	3,84	0,07
K ₂ O	0,76	1,15	0,59	0,15
CaO	1,04	1,38	1,88	0,05
TiO ₂	0,73	0,92	1,2	0,04
MgO	0,4	0,46	0,91	0,08
P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,05	0,03
Na ₂ O	12,96	13,48	9,25	19,23
MnO	0,52	0,5	0,68	0,03
Total	81,09	80,27	86,73	79,52
PF	19,73	20,85	13,27	20,48

A análise mineralógica (ver Fig. 5.3) da amostra ZPHI também apresentou, além dos picos característicos de Na-P1, fases de quartzo e mullita, as quais estão presentes na cinza percussora e não foram eliminadas durante o processo hidrotérmico (CARDOSO et al., 2015b), conforme mencionado anteriormente. Os componentes majoritários presentes são Si, Al e Na. Elementos como Fe, Ca, Mg e K também estão presentes, em concentrações até 7 vezes maiores que as encontradas na zeólita comercial (ZPC), o que provavelmente dificultou a formação do material zeolítico.

A zeólita produzida pelo processo integrado II (ZPHII) também apresentou angulação característica de zeólitas do tipo Na-P1 2θ (12.5° , 17.8° , 21.8° , 28° e 33.2°). O quartzo e a mullita presentes na estrutura da zeólita são originários da cinza, e não foram solubilizados no processo de síntese. Já a presença de sodalita está associada a temperatura de síntese, o que implica, conforme mencionado anteriormente, na formação da zeólitas. Os componentes majoritários presentes neste material são SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 e CaO (Tabela 5.2). A quantidade de sódio presente no material zeolítico sintetizado é duas vezes menor que a presente na zeólita comercial, o que compromete a formação do material zeolítico (Querol et al., 2002).

As três zeólitas Na-P1 sintetizadas apresentaram micrografias diferentes (ver Fig. 5.2, c, d e e). A ZPF (Imagem c), apresentou esferas típicas da cinza precursora que indicam a má formação do material zeolítico, e as imagens d e e referentes a ZPH.I e ZPH.II, respectivamente, mostram a formação da zeólita Na-P1, com estrutura similar às reportadas em literatura (CARDOSO et al., 2015b; HERMASSI et al., 2016a; QUEROL et al., 2002b; SHARMA et al., 2016)

A zeólita do tipo 4A (Z4AH) foi produzida em processo de síntese em escala piloto, e no difratograma de raios X (Figura 5.4) verifica-se todos os ângulos 2θ (7° , 12.5° , 21.7° , 24° , 26.1° , 27.1° , 30° , 32.7° e 34.1°) característicos dessa zeólita, que também estão presentes no difratograma da zeólita comercial Z4AC (Figura 5.4). Não foram verificadas outras fases, o que sugere a formação de um produto de maior pureza (e cristalinidade). Essas características possivelmente estejam associadas ao

processo de síntese que parte de extratos das cinzas, contendo basicamente Si e Al, e a adição de uma fonte suplementar de Al (aluminato e sódio).

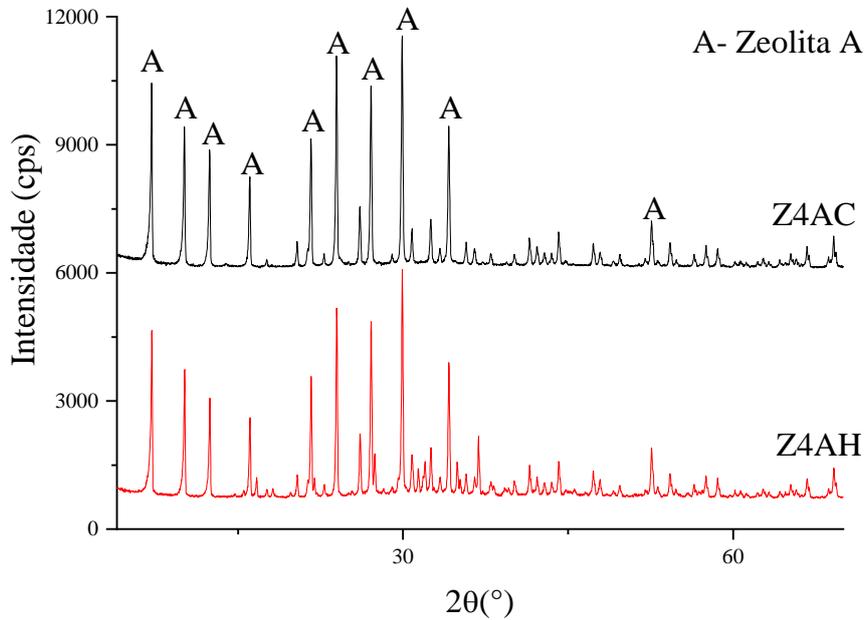


Figura 5.4. Caracterização mineralógica (DRX) das zeólitas 4A comerciais e sintetizadas utilizadas.

A composição química corrobora com esses resultados, com a presença majoritariamente de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O (Tabela 5.3). As imagens de MEV (ver Fig. 5.2) referente a esta zeólita mostram cubos bem facetados com superfície regular, que são típicas desse material (CARDOSO et al., 2015b; IQBAL et al., 2019; YANG et al., 2019)

Tabela 5.3. Composição química das zeólitas 4A antes do contato.

Óxido	Z4AH	Z4AC
SiO₂	29,5	32,5
Al₂O₃	22,64	25
Fe₂O₃	0,06	0,05
K₂O	0,51	0,07
CaO	0,06	0,04
TiO₂	0,03	0,04
MgO	0,11	0,12
P₂O₅	0,03	0,03
Na₂O	19,26	18,98
MnO	0,02	0,08
Total	72,22	76,91
PF	27,79	23,09

O teor total de água presente em cada material sintetizado foi determinado em testes de hidratação, já que a formação e porosidade estão associadas a capacidade de interação molecular na superfície interna e externa. As zeólitas com maiores teores de umidade (Figura 5.5) foram as do tipo X (23 a 27%) e 4A (22%). Já as zeólitas tipo Na-P1 apresentaram valores mais baixos (8 a 19%). O teor total de água é um parâmetro indireto que pode ser utilizado para estimar a pureza da zeólita produzida. Isto pode ser observado nos resultados obtidos, já que as zeólitas comerciais apresentaram teores mais elevados (27, 19 e 28 % para as zeólitas ZXC, ZPC e Z4AC respectivamente) que as sintetizadas. Esses resultados são esperados uma vez que as zeólitas sintetizadas são produzidas a partir de resíduos, tendo estas maiores contaminações (HU et al., 2017). Teores maiores de umidade podem ser interessantes no uso como condicionadores de solo, o que pode ser um veículo de transferência de elementos químicos, nutrientes e outras substâncias do solo para as raízes (RAIJ, 2011b).

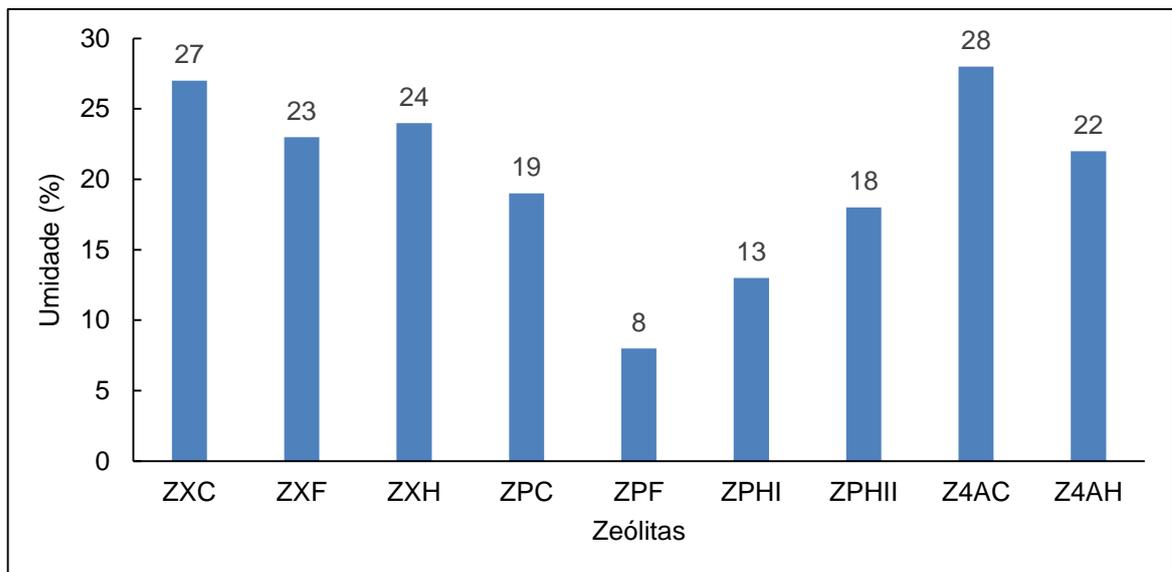


Figura 5.5. Percentual de Umidade em diferentes tipos de zeólitas.

É importante ressaltar que as zeólitas mesmo secas a 105 °C, armazenam parte da água de hidratação. Isso indica que, as capacidades de adsorção apresentadas neste trabalho são decorrentes de um material parcialmente hidratado o qual, se analisado em base seca, resultará em um aumento na capacidade de adsorção dos nutrientes.

5.2. Caracterização das zeólitas modificadas

Com o intuito de melhorar a capacidade de adsorção dos nutrientes conforme indicado em literatura, foi realizado a modificação de zeólitas do tipo X com cloreto de cálcio, cloreto férrico e cloreto de lântanio.

5.2.1. Modificação com cloreto de Cálcio

Na Figura 5.6 é apresentado o DRX da zeólita X após o contato com a solução de CaCl_2 (pH ~6,08). Conforme pode ser observado, a estrutura da zeólita tipo X foi mantida (ver Figura 5.1), com seus ângulos característicos 2θ 6° , $23,2^\circ$, $26,8^\circ$ e 31° . A presença de Calcita (CaCO_3) também foi observada, sendo esta fase decorrente da troca parcial de íons de sódio presente na zeólita por íons cálcio da solução de CaCl_2 (HERMASSI et al., 2016).

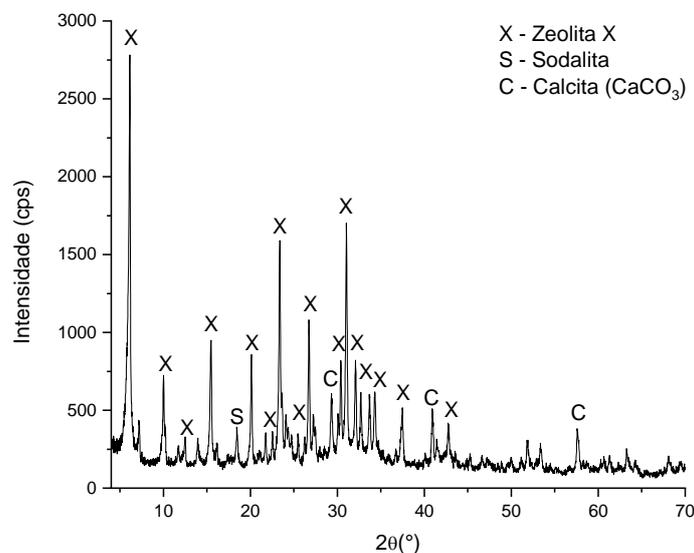


Figura 5.6. Difratograma de Raio-X da zeólita tipo X modificada com Cloreto de Cálcio

A incorporação do Ca pode também ser confirmada pela análise de FRX (Tabela 5.4), uma vez que antes do contato o percentual de CaO era 0,11% passando a 13,49%, valor este semelhante ao encontrado em literatura (HERMASSI et al., 2016b; SANDOMIERSKI et al., 2019). Em termos de concentração do elemento Ca o valor incorporado a zeólita foi de 9,4 %, expresso em percentual mássico.

Tabela 5.4. Composição química da zeólitas X após contato com a solução de CaCl_2 .

Óxido	ZXH	ZXH.Ca
	Teor (%)	
SiO_2	43,19	35,20
Al_2O_3	31,93	25,58
K_2O	1,00	0,28
CaO	0,11	13,40
TiO_2	0,05	0,04
MgO	0,08	0,09
P_2O_5	0,04	0,17
Na_2O	23,41	2,95
MnO	0,04	0,02
Fe_2O_3	0,15	0,28
Total	99,85	100

Além disso, a diminuição significativa de Na (23,4% passou para 2,95% Na_2O), também sugere que o processo de troca catiônica é o mecanismo principal deste processo de modificação (SANDOMIERSKI et al., 2019).

5.2.2. Modificação com cloreto férrico

O difratograma referente a zeólita tipo X modificada com Cloreto Férrico (ZXH.Fe) está apresentado na Figura 5.7. Nota-se que, os picos principais característicos da zeólita X estão presentes, porém em intensidades menores, quando comparado às zeólitas não modificada (Figura 5.1) e modificada com Ca (Fig. 5.4).

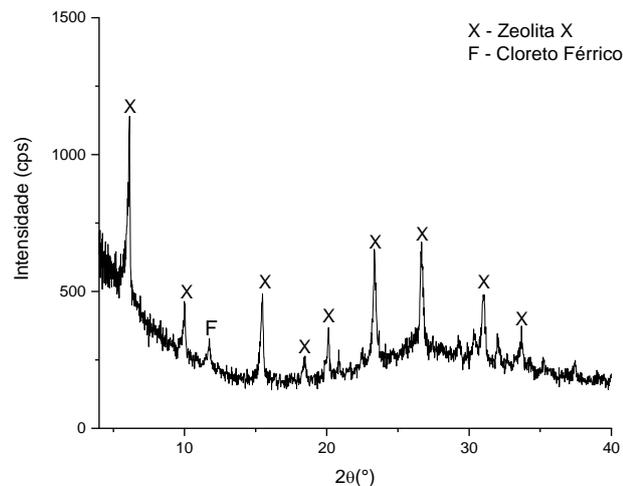


Figura 5.7. Difratograma de Raio-X da zeólita tipo X modificada com Cloreto Férrico

Além disso, percebe-se o aumento do *background* e da presença do halo entre 20 e 30°, o que indica a presença de material amorfo na amostra analisada. Isso ocorreu em parte devido a degradação do material zeolítico já que, em soluções ácidas, como é o caso da solução de FeCl₃ (pH ~2), zeolitas X podem sofrer degradação. Além disso, em função da alta quantidade de átomos de Al na estrutura dessa zeolita (Si/Al 1,0 - 1,5), a mesma é facilmente degradada por desaluminação ácida (JHA; SINGH, 2016b).

Através do difratograma é possível observar também a presença de um pico de Cloreto Férrico, indicando a presença do reagente na zeólita modificada. A análise de Fluorescência de Raios X (Tabela 5.5) indicou que houve um aumento considerável (10,18% em ferro elementar) da presença de ferro no material modificado. Guaya (2015) também relatou valor de incorporação próximo ao alcançado neste trabalho (8,5% em ferro elementar).

Tabela 5.5. Composição química da zeólitas X após contato com a solução de Cloreto férrico.

Óxido	ZXH	ZXH.Fe
	Teor (%)	
SiO ₂	43,19	35,51
Al ₂ O ₃	31,93	23,54
K ₂ O	1,00	0,66
CaO	0,11	0,77
TiO ₂	0,05	0,25
MgO	0,08	0,04
P ₂ O ₅	0,04	0,47
Na ₂ O	23,41	0,87
MnO	0,04	0,35
Fe₂O₃	0,15	11,33
Total	99,85	100

Esses resultados estão em acordo com os de Guaya (2016) que comenta que, quando em condições ácidas, os íons de Na⁺ presente na estrutura do material são trocados pelas espécies catiônicas de Fe as quais permanecem na estrutura do material zeolítico, diminuindo assim, a quantidade de Na presente.

5.2.3. Modificação com cloreto de lantânio

Assim como para as zeólitas modificadas com Cloreto Férrico, é possível observar através do difratograma apresentado na Figura 5.8 que os picos característicos da zeólitas X foram mantidos, porém com intensidade menor. Também há o surgimento de fases de lantânio, sendo essas também identificadas por outros autores (GOSCIANSKA et al., 2018; WANG et al., 2016).

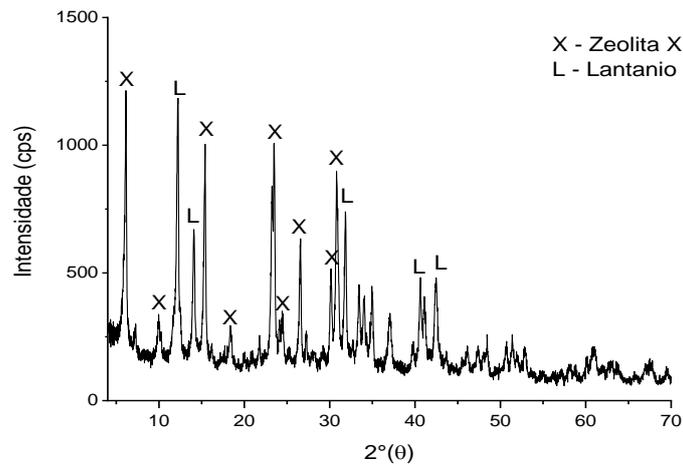


Figura 5.8. Difratograma de Raio-X da zeólita tipo X modificada com Cloreto de Lantânio.

Goscianska (2018) comenta que a diminuição da intensidade dos picos referente ao material zeolítico pode ser decorrente de uma absorção da radiação dos Raios X devido aos cátions pesados de La^{3+} , sendo que este é um elemento difusor mais forte nas radiações que os cátions de Na^+ . Por fim, comenta que ocorre a troca dos íons de Na^+ por íons de La^{3+} reduzindo os picos, mas que não há alteração da cristalinidade da zeólitas, conforme pode ser observado na Figura 5.8.

A Tabela 5.6 apresenta a composição química da zeólita, após seu contato com a solução de LaCl_3 .

Tabela 5.6. Composição química da Zeólita X após contato com solução de cloreto de lantânio.

Óxido	ZXH	ZXH.La
	Teor (%)	
SiO ₂	43,19	29,84
Al ₂ O ₃	31,93	20,14
K ₂ O	1,00	0,10
CaO	0,11	0,34
TiO ₂	0,05	0,74
MgO	0,08	0,24
P ₂ O ₅	0,04	0,04
Na ₂ O	23,41	0,03
MnO	0,04	0,62
Fe ₂ O ₃	0,15	0,34
La₂O₃		23,87
Total	99,85	102,38

Nota-se que houve o aumento da quantidade de Lantânio presente na zeólita (14%, La elementar), valor este similar ao encontrado em literatura (16%). Também há a diminuição significativa da presença de sódio, o que indica que houve a troca desses dois elementos.

Na comparação dos três compostos utilizados na modificação da zeólita ZHX observa-se que, o processo realizado com o Lantânio apresentou maior incorporação deste elemento (14% La). Em relação ao Fe, este foi o elemento que menos incorporou (10% Fe) e foi o que apresentou maior modificação na estrutura da zeólita, comprometendo dessa forma sua aplicação. Já as modificações com Cálcio apresentaram carregamentos similares aos reportadas em literatura (11,2% Ca), sendo este destacado em relação as outras modificações pois foi o elemento que apresentou menor modificação na estrutura original da zeólitas, conforme observado na Figura 5.4, além de ser economicamente mais viável em relação ao Ferro e Lantânio.

5.3. Adsorção de fosfato e potássio nas zeólitas

As capacidades de adsorção dos íons fosfato e potássio para os seis materiais zeolíticos sintetizados, bem como para três zeólitas comerciais, estão apresentadas na Figura 5.9. Nesses testes foram utilizadas solução com concentração de PO₄³⁻ 8,0 gL⁻¹ e de K⁺ 3,2 gL⁻¹ (relação S/L 16,7, 300 rpm, 25°C, pH natural ~6,2).

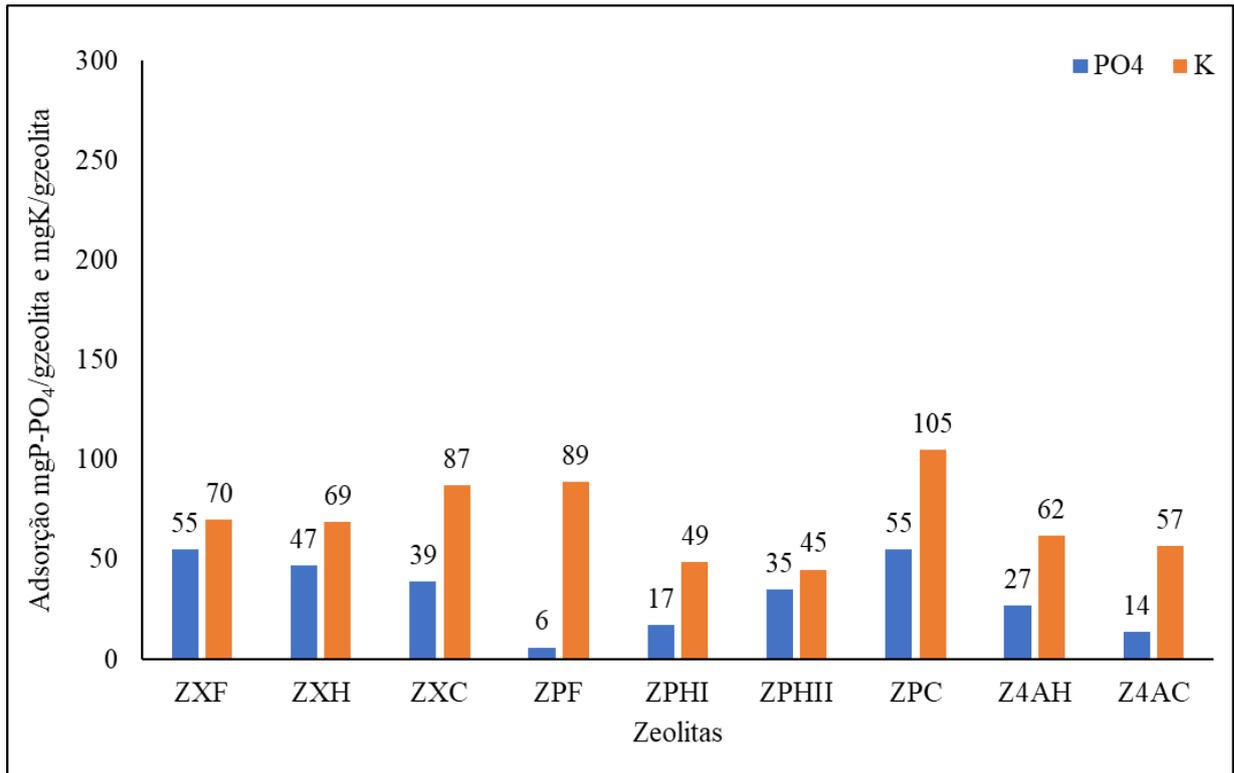


Figura 5.9. Capacidade máxima de adsorção de fosfato e potássio em diferentes tipos de materiais zeolíticos em contato com solução de KH_2PO_4 .

Na Figura 5.10 são apresentadas as capacidades de adsorção para fosfato em diferentes tempos de contato, para uma melhor avaliação dos diferentes comportamentos dos materiais adsorventes estudados.

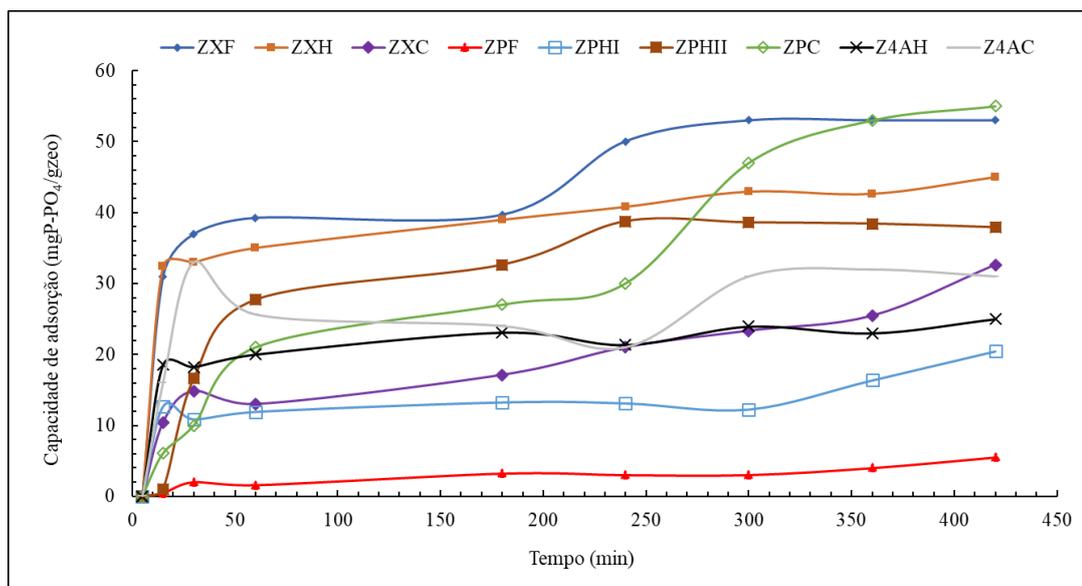


Figura 5.10. Perfil de adsorção das zeólitas em função do tempo de contato com solução K_2HPO_4 (8)

gL-1), pH natural ($6 \pm 6,20$) e temperatura ambiente (± 23 °C).

As zeólitas ZXF e ZXH apresentaram as maiores capacidades de adsorção, 55 e 47 mg P-PO₄/g zeólita, respectivamente, e uma rápida adsorção nos primeiros 15 min de contato (70% da capacidade máxima), seguido de período mais longo (20 a 200 min) até atingir o equilíbrio de adsorção (Figura 5.10). Os adsorventes Z4AH e ZPHII apresentaram comportamento intermediário com capacidades de 27 e 35 mg P-PO₄/g zeólita respectivamente, e maior tempo para atingir o equilíbrio (350 min). Os piores desempenhos foram observados para a zeólita ZPHI (17 mg P-PO₄/g zeólita, tempo de equilíbrio 420 min) e ZPF (5 mg P-PO₄/g zeólita, tempo de equilíbrio 420 min).

Para as amostras comerciais, observou-se que a tipo X (ZXC) e 4A (Z4AC) apresentaram desempenhos de adsorção inferiores (39 e 14 mg P-PO₄/g zeólita, respectivamente) em relação às zeólitas tipo X e 4A sintetizadas neste estudo, enquanto a zeólita do tipo Na-P1 (ZPC) apresentou comportamento superior (55 mg P-PO₄/g zeólita). O aumento do tempo de contato em até 24 h não aumentou significativamente a adsorção do fosfato em nenhum dos adsorventes, exceto para a zeólita ZPC. Esse resultado indica que tempos mais curtos podem ser usados (máximo 5 h) para a determinação da capacidade máxima de adsorção, nessas condições.

Para o potássio observou-se capacidades de adsorção maiores e diferenciadas quando comparadas às capacidades de adsorção de fosfato, entre as zeólitas estudadas (Ver Fig. 5.9). As zeólitas comerciais ZPC, ZXC e Z4AC apresentaram as maiores capacidades de adsorção, 105, 87 e 48 mg K/g, respectivamente, quando comparadas as similares sintetizadas. As maiores diferenças são verificadas nas zeólitas Na-P1 sintetizadas, que apresentam menos da metade da capacidade (45-48 mg K/g) da zeólita comercial. Para as zeólitas tipo X essa correlação não é evidente, e outras propriedades devem influenciar no processo de troca catiônica com o K⁺. Para as zeólitas 4 A (Z4AH) a troca dos íons de K e Na também foi observada, sendo o comportamento semelhante aos das zeólitas tipo Na-P1.

Em relação aos resultados de FRX obtidos a partir do contato das zeólitas, nota-se que antes do processo de troca iônica (mobilização dos íons Na^+ por íons de K^+), há a predominância dos elementos majoritários da estrutura zeolítica, ou seja, Si, Al e Na, que correspondem a uma quantidade superior a 70% da estrutura (Ver tabela 5.1). Após o contato com a solução de KH_2PO_4 (8 gL⁻¹), observa-se que o Na, antes majoritário, passa a ser substituído em grande parte pelo K (Tabela 5.7). As zeólitas sintetizadas que apresentam maior percentual de K após contato foram Z4AH e ZXH (10,12 e 9,42% de K_2O , respectivamente). As zeólitas ZXF, ZPH.I e ZPH.II também apresentaram percentuais de troca, porém, em quantidades inferiores (<8, 15%). As zeólitas comerciais apresentaram percentuais maiores que as sintetizadas, sendo 15,46; 10,25 e 8,09% de K_2O , para as zeólitas Z4AC, ZPC e ZXC, respectivamente.

Tabela 5.7. Composição química das zeólitas após contato com solução contendo PO_4 (8gL⁻¹ e K^+ (3,2 gL⁻¹).

Óxido	ZXH	ZXF	ZXC	ZPF	ZPHI	ZPHII	ZPC	Z4AH	Z4AC
	Teor (%) Óxidos								
SiO₂	28,69	32,02	32,09	37,05	40,62	37,03	32,56	32,21	31,24
Al₂O₃	22,62	22,1	23,34	24,44	27,89	28,11	23,81	25,12	25,68
Fe₂O₃	0,09	1,83	0,04	1,97	2,6	2,65	0,06	0,06	0,07
K₂O	9,43	8,41	8,09	12,54	8,11	7,72	10,26	10,21	15,46
CaO	0,39	1,15	0,25	1,36	1,72	1,68	0,33	0,36	0,27
TiO₂	0,04	0,47	0,03	0,62	0,83	0,91	0,04	0,03	0,03
MgO	0,12	0,15	0,11	0,34	0,48	0,55	0,12	0,14	0,1
P₂O₅	14,33	9,51	5,44	5,41	3,88	7,61	10,13	3,16	3,13
Na₂O	5,4	5,33	6,52	2,54	1,29	1,09	6,74	7,98	3,76
MnO	0,01	0,29	0,02	0,13	0,46	0,53	0,02	0,01	0,01
Total	81,11	81,25	75,92	86,41	87,88	87,9	84,06	79,29	79,74
PF	18,89	18,75	24,08	13,59	12,12	12,1	15,94	20,71	20,26

Os possíveis mecanismos envolvidos na adsorção e suas relações com as características de cada zeólita são complexos (HERMASSI et al., 2016a). As zeólitas podem apresentar sítios básicos, devido aos átomos de oxigênio ligados ao Al, com os quais os ânions fosfatos podem interagir, além de serem retidos pelos cátions *extra-framework* (Ca, Na) e ainda sofrer interações com o Fe (JHA; SINGH, 2016a).

Já os mecanismos que envolvem a absorção do potássio são decorrentes principalmente da capacidade de troca catiônica dos materiais zeolíticos (FLORES et al., 2017). Em sua estrutura, formada por canais e cavidades, as zeólitas possuem cátions de compensação e moléculas de água que são responsáveis pela troca iônica,

permitindo o movimento de cátions a fim de manter sua neutralidade (MELO; RIELLA, 2010). O principal contra-íon presente nas zeólitas estudadas é o Na^+ , e sua troca pelo K^+ depende da sua concentração em solução e da afinidade com cada tipo de zeólitas (LIU; MA; GAO, 2019).

Na Figura 5.11 é apresentado o RMN referente a análise do material zeolítico ZXH após ser submetido ao contato com a solução de KH_2PO_4 (8 gL^{-1}) em pH natural ($\sim 6,2$). A escolha deste tipo de zeólita foi devido aos melhores resultados de adsorção dos nutrientes por este material, conforme apresentado anteriormente. O espectro de RMN ^{31}P da zeólita, exibiu um pico de referência no ambiente químico $-12,26 \text{ ppm}$. Sugere-se a partir disso, a formação de complexos de fosfatos monodentados e bidentados, uma vez que, a presença deste sinal ocorreu entre -21 e 0 ppm . Já a largura do pico é característica de complexos de fosfato de superfície de esfera interna, ligadas a compostos presentes na zeólita, como Al e Fe, o que indica que não há interposição de moléculas de água entre as moléculas adsorvidas (VILAR, CESAR CRISPIM; COSTA, ANTONIO CARLOS SARAIVA; HOEPERS, ALLAN; JUNIOR, 2010; ZHAN et al., 2017). Lopes (2017) comenta que em regiões próximas à -50 ppm ocorre a ligação de espécies de fosfatos com silício, uma vez que este está presente na estrutura do material. A autora ainda comenta que em regiões positivas em torno de 20 ppm , há a presença de grupos ortofosfatos (PO_4). Assim, com o resultado alcançado por esta técnica foi possível confirmar a adsorção do P por meio de diferentes grupamentos na estrutura do material zeolítico estudado no presente trabalho.

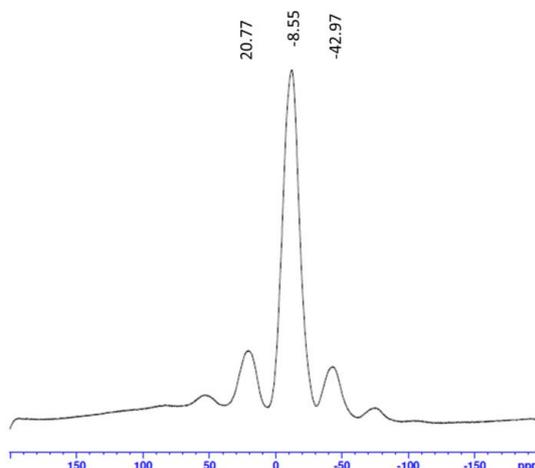


Figura 5.11. Espectros de RMN de ^{31}P da zeólita após contato de 24 horas com solução de $8 \text{ gL}^{-1} \text{PO}_4$.

5.3.1. Adsorção de fosfato e potássio nas zeólitas modificadas

Os testes de adsorção realizados em todas as zeólitas possibilitaram a escolha da zeólita do tipo X, produzida a partir do processo hidrotérmico, como a de melhor desempenho, para ser realizado os testes de modificações.

A Figura 5.12 apresenta o resultado da capacidade de adsorção de fosfato pelas zeólitas modificadas e da zeólita original sem modificação (ZXH). Conforme pode ser observado, a zeólita com modificação de cálcio (ZXH.Ca) apresentou aumento significativo (~ 5 vezes) com a máxima capacidade de adsorção de P-PO₄ em 625 mgP-PO₄/g zeólitas, quando comparada à ZXH sem modificação (149 mgP-PO₄/g zeólita) (40 gL⁻¹ PO₄). As zeólitas modificadas com Fe e La (ZXH.Fe e ZXH.La) apresentaram adsorção menores, porém significativas (550 e 602 mgP-PO₄/g zeólita, respectivamente).

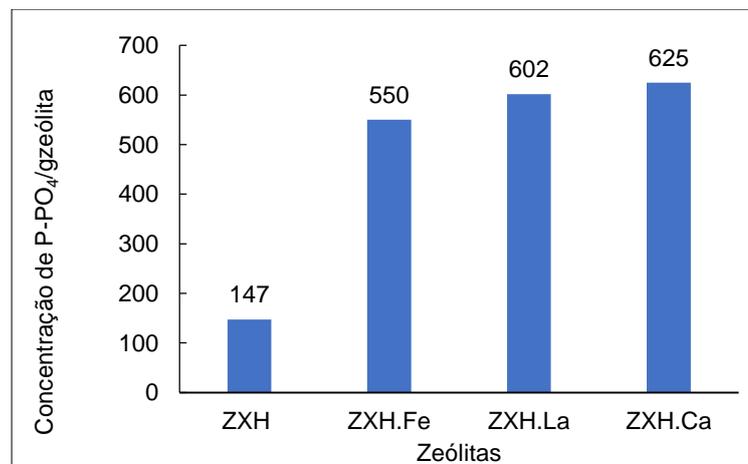


Figura 5.12. Capacidade Adsorção de P-PO₄ por zeólitas tipo X não modificada e modificadas com sais de Fe, Ca e La (40 gPO₄/L).

Avaliando as capacidades de adsorção, associado com a estrutura do material zeolítico formado e o custo dos reagentes utilizados, optou-se pela continuidade dos testes com zeólitas modificadas com cálcio (ZXH.Ca).

A caracterização por meio da análise de DRX após o contato desta zeólita com a solução de KH₂PO₄ (Figura 5.13), permitiu observar a formação da fase Brushita (CaHPO₄·2H₂O), a qual é decorrente da formação desse mineral com os íons de

fosfato, por intermédio do Ca que ocupa os sítios de troca iônica do material zeolítico (HERMASSI et al., 2016a).

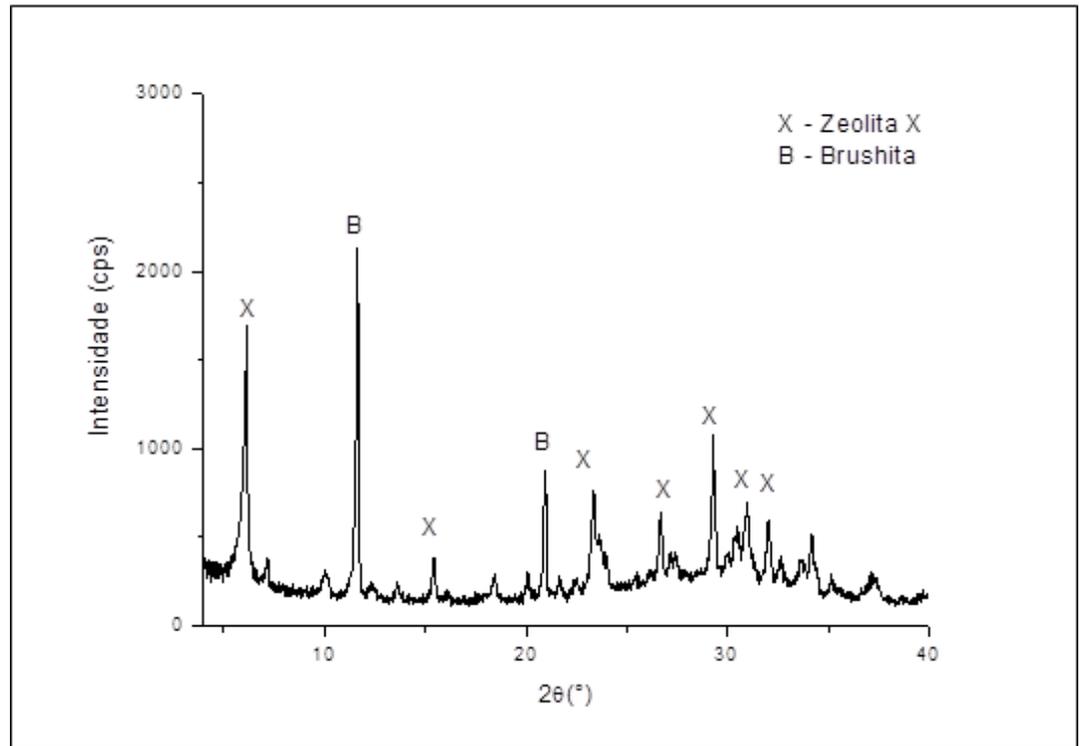


Figura 5.13. Caracterização mineralógica (DRX) da zeólita ZXH.Ca após contato com solução de 8g PO₄/L.

Como esperado, houve grande modificação na composição química do material (Tabela 5.8) com maior presença de Ca (13,39% CaO) comparado ao Na (2,94% Na₂O), em relação à zeólita sem modificação. A quantidade de P₂O₅ também é significativamente maior (24,03%) que o observado na zeólita não modificada (0,166% P₂O₅), confirmando a maior incorporação de P na estrutura. Um grande aumento também foi verificado na concentração de K (7,85 % K₂O) na zeólita modificada após contato com a solução K₂HPO₄ (8g/L-1). Esses resultados sugerem que o Ca⁺ pode ser eventualmente deslocado pelo K⁺, quando estiver ocupando sítios de troca.

Tabela 5.8. Composição química da zeólitas ZXH.Ca antes e após contato com solução contendo PO_4 (8gL^{-1}) e K^+ ($3,2\text{gL}^{-1}$).

Óxido	ZXH.Ca	
	Antes	Após
SiO_2	35,19	27,13
Al_2O_3	25,58	21,06
Fe_2O_3	0,28	0,06
K_2O	0,28	7,85
CaO	13,39	8,51
TiO_2	0,03	0,03
MgO	0,08	0,03
P_2O_5	0,16	24,03
Na_2O	2,94	0,9
MnO	0,01	0
Total	81,5	89,6
PF	18,5	10,4

5.3.2. Influência do pH da solução de adsorção

A influência do pH na adsorção de fosfato e potássio foi estudada para as zeólitas sintetizadas que apresentaram o melhor desempenho nos testes preliminares (ZXF, ZXH, ZPHI e ZXH.Ca). Esses testes foram realizados nas mesmas condições dos testes de adsorção, com o pH sendo variado de 3,0 a 9,0 e mantido ao longo de todo o tempo de contato (5 h) com solução contendo PO_4^{3-} (8gL^{-1}) e K^+ ($3,2\text{gL}^{-1}$). Os resultados obtidos para a adsorção de fosfato estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Capacidade de adsorção após contato com solução contendo PO_4^- (8gL^{-1}) e K^+ ($3,2\text{gL}^{-1}$) em diferentes pHs.

pH	ZXF	ZXH	ZPHI	ZXH.Ca	ZXF	ZXH	ZPHI	ZXH.Ca
	mg-P- PO_4 /gzeólita				mg-K/gzeólita			
9	20	12	7	120	n.m	n.m	n.m	n.m
8	18	25	19	167	n.m	n.m	n.m	n.m
7	29	47	20	196	n.m	n.m	n.m	n.m
6	55	48	19	224	86	69	49	60
5	86	114	47	288	130	114	54	63
4	65	104	63	270	55	51	36	58
3	n.m	n.m	61	n.m	n.m	n.m	23	n.m

n.m. – não medido

Nota-se que em meio ácido houve um aumento considerável na capacidade de adsorção do fosfato, atingindo valores máximos em pH 5 para as zeólitas sem modificação do tipo X (86 e 115 mg P-PO₄/gzeólita) e com modificação (288 mg P-PO₄/gzeólita), e em pH 4 para a zeólita Na-P1 (63 mg P-PO₄/gzeólita). Para os quatro materiais, em pHs básicos, houve uma diminuição na capacidade de adsorção, sendo em pH 9 a faixa com pior desempenho, com capacidade de 20, 12, 7 e 120 mg P-PO₄/gzeólita para ZXF, ZXH, ZPHI e ZXH.Ca, respectivamente.

Em meio ácido, um comportamento similar foi observado na adsorção de potássio (Tabela 5.8), sendo as maiores capacidades de adsorção em pH 5 para os quatro tipos de zeólitas ZXH (114 mg K/g) e ZXF (130 mg K/g), ZPHI (54 mg K/g) e ZXH.Ca (63 mgK/g). O comportamento do K em meio básico não foi estudado uma vez que para fosfato a adsorção diminuiu consideravelmente.

Quanto a composição química, os materiais apresentaram variações de elementos majoritários (Si, Al, Na) da estrutura, com perdas significativas (>10%) decorrentes do ataque ácido, sendo estes formadores fundamentais do material zeolítico durante o processo de síntese. Assim, o aumento da capacidade em pHs mais ácidos pode estar associado com a dispersão de elementos como Al, Fe e Ca na solução nas formas de Al₂O₃, Fe₃O₄ e CaO, uma vez que estes não estarão mais na estrutura do material zeolítico e podem ter um papel destacado no processo de imobilização do fosfato (WANG et al., 2016; XIE et al., 2014) .

Devido a variação na capacidade de adsorção de acordo com o pH, após os testes de contato, foi realizada a análise de DRX do material zeolítico (Figura 5.14). Em pHs baixos, houve a degradação do material zeolítico ZXF e ZXH, indicando que, sob essas condições, a estrutura do material está comprometida. A zeólita do tipo Na-P1 (ZPHI) foi a que manteve melhor sua estrutura, apesar de ter diminuído consideravelmente a intensidade dos picos característicos para este tipo de material. Cabe destacar que as maiores capacidades de adsorção de fosfato e potássio ocorreram em pH 5 (ZXF e ZXH) e pH 4 (ZPHI), onde as estruturas zeólitas já apresentam degradação com provável liberação de espécies de alumínio.

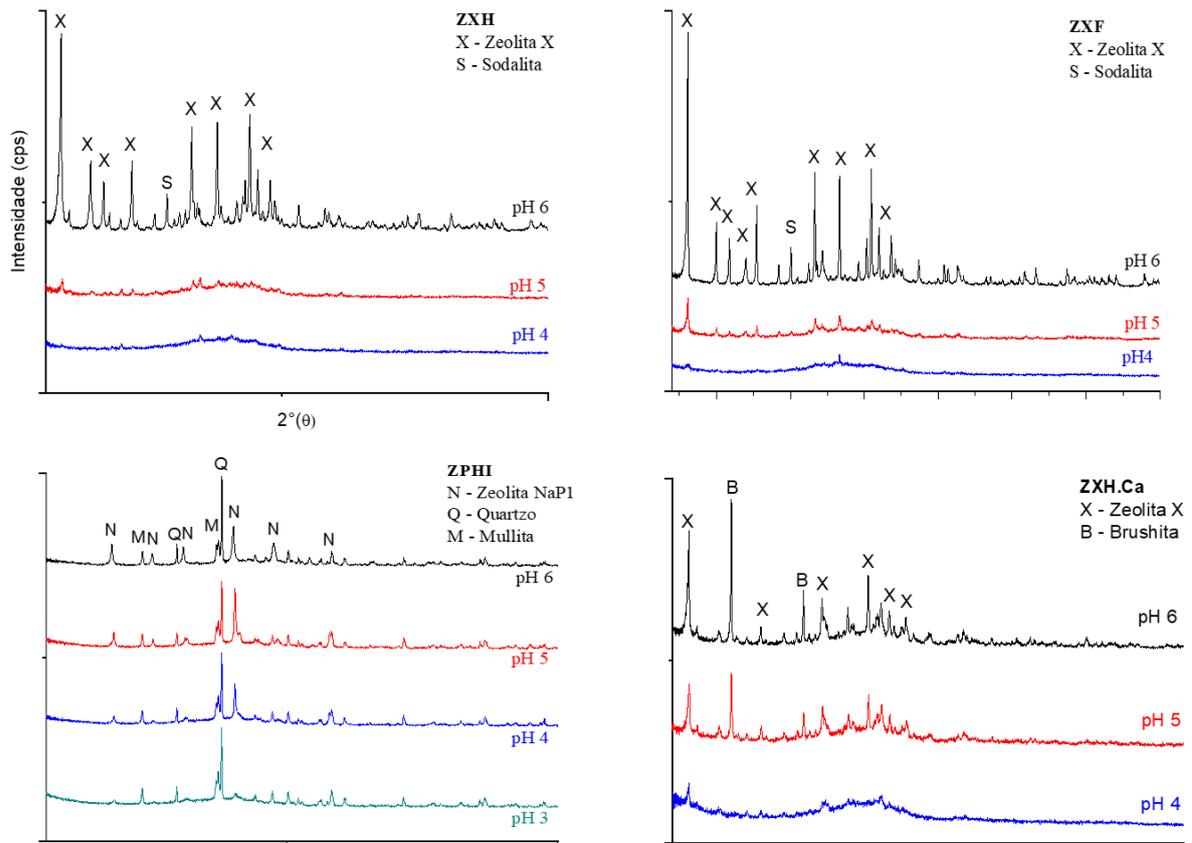


Figura 5.14. Caracterização mineralógica das zeólitas ZXH, ZXF, ZPHI e ZXH.Ca após contato com soluções de 8 gL⁻¹ de P-PO₄ em diferentes pHs.

As estruturas zeolíticas podem apresentar um papel importante na adsorção, especialmente do fosfato. Por outro lado, o incremento adicional na acidez da solução (pH 3) de contato reduz a quantidade de fosfato e potássio retidos no adsorvente, indicando que o mecanismo de adsorção é complexo. Apesar dos valores mais altos de fósforo e potássio terem ocorrido em condições mais ácidas, mesmo com a estrutura comprometida, salienta-se a importância de se manter a estrutura zeolítica com o intuito de se obter um processo de dessorção mais lento, o que pode ser benéfico para o uso dos materiais como fertilizantes.

Na Figura 5.15 são apresentados os dados da simulação da especiação do fosfato e do potássio em uma solução aquosa de K₂HPO₄ (8 gL⁻¹) em função do pH utilizando o software Minteq. De acordo com a variação do pH (Figura 5.15a), há uma variação nas espécies de fosfato presentes, sendo que em pHs baixos (2) predomina o H₃PO₄, que é fracamente ligado, já que esta é uma região com baixa força

eletrostática, que prejudica a ligação do fosfato à superfície dos materiais zeolíticos. Já em pHs entre 3 e 6, a espécie predominante é o H_2PO_4^- e uma vez que a superfície do adsorvente fica positivamente carregada por protonação, há uma maior interação entre o material zeolítico com essa espécie, aumentando desta forma a capacidade de adsorção (GOSCIANSKA et al., 2018a). Em condições alcalinas, $\text{pH} > 7$ os efeitos da interação eletrostática e da troca iônica enfraquecem, já que ocorre a desprotonação na superfície do adsorvente, diminuindo dessa forma, sua interação com a espécie fosfatada predominante em meio alcalino (HPO_4^{2-})

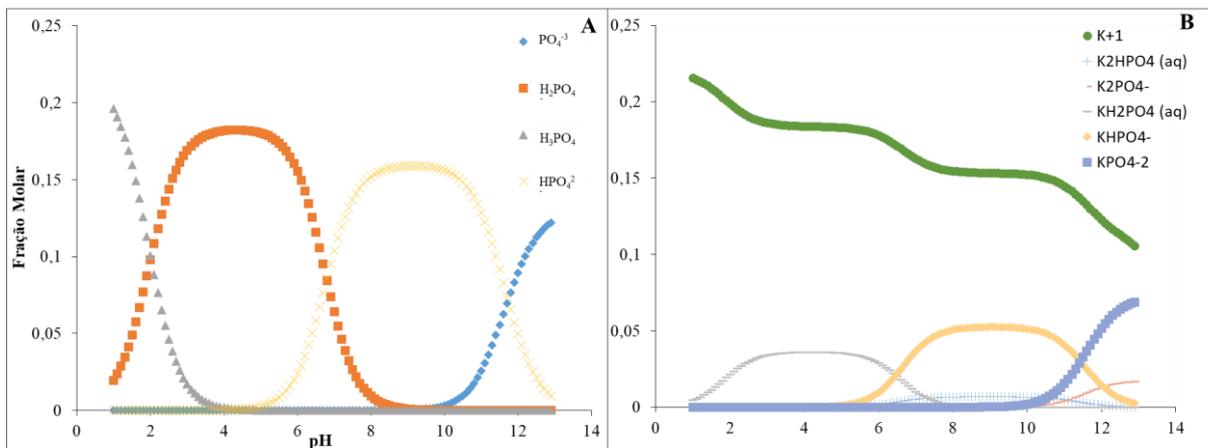


Figura 5.15. Especificação química em solução aquosa de KH_2PO_4 em função do pH obtidas pelo aplicativo Minteq: A) espécies de fosfato e B) espécies de potássio e fosfato.

Na Figura 5.15b é apresentado a mudança das espécies adsorvidas a partir do sal utilizado nas análises (KH_2PO_4) de acordo com variação do pH considerando a presença do íon K^+ . Verifica-se que a presença do potássio modifica os equilíbrios das espécies fosfatadas, ocorrendo a formação de KH_2PO_4 em pH entre 2 a 6 e KHPO_4^- em $\text{pH} > 6$, com a consequente diminuição de K^+ livre em solução com o aumento de pH. Observa-se que, em meios ácidos, prevalece as espécies dos íons de K^+ e de KH_2PO_4 . Já em ambientes mais básicos a ocorrência maior é das espécies KHPO_4^- e KH_2PO_4 . Na região em que a condição para a adsorção ocorre de forma natural (pH 6), as espécies que prevalecem são o K^+ e KH_2PO_4 . Espécies como K_2PO_4^- e KPO_4^{2-} são formadas, porém em baixas concentrações e não sofrem variação em diferentes meios. Esses resultados explicam em parte o comportamento verificado nos processos de adsorção de P e K nos diferentes pHs estudados. Cabe destacar que a presença de espécies de Al, Fe e Ca, solubilizadas durante a degradação das

estruturas zeólitas em pHs ácidos, não foi considerada nesses resultados uma vez que a estrutura dessas espécies não é conhecida.

5.3.3. Isotermas de adsorção

Os resultados obtidos nos testes de adsorção com diferentes concentrações iniciais de fosfato (1 a 20 g PO₄/L) pelas zeólitas ZXH, ZXF, ZPH.I e pela zeólita modificada ZXC.Ca, foram aplicados nos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir descreve um processo de adsorção que leva a formação de uma camada monomolecular na superfície do adsorvente, sendo que o principal mecanismo de adsorção ocorre na superfície da zeólita. Já o modelo de Freundlich é utilizado para descrever processos de adsorção em sistemas heterogêneos. Os resultados obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Parâmetros isotérmicos de sorção de fosfato em diferentes materiais zeolíticos.

Zeolite	Langmuir			Freudlich		
	q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _f ((mg g ⁻¹)/mg L ⁻¹) ^{1/n}	1/n	R ²
ZXH	190	0,002	0,9538	0,002	0,8804	0,9807
ZXF	159	0,001	0,9179	0,014	0,8840	0,9817
ZPHI	74	0,001	0,9885	0,005	0,9487	0,9917
ZXH.Ca	625	0,008	0,9707	0,944	1,6379	0,9766

q_m – máxima capacidade de adsorção;
K_L – Constante de equilíbrio de Langmuir;
K_f – Constante de equilíbrio de Freundlich.

No modelo de Langmuir o coeficiente de correlação R² apresentou faixas que variaram de 0,9179 a 0,9885, sendo esses menores que os coeficientes obtidos pelo modelo de Freundlich (0,97766 a 0,9917). O maior valor de K_L (0,008 L / mg) foi obtido para a amostra ZXC.Ca, o que significa que este material exibe a maior seletividade em relação ao fosfato, o qual pode ser comprovado com o valor máximo de adsorção para essa zeólita (625 mgP-PO₄/g).

Os comportamentos das zeólitas estudadas foram melhores descritos pela isoterma de Freundlich, uma vez que o R^2 para os quatro adsorventes foi maior que 0,97. Cabe destacar a constante $1/n$ que indica o fator de heterogeneidade está relacionada à afinidade do adsorvente ao adsorvato. Quanto mais próximo de zero, maior a afinidade, o que sugere que as condições de adsorção superficiais foram favoráveis, e que além da adsorção química, a adsorção também ocorre de forma física (GOSCIANSKA et al., 2018). Outros estudos também indicaram o modelo de Freundlich como mais adequado para descrever a adsorção de fosfato em zeólitas sem modificações (HERMASSI et al., 2016a; PENGTHAMKEERATI; SATAPANAJARU; CHULARUENGOAKSORN, 2008).

Além disso, em baixas concentrações (30 a 100 mg P-PO₄/L), a capacidade de adsorção de fosfato nas zeólitas aumentou significativamente com o aumento na concentração de equilíbrio, indicando alta afinidade dos sítios de ligação com íons fosfato. Já em concentrações maiores, as capacidades de adsorção são menos intensas, o que é resultado da maior ocupação dos sítios ativos. Onyango et al. (2007), comenta que este tipo de comportamento é interessante, uma vez que uma alta adsorção em baixa concentração de equilíbrio permitirá o tratamento de um grande volume de água/efluente antes da substituição ou regeneração dos adsorventes.

É importante destacar que com os testes de isotermas, foi possível avaliar a capacidade máxima de adsorção de P-PO₄ para as zeólitas sem modificação ZXH, ZXF e ZPHI, que foram de 190, 159 e 74 mgP-PO₄/g zeólita, respectivamente. Esses resultados quando comparados com os reportados em literatura utilizando zeólitas sem modificação (Tabela 5.11), são promissores, potencializando ainda mais a aplicação das zeólitas utilizadas neste trabalho. Comparando o resultado de modificação (ZXC.Ca) com outros apresentados em literatura também com zeólitas modificadas, foi possível constatar que o resultado obtido neste trabalho (625 mgP-PO₄/g) foi no mínimo 3 vezes acima que o reportado para zeólitas Na-P1 e natural (GOSCIANSKA et al., 2018b; HERMASSI et al., 2016a; WU et al., 2008; XIE et al., 2014b; ZHANG et al., 2012). Esses resultados indicam o melhor desempenho das zeólitas tipo X quando comparados as demais zeólitas estudadas.

Tabela 5.11. Comparação das capacidades máximas de adsorção obtidas neste estudo com dados de literatura.

Tipo de zeólita	Método	Código	Modificação	Capacidade máxima de adsorção mgP-PO ₄ /g		Concentração da solução mg PO ₄ /L	Referencias
				Zeólitas não modificadas	Zeólitas modificadas		
X	Hidrotérmico	ZXH	Cálcio	190	625	20000	Este trabalho
X	Fusão	ZXF	Cálcio	159	n.m	"	Este trabalho
NaP1	"	ZPH	Cálcio	74	n.m	"	Este trabalho
NaP1	"	NaP1-Fa	Cálcio	57	203	16000	Hermassi (2016)
NaP1	"	Na-P1	Lantânio	11,4	58,2	200	Goscianski (2018)
NaP1	"	ZFA	Lantânio	6,1	71,9	1530	Xie (2014)
NaP1	"	ZHZ	Zirconia	n.m	7,4	500	Fan (2017)
Natural Zeólite	"	Zeol N	Ferro	0,6	3,4	6130	Guaya (2015)

*n.m não informado

Além disso, foi possível avaliar as capacidades máximas de adsorção de K, determinadas por FRX, as quais atingiram valores de 14, 21, 19 e 14% de K₂O para as zeólitas ZXH.Ca, ZXH, ZXF e ZPHI, respectivamente. Na literatura não é apresentado resultado referente ao método de adsorção avaliado neste trabalho, sendo recorrente apenas, sínteses de zeólitas potássicas em que há a substituição do hidróxido de sódio, utilizado na síntese, por hidróxido de potássio (FLORES et al., 2017; LI et al., 2014). Nesses trabalhos, os valores máximos de concentração de K₂O foram de 16,9% e 14,4%, o que potencializa o uso do método descrito deste trabalho, uma vez que as concentrações alcançadas foram similares ou até maiores.

5.3.4. Cinética de adsorção

As curvas obtidas pelos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem referentes a zeólita ZXH estão apresentadas na Figura 5.16a e 5.16b. Verificou-se que o modelo de pseudo segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, sendo que o valor de R² e dos coeficientes correspondentes ao modelo, estão apresentados junto a figura. Resultados similares foram obtidos para as demais zeólitas avaliadas. Esses dados estão de acordo com os reportados na literatura como por exemplo o trabalho de He et al. (HE et al., 2016), que verificaram comportamento similar para zeólitas sódicas (Na-P1) modificadas com Lantânio.

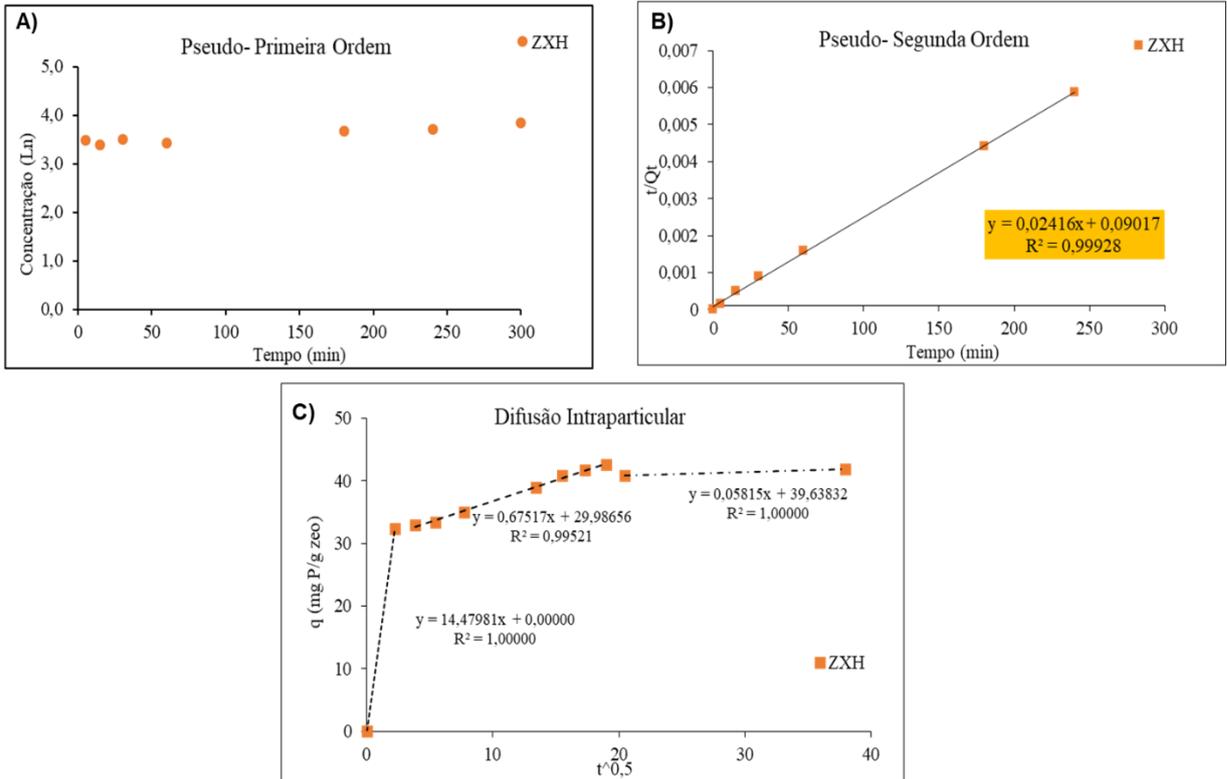


Figura 5.16. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo interparticular para adsorção de fosfato na zeólita ZXH (16 s/l , pH 6, T ambiente, Conc. 8 gL-1PO₄).

Diferentes mecanismos cinéticos podem ocorrer durante o processo de adsorção, sendo que vários modelos podem ser utilizados para fornecer o entendimento do processo que envolve o transporte do adsorvato presente em uma solução líquida para uma superfície sólida. Um dos modelos que explica esse mecanismo é o de difusão intraparticular (CHMIELEWSKÁ; HODOSSYOVÁ; BUJDOŠ, 2013). Os resultados referentes a este modelo estão apresentados na Tabela 5.12 e a representação gráfica dos resultados obtidos para a zeólita ZXH na Figura 5.16c.

Tabela 5.12. Sumário dos resultados da aplicação do modelo cinético intraparticular.

Amostras	Regime de Difusão de Filmes		Regime de Difusão de Poros	
	Kd,f (mg-P/g zeolita-h ^{0.5})	R ²	Kd,p (mg-P/g zeolita-h ^{0.5})	R ²
ZXH	14,48	1,0000	0,676	0,9952
ZXF	9,80	0,9229	1,347	0,9601
ZPHI	2,88	0,9266	0,550	0,9194
ZXH.Ca	34,02	0,9825	5,018	0,9325

Um comportamento de três estágios é consistentemente observado sendo que a quantidade de P capturado, conforme mencionado anteriormente, tem um rápido aumento nos primeiros 15 min, e então a taxa de sorção diminui drasticamente. Para todos os sorventes, os coeficientes calculados para a difusão do poro (kd, p) são até 20 vezes menores que os da difusão do filme (kd, f), indicando que a difusão através dos microporos dentro dos zeólitas é o processo limitante.

A multilinearidade presente no modelo de difusão intraparticular é caracterizada por três principais etapas de linearização. A primeira, difusão do filme, é atribuída a camada de superfície sólida do material zeolítico, onde a taxa de velocidade cinética de adsorção é rápida, já que a interação entre o adsorvato e o adsorvente é direta. A segunda é caracterizada pela difusão de intrapartículas, que ocorre de forma lenta já que a superfície externa (primeira etapa) do adsorvente atingiu a saturação, fazendo com que o fosfato adsorvido ao sólido ocupe os poros internos do material, aumentando a resistência à difusão intraparticular. Dessa forma, inicia-se uma terceira fase, identificada como fase de equilíbrio final, onde a velocidade da difusão reduz em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios ativos de adsorção disponíveis (HE et al., 2016; MANTO et al., 2017; ONYANGO et al., 2007).

Esse comportamento pode ser também avaliado pela Figura 5.17 onde são apresentadas as razões entre a capacidade máxima de adsorção e às obtidas em 5, 15 e 60 min de contato. Observa-se que as amostras ZXH, ZXF e ZPHI atingem 50% de sua capacidade total de adsorção em até 5 minutos, com razões próximas à 80% nos primeiros 60 minutos, seguido por um processo mais lento até atingir seu equilíbrio

em 300 minutos de contato. As mesmas condições são observadas com a zeólita modificada (ZXC.Ca), uma vez que sua capacidade máxima é atingida em até 60 minutos de contato.

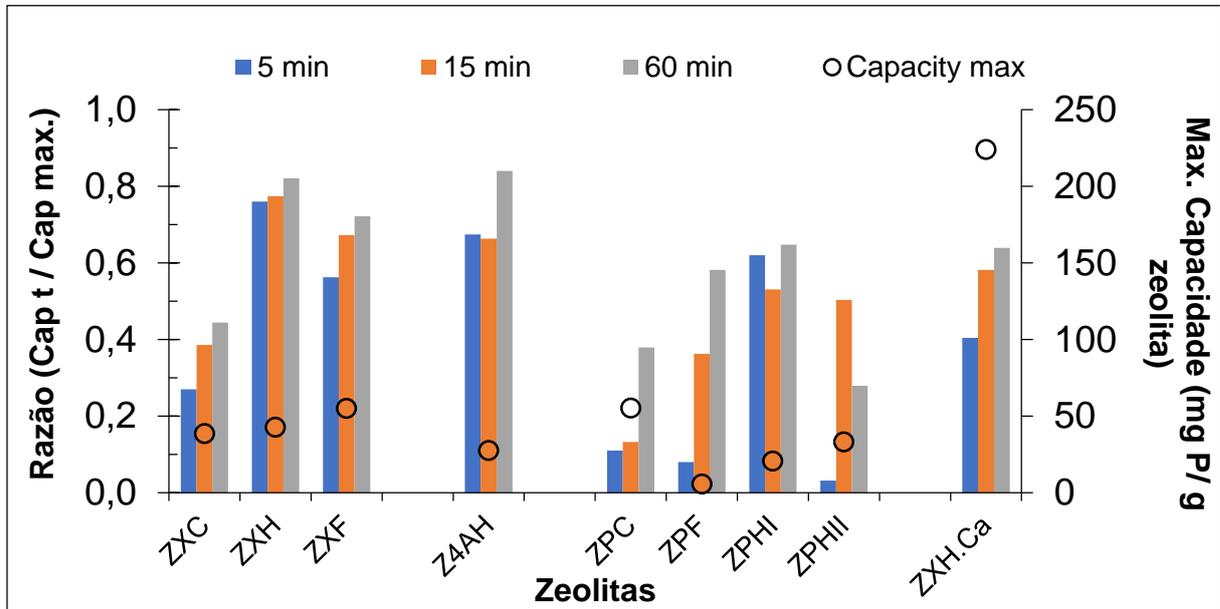


Figura 5.17. Perfil da capacidade de adsorção de P-PO₄ das zeólitas em função do tempo de contato (Razão S/L 16) com solução K₂HPO₄ (8 gL⁻¹), pH natural (6 ± 0,20) e temperatura ambiente (23°C).

De acordo com He (2016), a rápida adsorção causada no primeiro estágio (em até 60 minutos) é causada provavelmente pelos sítios ativos disponíveis na superfície do material, tornando-se menos eficiente com a ocupação gradual destes, durante o processo de adsorção. Além disso, Onyango (2007) comenta que a afinidade do fosfato pelos sítios ativos é forte, de modo que o processo de transferência de massa dentro das partículas é um fator limitante na taxa de velocidade do processo de adsorção.

5.3.5. Dessorção

Para os testes de dessorção, foi utilizada uma solução tampão de Na₂CO₃/NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹, pH 10) já que os íons fosfato são deslocados pelos íons bicarbonatos, favorecendo a liberação do adsorvente (HERMASSI et al., 2016a). A Figura 5.18 apresenta os percentuais de dessorção de fosfato e potássio obtidos para cada tipo de material zeolítico.

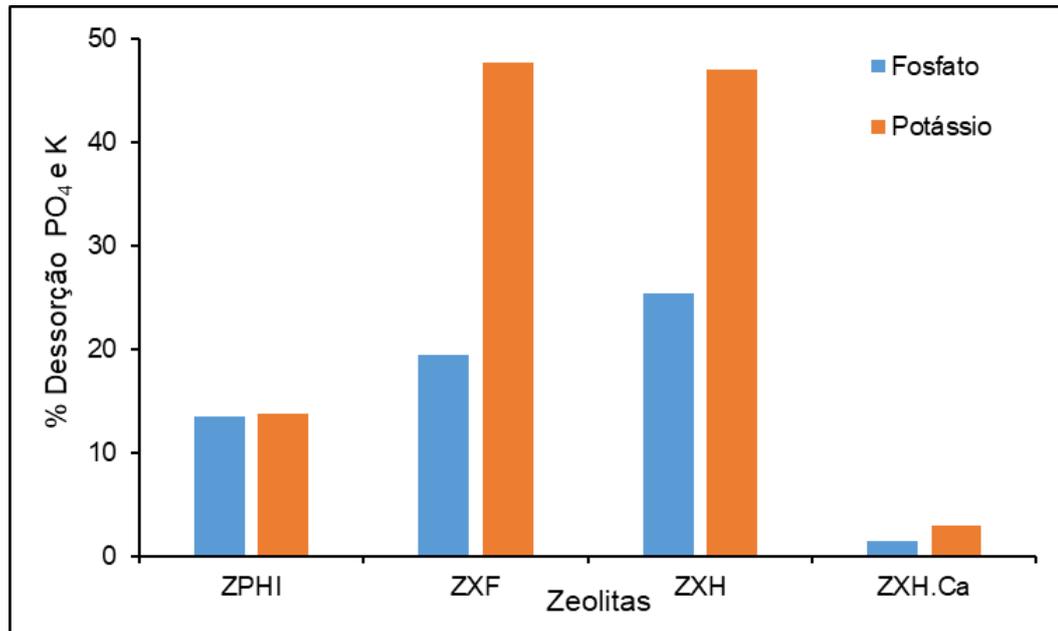


Figura 5.18. Capacidade de dessorção de Fosfato e Potássio em diferentes tipos de zeólitas.

Apesar de serem materiais diferentes, nas primeiras 24 horas de teste, a faixa de dessorção de fosfato entre as zeólitas do tipo X e Na-P1 foi similar, variando de 13 a 25% indicando que o uso destes tipos de materiais permite a liberação dos nutrientes adsorvidos. Realizando o monitoramento da zeólita ZXH em até 120 horas, foi possível confirmar que a liberação continua ocorrendo, já que a liberação total neste tempo não chegou a 50% da capacidade inicial.

Já o mecanismo de dessorção do potássio está associado a influência da solução tampão através do mecanismo de troca entre o Na e o K, conforme mencionado no item (5.3). A Tabela 5.13 apresenta a variação da composição química das zeólitas carregadas e dessorvidas, indicando que houve a incorporação do sódio no material zeolítico ao mesmo tempo em que houve a liberação do potássio. Quando comparado às liberações de fosfato, os percentuais de liberação do potássio foram maiores (14 a 50%), tendo sido submetido as mesmas condições de teste. Assim como para o fosfato, também foi realizado a análise da liberação do potássio em até 120 horas para a zeólita ZXH, verificando-se um aumento gradativo na liberação de potássio nas primeiras 24 horas (44%) atingindo 80% em 120 horas.

A dessorção dos nutrientes da zeólita modificada foi de menor intensidade, com liberação inferior à 10% do material inicial. Isto provavelmente está associado a efeitos dos íons de carbonato presentes da solução tampão com os íons de cálcio da zeólita modificada, ocorrendo a formação de calcita, a qual pode precipitar.

A título de comparação, testes encontrados em literatura com as mesmas características experimentais testadas neste trabalho, apresentaram valores de dessorção de fosfato que variaram de 30 a 70% (HERMASSI et al., 2016). Isto indica que, a dessorção deste nutriente está ocorrendo de forma lenta, o que potencializa ainda mais sua aplicação.

Tabela 5.13. Composição química das zeólitas carregadas e dessorvidas em testes de 24 horas com solução tampão de carbonato e bicarbonato de sódio.

Óxido	ZXH	ZXF	ZPHI	ZXH.Ca	ZXH	ZXF	ZPHI	ZXH.Ca
	Teor (% Óxido)							
	Carregadas				Dessorvidas			
SiO ₂	35,37	39,41	46,22	37,94	34,37	44,75	49,60	32,11
Al ₂ O ₃	27,89	27,20	31,74	29,45	26,00	30,04	32,93	29,25
Fe ₂ O ₃	0,11	2,25	2,95	0,223	0,11	2,90	3,31	0,08
K ₂ O	11,62	10,35	9,23	10,97	6,48	5,98	2,68	8,05
CaO	0,48	1,41	1,95	11,90	0,39	1,55	1,72	12,63
TiO ₂	0,05	0,58	0,95	0,05	0,05	0,76	1,04	0,04
MgO	0,14	0,18	0,54	0,04	0,18	0,21	0,57	0,03
P ₂ O ₅	17,67	11,70	4,42	24,61	15,38	11,54	1,80	23,03
Na ₂ O	6,65	6,57	1,47	1,27	21,48	16,00	8,62	3,48
MnO	0,02	0,35	0,52	0,00	0,01	0,46	0,63	0,00

É importante destacar também que a composição química antes e após as análises de dessorção, com exceção das trocas dos íons de K e Na, manteve-se semelhante para todos os tipos de materiais zeolíticos, sugerindo que a estruturas das zeólitas foram mantidas o que corrobora com o uso destes materiais como fertilizante.

5.3.6. Adsorção de nutrientes presentes em efluente

As composições aniônicas e catiônicas do efluente analisado estão apresentados na Tabela 5.14. Por se tratar de um efluente que contém os nutrientes de interesse (44,4 mg K⁺/L e 111,4 mg PO₄³⁻ /L), foram realizados testes de adsorção com a zeólita ZXH e ZXH.Ca com o intuito de verificar o comportamento deste material em amostras reais, a partir das mesmas condições testadas em solução sintética (Relação S/L 16, 24 horas, pH natural, 23°C, 300 rpm).

Tabela 5.14. Parâmetros de caracterização do efluente estudado antes e após contato com a zeólita modificada ZXH.Ca.

Parâmetro	Efluente					Limite emissão	
	Antes	Após contato		Remoção (%)			
		ZXH	ZXC.Ca	ZXH	ZXC.Ca		
pH	7,3	9,14	9,47			6,0 - 9,0*	
Condutividade	μs/cm	381	376	391			
Na ⁺	mg L ⁻¹	5,4	<LD	<LD	100	100	
NH ₄ ⁺		11,8	<LD	12	100	0	20
K ⁺		44,4	10,3	1,3	34	98	
Mg ⁺²		0,6	<LD	0,6	100	0	
Ca ⁺²		3,6	3,7	8	0	0	
F ⁻		1,5	1,49	1,4	0	7	10*
Cl ⁻		126,7	71	396	45	0	
SO ₄ ²⁻		12,9	<LD	13,5	100	0	
NO ₃ ⁻		1,6	<LD	1,5	100	94	
PO ₄ ³⁻		111,4	60,74	6,1	45	95	12,3**

Condições de teste: 24 horas, S/L 16, pH natural (6 ±6,20), 200 rpm, 23°C.

*Limite de lançamento de efluente- Resolução CONAMA n° 430/2011.

** Limite de lançamento de efluente- Resolução CONSEMA n° 355/2017.

Uma significativa remoção foi observada para os nutrientes K (97%) e PO₄ (95%) após o contato com a zeólita ZXH.Ca. Outros estudos indicados na literatura utilizando zeólitas para este fim, mostraram remoções de 50% (DIONISIOU; MATSI; MISOPOLINOS, 2013) Dionisiou et al. 2013) e 90% do PO₄ (YANG et al., 2014). Em tecnologias como os nanotubos de grafeno, as remoções foram de 86% (KIM et al., 2018), 85% (TRAN et al., 2015) e 80% (Zou 2016), o que mostra o excelente desempenho das zeólitas testadas neste trabalho. Além disso, é fundamental observar que após o tratamento, a concentração de fósforo remanescente no efluente está abaixo do limite de emissão. Quanto ao potássio, não foram encontrados estudos em literatura sobre sua remoção.

Destaca-se a diminuição da concentração de Na (100%) e a liberação de Ca (8 mgL⁻¹) e Cl (396 mgL⁻¹), esses últimos presentes no material zeolítico. É importante indicar que a zeólita modificada não passou por processo de lavagem antes do seu uso como adsorvente, o que explica os elevados níveis de cloreto (396 mgL⁻¹) no efluente tratado, vindo do processo de modificação com CaCl₂. Entretanto a presença de Cl⁻ não compromete a qualidade do mesmo visto que não há limite de emissão específico para este íon.

Cabe ainda destacar que os testes realizados com a zeólita não modificada (ZXH) indicaram remoções menos significativas de K (34 %) e PO₄ (45%). Esses resultados corroboram com a maior capacidade de adsorção da zeólita modificada já observados em soluções sintéticas. Os demais íons, NH₄⁺, Ca⁺², F⁻, e NO₃ não foram detectados, indicando que não houve liberação, e o SO₄²⁻ apresentou uma liberação de 1,27 mgL⁻¹ porém, não há limite de concentração específico para este em solo.

Conforme indicado anteriormente, o excesso destes nutrientes em meios aquáticos causa a eutrofização, sendo prejudicial ao meio ambiente. Desta forma, o material estudado pode ser considerado um adsorvente eficiente na remoção de poluentes hídricos de difícil remoção por processos convencionais de tratamento.

5.4. Testes de Cultivo

5.4.1. Testes de solubilidade

Através dos testes de solubilidade foi possível avaliar a liberação dos nutrientes em água e em ácido cítrico, sendo este método determinado segundo procedimento recomendado (Brasil- MAPA, Instrução normativa N° 39, 2018), conforme indicado no Item 4.9.1. De acordo com esta normativa, a zeólita é considerada um material aditivo que não possui solubilidade definida. Além disso, o propósito deste estudo é desenvolver um fertilizante comercial a partir de resíduos e por isso é necessário avaliar a solubilidade do material com a de outros materiais comerciais, como é o caso do fertilizante fosfato monopotássico, já que este possui características de composição dos nutrientes semelhantes à das zeólitas fertilizantes.

Devido aos custos e a quantidade de material disponível, os testes foram realizados apenas em duplicata com amostras de zeólitas sintetizadas. Os percentuais de liberação em água para ZXH foram de 57% para fósforo e 48% para potássio. Para a ZXF foram de 64% para fósforo e 54% para potássio. Já para a zeólita ZXH modificada com Cálcio, os valores foram de ~40 para fósforo e ~24% para potássio. Estes valores estão acima do mínimo exigido pela normativa para fertilizante comercial de fosfato monopotássico (23% para fósforo (P) e 27% para potássio (K₂O) o qual leva em consideração apenas a solubilidade em água (Brasil- MAPA, 2018). É importante enfatizar que este resultado é desejável, uma vez que, este teste de solubilidade demonstra a elevada solubilidade dos nutrientes presentes nas zeólitas o que favorece seu uso como fertilizante.

Em teste realizado em meio ácido (ácido cítrico), os valores foram de 63% para o fósforo e na mesma gama 48% para potássio quando comparados com os testes de solubilidade em água. Diferente da solubilidade em água, a normativa não apresenta um valor de referência para determinar a solubilidade em solução de ácido cítrico.

Não foi encontrado em literatura outros estudos que tenham realizado este teste com a mesma matriz mas sim, com outros tipos de zeólitas, nas quais o nutriente é incorporado diretamente no processo de síntese. Estevam (2020) sintetizou zeólitas potássicas do tipo merlinoíta a partir de cinzas de carvão e soluções de KOH obtendo solubilidades em água de 0,89 a 3,23 % e em ácido cítrico na concentração de 2% (m/v) foi de 14,22 a 18,57%. Cabe destacar que os teores de potássio, expressos como K₂O, nas zeólitas avaliadas pelo autor variaram de 18,65 a 20,3 % e que os testes de solubilidade foram realizados de forma diferente das apresentadas neste trabalho, já que a metodologia para fertilizantes potássicos é outra. Flores et al. (2017) também obtiveram zeólitas do tipo merlinoíta, porém os autores não avaliaram a solubilidade do K mas, a CTC dessas zeólitas, o que acaba por impossibilitar a comparação entre os resultados.

Diante disso, considerando que os valores de solubilidade obtidos neste trabalho são superiores aos exigidos pela norma, conforme discutido anteriormente, os resultados alcançados sugerem que as zeólitas podem ser consideradas fertilizantes promissores.

5.4.2. Testes de lixiviação

Para verificar a aplicabilidade do uso das zeólitas como fertilizante, foi realizado o teste de lixiviação dos nutrientes em um solo previamente caracterizado (Tabela 5.15). Conforme pode ser observado nesta tabela, o solo utilizado nos testes é um solo com baixo índice de matéria orgânica e também baixas concentrações dos principais elementos que serão estudados (P e K). Em solos mais ricos, estes valores podem chegar a concentrações até 10 vezes maiores, sendo variada de acordo com a necessidade de cada aplicação. Além disso, por apresentar um pH ácido, foi realizado calagem nos solos testados, sendo adicionado calcário em uma concentração suficiente para neutralizar o pH (~7) (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2016).

Tabela 5.15. Caracterização do Solo utilizado nos testes de lixiviação e cultivo.

Amostra	Argila % (m/v)	pH H ₂ O 1:1	SMP Índice	P mgdm ⁻³	K mg/dm ³	M.O. %	Al cmol _c /dm ³	Ca cmol _c /dm ³	Mg cmol _c /dm ³
Solo	34	4,5	4,5	4,8	97,8	1,6	2,9	1,2	0,6

M.O – Materia orgânica. Índice SMP (Shoemaker, Mac Lean e Pratt)

Os resultados referentes aos testes de lixiviação estão apresentados na Figura 5.19, expressos em mg de nutriente por coluna. Para o fósforo (Fig. 5.19a) a liberação é maior nas duas primeiras horas de teste para as zeólitas testadas, sendo obtido o maior valor para a zeólita Zeólita Tipo X Hidrotérmica Fertilizante (ZXH.Fer 0,9 mg P column⁻¹) comparada a zeólita Zeólita Tipo X Fusão Fertilizante (ZXF.Fer 0,6 mg P column⁻¹). Um aumento menos acentuado é verificado nos tempos analisados posteriormente (1 a 30 dias) atingindo 0,7 e 1,1 mg P column⁻¹ para as zeólitas ZXF.Fer e ZXH.Fer, respectivamente. Já o potássio apresentou (Figura 5.19b) uma liberação continuada crescente partindo de 0,2 a 1,3 mg K colun⁻¹, nas primeiras duas horas e atingindo valores significativos de 3,8 a 8,2 mg K colun⁻¹ para as zeólitas ZXF.Fer e ZXH.Fer, respectivamente. Os diferentes perfis de lixiviação indicam provavelmente que ocorrem mecanismos diferentes de liberação dos nutrientes nesse solo. Cabe destacar que nos dois casos as concentrações são significativas após 30

dias de teste (720 h) e maiores para a zeolita ZXF.Fer como mostra os valores lixiviados acumulados dos dois nutrientes na Figura 5.19c.

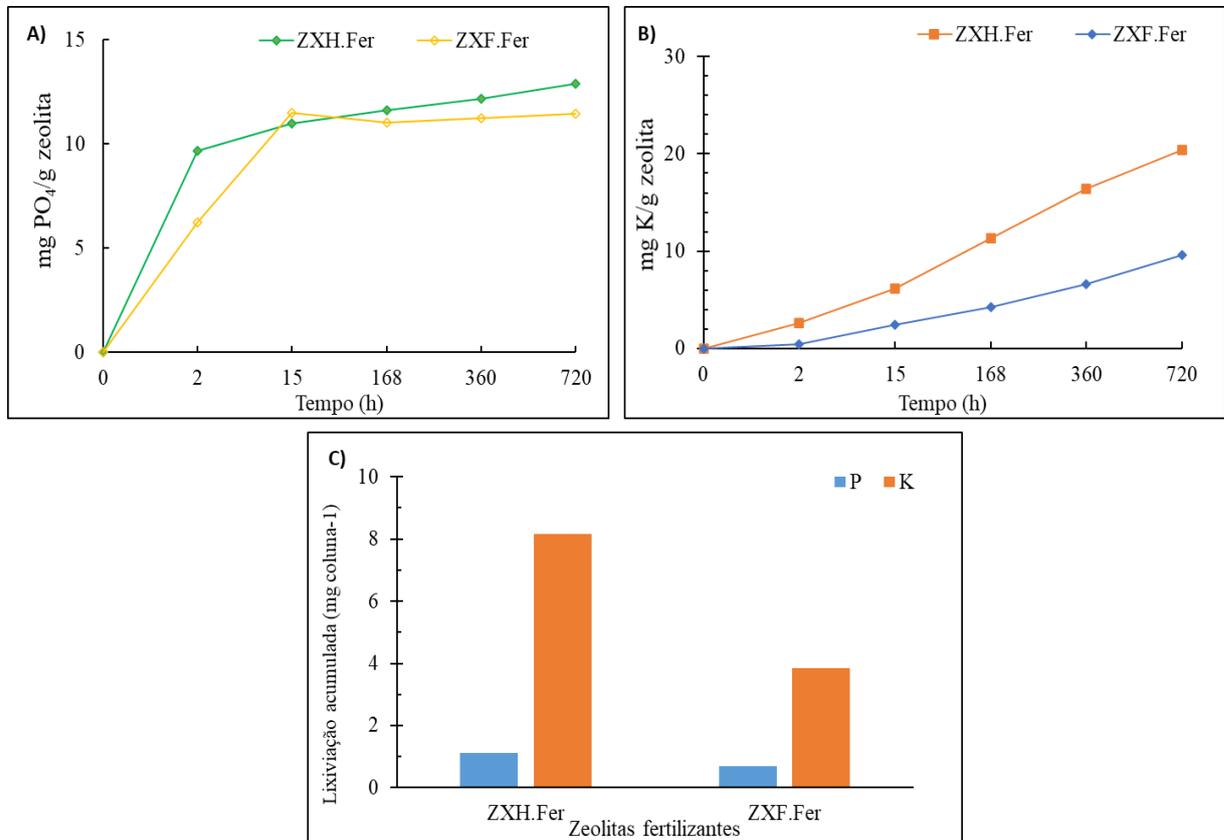


Figura 5.19. Lixiviação de fosfato e Potássio dos fertilizantes ZXH.Fer e ZXF.Fer em testes de solo ao longo do tempo (A e B) e P e K lixiviados acumulados após 30 dias de incubação (C).

Os valores apresentados na Figura 5.19 foram calculados descontando a contribuição do solo sem fertilizantes (testemunha - Controle). Na Figura 5.20 são apresentados os resultados das concentrações dos nutrientes nos lixiviados em função do tempo. Esses resultados indicam que é muito pequena a contribuição do solo para o fosfato (0,9 mg PO₄/L solução de lixiviação) comparado com as concentrações observadas na presença das zeolitas (16 – 23 mg PO₄/L). Para o potássio (Fig. 5.20 B) verifica-se concentrações mais significativas no lixiviado do teste da testemunha (39 mg K L⁻¹ solução de lixiviação) após um período de duas horas. Esses resultados são similares aos obtidos na presença das zeolitas fertilizantes (39 a 44 mg K L⁻¹) e pode ser explicado pela presença do K no solo testado (97,8 mg K dm⁻³ de solo). Os perfis de concentração mostrados na Fig 5.20 corroboram com os resultados apresentados na Fig. 5.19 ou seja, uma lixiviação muito mais rápida do

fosfato em comparação com o a lixiviação do K. Verifica-se também a importância das zeólitas para manter as concentrações de K elevadas, mesmo após 30 dias de testes.

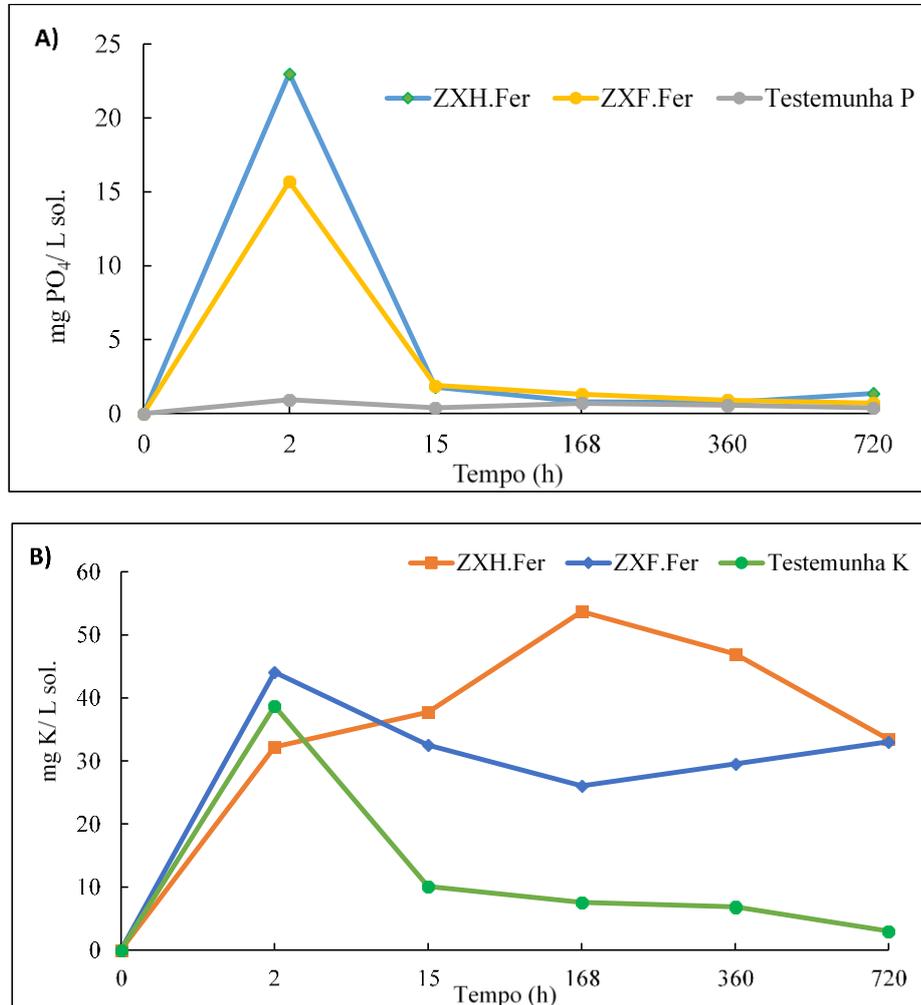


Figura 5.20. Perfis de concentração dos nutrientes (PO₄ e K; mgL⁻¹) durante os testes de lixiviação em solos com as zeólitas fertilizantes ZXH.Fer e ZXF.Fer e no teste com testemunha.

Através da correlação entre os valores dos nutrientes presente no lixiviado com a concentração nas zeólita, é possível estimar a liberação percentual cumulativa de P e K (Fig. 5.21). Como previamente indicado, a liberação inicial é rápida para ambos os nutrientes, com comportamentos distintos para tempos maiores. Verifica-se também baixos percentuais de lixiviação do P (3,4 – 5,9 %) com pequeno aumento ao longo dos 30 dias de teste. Para o K a liberação é progressiva com os valores máximas observados no final do teste, com 11% para a zeolita ZXF.Fer e 20,8% para

zeolita ZXH.Fer. Maior lixiviação de P também foi observado para a zeolita ZXH.Fe. A presença de contaminantes (Fe e Ca) na zeolita ZXF.Fer pode explicar a menor lixiviação de P, que pode estar mais fortemente ligados a estas espécies.

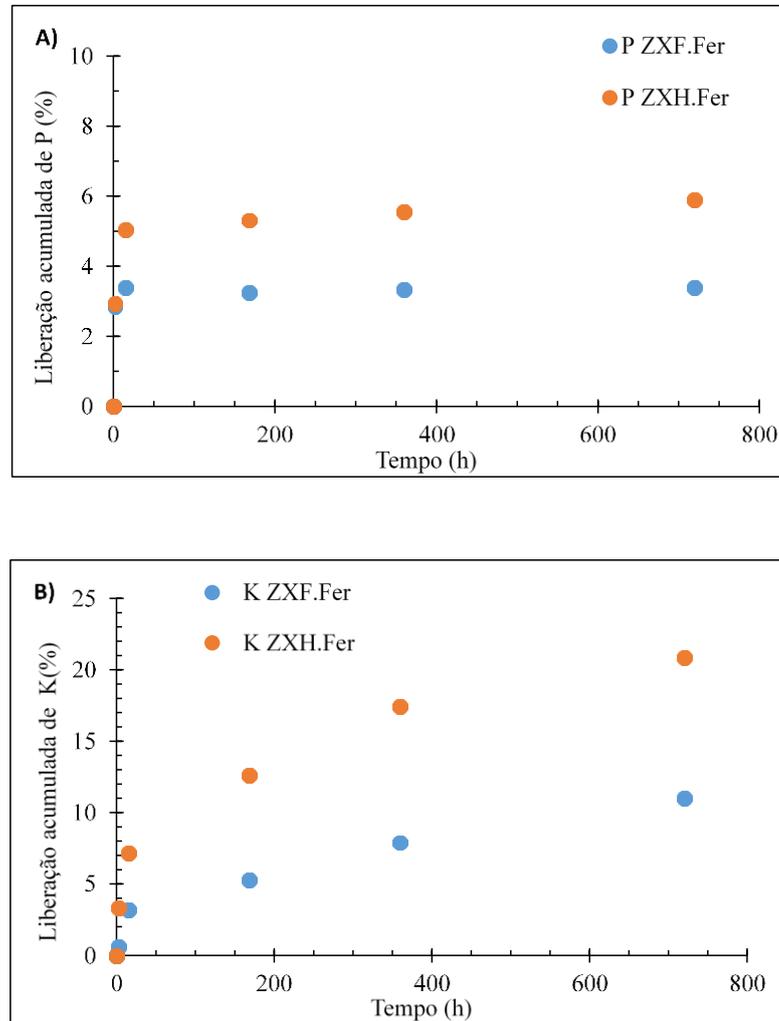


Figura 5.21. Liberação acumulativa percentual dos nutrientes a) K e b) P nos testes de lixiviação das zeólitas ZXH.Fer e ZXF.Fer em solos.

Também foi feito o acompanhamento da lixiviação dos nutrientes presentes na zeólita tipo X modificada com cálcio fertilizante (ZXC.a.Fer). Tanto para P quanto para K, o comportamento da lixiviação ocorreu de forma semelhante às das zeólitas sem modificações, porém em valores superiores 23% para P e de 20% para K. Este comportamento é esperado uma vez que os íons de fósforo ligados ao Cálcio acabam sendo trocados com cátions presente ao solo, o que favorecem sua liberação da zeólita.

Em estudos reportados na literatura como o de Rajonee et al. (2017), que testou zeólitas nano fertilizantes, o carregamento do material é menor que o apresentado neste estudo. Entretanto, o comportamento de liberação ocorreu de forma semelhante, sendo a liberação do potássio (<55%) maior que a do fósforo (<6%). Não é comentado quais os principais mecanismos que podem estar influenciando nesta diferença, porém, é indicado que isto pode estar associado às forças de ligação entre os nutrientes e os compostos presentes no material de estudo. Assim, compostos de K^+ são mais suscetíveis a lixiviação já que a troca entre este nutriente e os compostos presentes em solo são favorecidas através de CTC, conforme discutido por Estevam (2020) e Li et al. (2014).

Daitx (2016) analisou a lixiviação dos nutrientes NPK encapsulados com matrizes poliméricas, através de medidas de condutividade elétrica, indicando que a liberação dos nutrientes aumenta a condutividade da água percolada. A condutividade elétrica indica a presença de todos os íons lixiviados do solo, sendo um parâmetro não específico. Na tabela 5.16 são apresentados os valores de condutividade elétrica dos lixiviados coletados no início (2 horas) e no final (720 horas) dos experimentos. Os resultados confirmam que a lixiviação é maior nos testes com zeólitas comparado ao teste testemunha, como esperado. Observa-se também condutividades maiores nos lixiviados coletados nas 2 h iniciais em todos os testes. Foram observados valores mais significativos desse parâmetro na presença da zeólita ZXH.Fer comparado com a zeólita ZXF.Fer, corroborando assim com os resultados apresentados anteriormente.

Tabela 5.16. Análise de condutividade da água de percolação nos testes de lixiviação de nutrientes em solo com as zeólitas fertilizantes e Testemunha.

Amostras	Tempo (horas)	Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
Testemunha	2	315,1
Testemunha	720	255,3
ZXH.Fer	2	1123,1
ZXH.Fer	720	681,2
ZXF.Fer	2	876,5
ZXF.Fer	720	563,5

Através destes resultados presume-se que a liberação dos nutrientes ocorre acentuadamente nas primeiras horas de contato das zeólitas com a água de percolação, diminuindo de acordo com o tempo. Esse comportamento é mais acentuado para o PO_4 em função dos diferentes mecanismos envolvidos na sua liberação. É importante ressaltar que, a quantidade de água retirada para análise dos compostos era imediatamente repostada para garantir a saturação do solo.

Além disso, foi realizado o acompanhamento da lixiviação de arsênio em solo, uma vez que este elemento está presente nas cinzas de carvão (Estevam (2020), Ferrarini et al. 2016) que são utilizadas para sintetizar as zeólitas. O arsênio é considerado, dentre outros, um elemento tóxico ao solo (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016). Valores de referência quanto a presença deste elemento nos solos são indicados em função dos riscos potenciais ao ambiente ou a saúde humana (CONAMA, 2009). O valor limite de prevenção é de 15 mg kg^{-1} e o valor de intervenção em meio agrícola é de 35 mg kg^{-1} (CONAMA, 2009). Apesar de não ser encontrado valores de referência quanto ao limite de liberação de alumínio, seu monitoramento também foi realizado pois a presença deste elemento pode causar problemas sérios devido a toxicidade associada (Troeh, 2007).

As concentrações desses dois elementos foram avaliadas nos testes de lixiviação 24 horas com a contribuição do solo (testemunha). Esses valores (Tabela 5.17) foram de 0,072 e 0,093 mg As L⁻¹ e 67 e 76 mg Al L⁻¹ para as zeólitas ZXH.Fer e ZHF.Fer, respectivamente. Considerando esses valores e a massa de solo utilizada nos testes (50 g) estimou-se a concentração de As no solo como sendo de 1,44 e 1,86 mg kg⁻¹ são até 19 a 24 vezes menores que os limites VRI (agrícola) estabelecidos pela norma. Assim, o resultado indica que a lixiviação do As não será um limitante na aplicação das zeólitas como fertilizante.

Tabela 5.17. Concentração de Arsênio e Alumínio referente aos testes de lixiviação com zeólitas fertilizantes.

Amostra	As (mg kg ⁻¹)	Al (mg kg ⁻¹)
ZXH.Fer	1,44	1350
ZXF.Fer	1,86	1530
Limite VRP _a	15	-*
Limite VRI _b	35	-*

a - VRP: Valor de prevenção; b - VRI: Valor de intervenção em meio agrícola.

*Não há valor limite (Resolução CONAMA 420/2009)
Solo (mg.kg-1 de peso seco).

As concentrações de Al referentes as duas amostras de zeólitas testadas foi de 1354 mg kg⁻¹ e 1530 mg kg⁻¹ para as amostras ZXH.Fer e ZXF.Fer, respectivamente, sendo calculados da mesma forma que para As. Estevam (2020) comenta que este elemento pode ser facilmente neutralizado pela calagem do solo onde, de acordo com a autora, solos com pH próximo de 5,5 possuem uma saturação por Al de quase 0. Para pH em torno de 5,0 este valor sobe para cerca de 20 % (200 mg g⁻¹) e, em pH em torno de 4,5 este valor pode chegar a 80% (800 mg g⁻¹). Os valores obtidos com as zeólitas testadas são aproximadamente 500 vezes menores que os valores de correção indicando que a liberação de Al pelas zeólitas não deverá afetar de forma negativa as culturas.

5.4.3. Monitoramento do desenvolvimento das plantas

A partir do início da plantação das mudas da *Tagete patula* (tagete), em 15, 30 e 60 dias foi realizado o monitoramento das plantas submetidas a diferentes fertilizantes (comercial e zeolitas carregadas com os nutrientes) e diferentes dosagens bem como os testes testemunho. Quatro parâmetros foram avaliados: altura da planta, espessura do caule, número de botões e número de flores. Na Figura 5.22 são apresentadas as médias das triplicatas realizadas para cada fertilizante com sua respectiva dosagem.

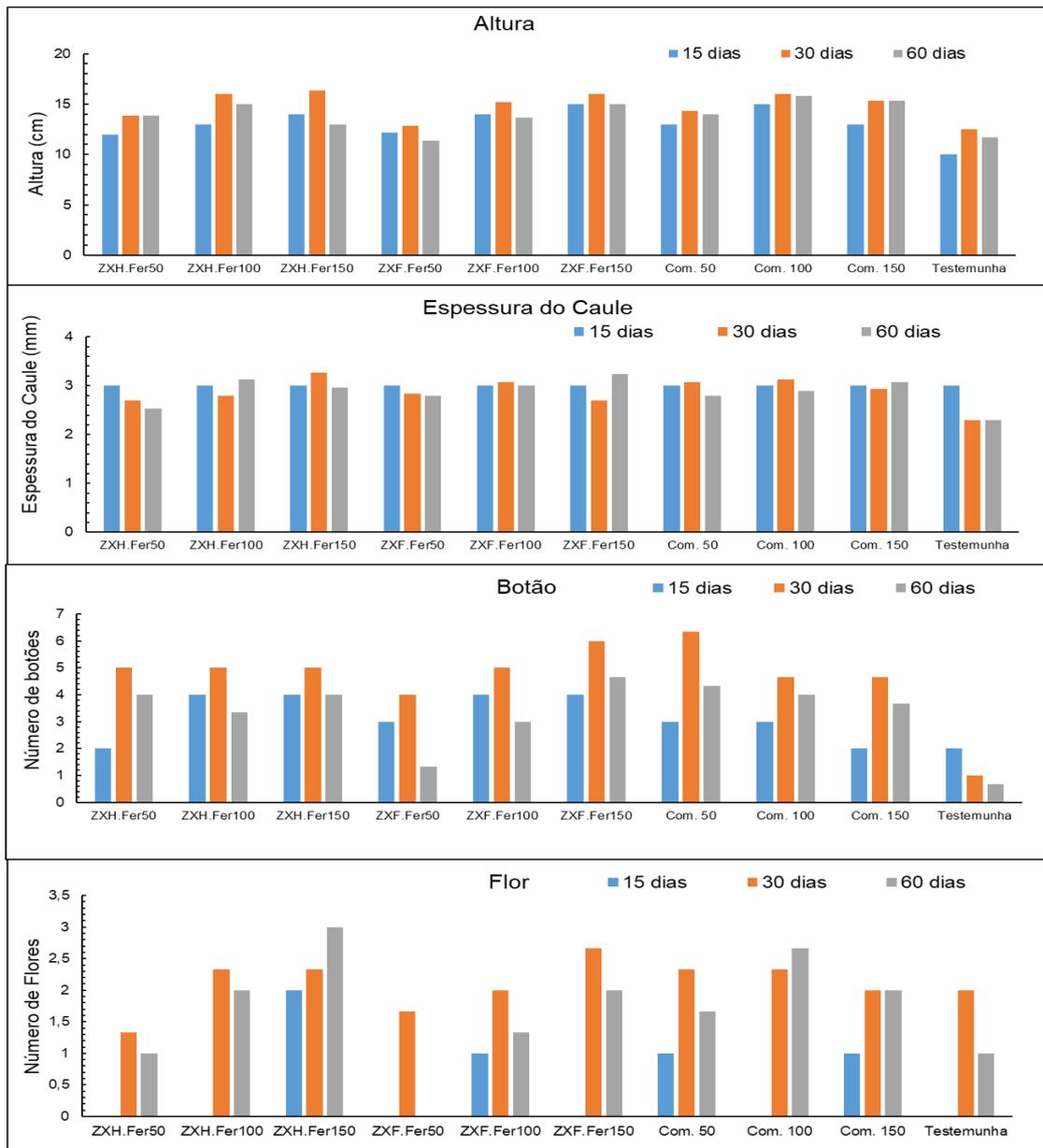


Figura 5.22. Monitoramento de altura, espessura do caule, número de botões e flores das plantas

(*Tagetes patula*) cultivadas com fertilizantes comerciais, zeólitas fertilizantes e Testemunho em diferentes dosagens (50, 100 e 150%).

As primeiras medidas foram realizadas após quinze dias do plantio, já que neste período a maioria das plantas estavam com botões e até flores. O controle de desenvolvimento de cada uma é difícil pois, até nas plantas com as mesmas dosagens foi possível perceber diferença no crescimento (altura 47%, espessura do caule 43%, botão 84% e flor 67%). Acredita-se que essa diferença esteja associada a questões de intempéries já que, durante o período de cultivo, as temperaturas variaram de 12 a 30°C, interferindo na fisiologia das plantas. Estudos indicam que a mudança brusca de temperatura acarreta na inibição do crescimento devido uma diminuição nas reações químicas vitais (MOLLO, 2009).

A Figura 5.23 mostra a evolução de cada cultivo em diferentes dosagens durante 60 dias. A Imagem A é referente ao momento de plantio das mudas, e as demais (B, C e D) são referentes à evolução das flores a cada 15 dias.



Figura 5.23. Imagens das plantas de Tagete cultivadas em solo em diferentes períodos. (A) Mudas após 15 dias de plantio (B) Mudas após 30 dias de plantio; (C) Mudas após 45 dias de plantio e (D)

Mudas no final do cultivo, após 60 dias de plantio.

Na imagem A, é apresentado as plantas no dia em que foi realizado o plantio das mudas. Além do cuidado para escolher as mudas com tamanhos semelhantes, o solo de cultivo foi distribuído de forma uniforme, diferenciando apenas a quantidade de fertilizante adicionado. Além disso periodicamente as plantas foram irrigadas, com o intuito de garantir que fatores como a falta de umidade não afetasse o seu desenvolvimento.

A imagem B foi feita após 15 dias de cultivo. Neste período percebe-se uma evolução na quantidade de botões de cada planta, com exceção das cultivadas no Vaso Testemunha (Branco), ou seja, sem adição dos fertilizantes. Algumas mudas cultivadas em vasos com maiores carregamentos apresentaram floração, possuindo em média três botões cada.

A imagem C foi feita após 30 dias de cultivo. Neste período, todas as plantas já estavam com flores e, com exceção do Testemunha, todas estavam com novos botões. Este foi o período de melhor crescimento das flores, sendo as melhores medidas e floração referentes a esse tempo.

A imagem D foi feita após 60 dias de cultivo. Conforme pode ser observado na imagem e também nos testes de monitoramento discutido anteriormente, as plantas começaram a murchar e algumas flores começaram a cair. Além disso, todas as outras medidas que estavam sendo monitoradas começaram a regredir o que indica o final do ciclo de crescimento. Assim, as plantas foram colhidas, secas e com as que apresentaram melhores resultados de acordo com todos os itens analisados, foi realizada a análise da composição dos macronutrientes.

De forma geral, o período com melhores resultados em todos os aspectos avaliados foi após 30 dias de cultivo, já que é possível observar que houve a floração completa de cada amostra, além de ter maior altura e número de botões. Os cultivos com melhores resultados nestes aspectos foram os com dosagens de 100 e 150%, tanto os testados com fertilizantes comerciais quanto os testados com as zeólitas. Além disso, o teste controle apresentou uma grande diferença quanto ao

desenvolvimento pois, para todos os aspectos, os resultados foram inferiores aos outros testados, até mesmo quando comparado com amostras de menor dosagem. Ademais, foi visivelmente possível observar as deficiências, de modo geral, das plantas testadas nessas condições. Houve baixa produtividade de folhas, mudança de cor nas hastes (roxo, o que indica falta de fósforo) e nas folhas (amareladas indicando baixo conteúdo de potássio e verde pálido que indica baixo conteúdo de nitrogênio), quebra de galhos e ainda, baixa produção de botões. Na Figura 5.24 são mostradas imagens dos cultivos após 60 dias, permitindo uma comparação visual entre uma planta bem desenvolvida (A - ZXF 100%) em relação ao Teste Controle (B).



Figura 5.24. Imagens representativas das plantas (*Tagetes patula*) cultivadas em solo A) com ZXF.Fer com dosagem 100% e B) sem adição de nutriente (Testemunha).

Outro parâmetro associado ao desenvolvimento da planta referente a quantidade de nutriente disponível é o comprimento da raiz (Troeh, 2007). Na Figura 5.25 está apresentado as médias das variações do comprimento das raízes em função das diferentes dosagens. Como pode ser observado, há uma relação direta entre a dosagem dos fertilizantes e o comprimento da raiz. Esse comportamento é mais visível para os cultivos com zeólitas fertilizantes onde houve aumentos relativos de 51% no comprimento das raízes quando se aumenta a dosagem de 50% para 150% (23 a 35 cm) para as zeólitas ZXH.Fer e de 39% para a zeólita ZXF.Fer (28 a 39 cm). Para o fertilizante comercial, a variação no comprimento da raiz com a dosagem é igualmente importante (29 a 32 cm) correspondendo a um aumento de 9%. Entretanto, observou-se um aumento muito significativo desse parâmetro quando comparado com o teste testemunha (19 cm). Nestas condições ocorreram aumentos que atingiram 86 e 107% para as maiores dosagens das zeólitas ZXH.Fer e ZXF.Fer, respectivamente.

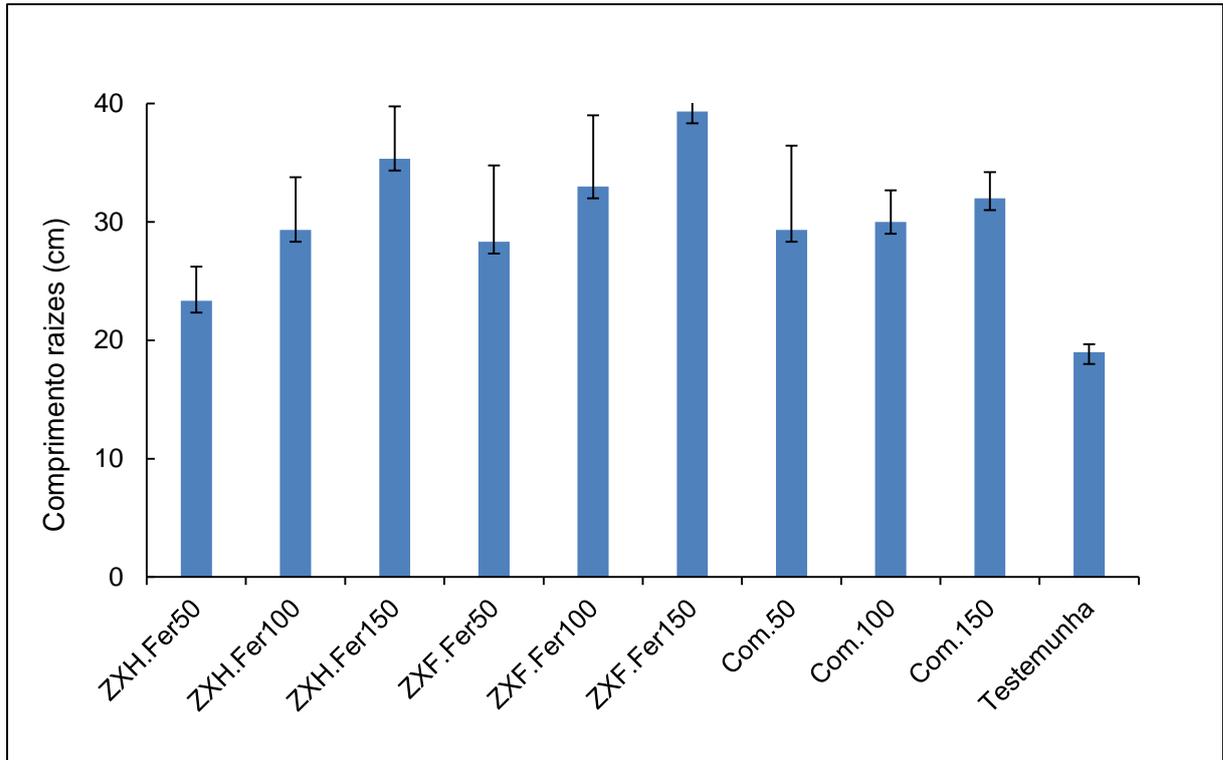


Figura 5.25. Comprimentos das raízes das plantas cultivadas (*Tagetes patula*) sem adição de fertilizante (Testemunha) e com adição de fertilizante (Comercial e zeólitas)

Diante disso, é possível indicar que o uso das zeólitas como fertilizantes não afetam a estrutura física da planta, uma vez que os resultados entre os fertilizantes sintetizados e comerciais foram similares e o Testemunha mostrou um desempenho de desenvolvimento inferior devido à falta de nutrientes.

5.4.4. Determinação da matéria seca da parte aérea e das raízes

Os resultados de massa seca da parte aérea (MSPA) e massa seca das raízes (MSR) produzidas pela cultura *Tagetes patula* no final do período de cultivo (60 dias) estão apresentadas na Figura 5.26.

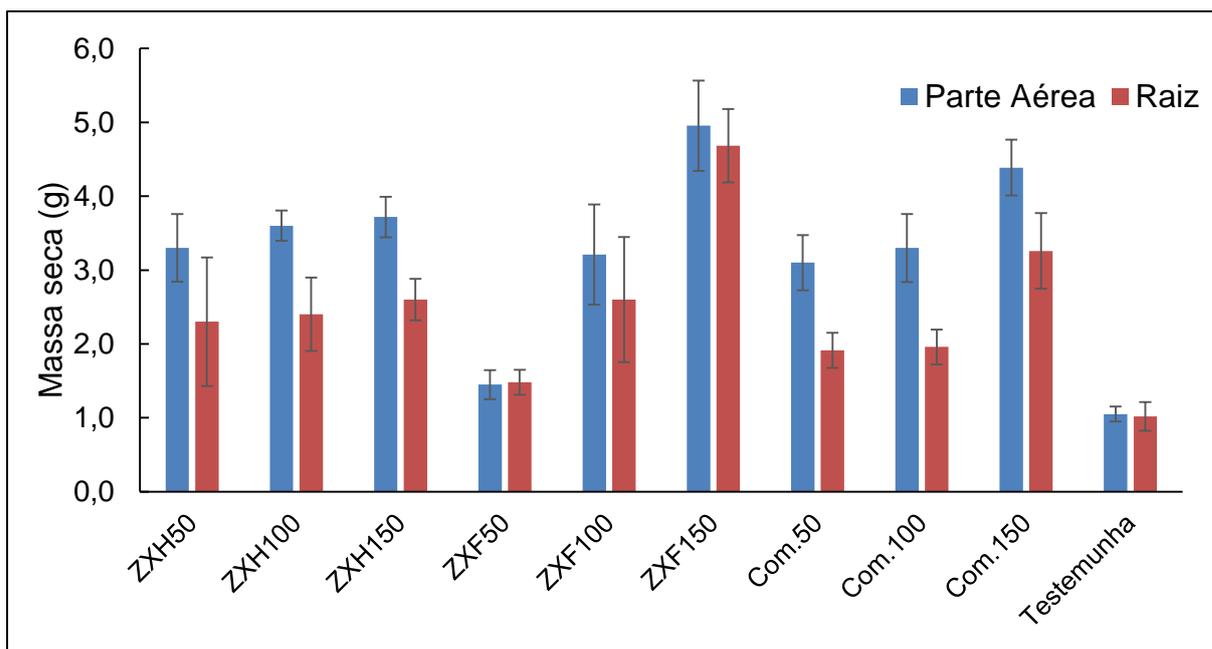


Figura 5.26. Quantidade de matéria seca da parte aérea e das raízes das plantas cultivadas (*Tagetes patula*) sem adição de fertilizante (Testemunha) e com adição de fertilizante (Comercial e zeólitas).

Diferentes estudos comentam que a quantidade de massa seca das plantas está diretamente associada a quantidade de nutrientes presente em cada uma (Flores et al. 2017; Troeh, 2007). Isso pode ser comprovado através dos resultados alcançados neste trabalho já que as plantas cultivadas em vasos sem aporte de nutrientes apresentaram menor peso, tanto na parte aérea (1,1 g) quanto na raiz (1,0 g). Observa-se comportamentos diferentes entre os três fertilizantes testados. A zeolita ZXH.Fer apresentou melhores resultados, tanto da parte aérea como da raiz, para dosagens de 50 e 100%, quando comparada ao fertilizante comercial, porém com desempenho inferior para dosagem de 150%. Por outro lado, a zeolita ZXF.Fer apresentou influência muito mais marcante da dose na massa seca da parte aérea e raiz sendo os valores baixos e próximos ao valor da testemunha com o uso de dosagem mais baixa (50%). Ocorreu também um crescimento muito significativo nas dosagens mais elevadas, principalmente na dosagem de 150%, onde foram observados valores máximos nesse teste, seja para a raiz (4,7 g) seja para a parte aérea (5,0 g). Esses resultados sugerem que, provavelmente ocorram diferentes formas de liberação dos nutrientes entre os fertilizantes testados, indicando a importância da realização desses testes para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos.

Não há dados na literatura que indiquem o uso de zeólitas fertilizantes para o tratamento dessa cultura, porém, estudos realizados com aproveitamento de resíduos de produtos hortifrutigranjeiros e agroindustriais indicaram um valor final de MSPA inferior (com variação de 1 a 2,1 g) aos obtidos neste trabalho, o que justificam o uso dessas zeólitas como fertilizante (ARAÚJO, 2016).

5.4.5. Análise de teores dos macronutrientes

As plantas foram colhidas, secas e a partir dos testes que apresentaram melhores resultados, de acordo com todos os itens analisados (carregamentos 150%), foram realizadas as análises da composição dos macronutrientes. Os resultados referentes a essas análises estão apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Valores de matéria seca (MS) e concentrações de nutrientes foliares nos diferentes tratamentos.

Amostras	N	P	K	Ca	Mg	MS*
	g kg ⁻¹					g
Testemunha	16,8	2,5	24,4	13,6	3,8	1,1
Comercial 150%	26,6	2,0	22,8	15,4	3,8	4,4
ZXF.Fer 150%	28,0	1,9	22,9	18,5	4,3	5,0
ZXH.Fer 150%	29,4	2,5	25,4	16,8	3,8	3,7

Observa-se que o nutriente presente em maior quantidade nas plantas testadas é o N (17 a 29 g/kg) sendo observados valores próximos para o K (23 a 25 g/kg) e dez vezes menores para o P (1,9 a 2,5 g/kg). Cabe destacar que a avaliação direta dos valores do conteúdo dos nutrientes é difícil e também que, conforme mencionado anteriormente, a quantidade de matéria seca das plantas está diretamente associada a quantidade de nutrientes (Figura 5.27).

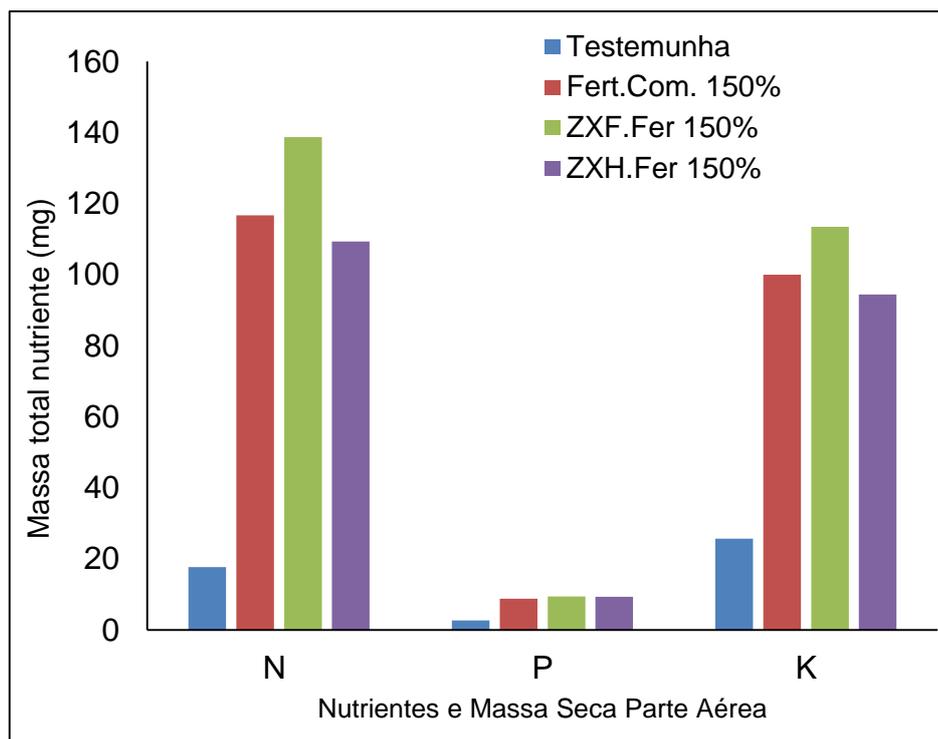


Figura 5.27. Massa total dos nutrientes (NPK) para diferentes tipos de cultivos.

Assim, considerando os resultados de matéria seca com a quantidade de macronutriente das plantas analisadas, foi possível observar que as massas totais dos nutrientes (mg), obtidas nos diferentes tratamentos, mostram correlação com os fertilizantes utilizados. Em relação ao K, observa-se um aumento de 3,7, 3,9 e 4,4 vezes com a utilização dos fertilizantes ZXF.Fer, Comercial e ZXH.Fer, respectivamente, quando comparado com o teste testemunha. Para o P, verifica-se menores variações entre os testes, porém com massa total muito maior na presença de fertilizantes, de 3,3 a 3,6 vezes ao valor do teste testemunha. Para o N esse incremento é ainda mais expressivo (6,2 a 7,9 vezes o valor da testemunha). Esse comportamento está relacionado ao aumento expressivo da massa seca das plantas cultivadas com esses fertilizantes (Tab. 5.18).

Além disso, foi possível confirmar que os cultivos submetidos aos tratamentos com ZXF.Fer e ZXH.Fer apresentaram concentrações de nutrientes semelhantes ou superiores as culturas submetidas ao fertilizante comercial e, desta forma, o uso das zeolitas não alterou as condições de absorção de nutrientes pela planta.

Outros compostos também foram avaliados (Fe, Zn, Cu e Br) sendo estes considerados micronutrientes essenciais e benéficos. Suas massas totais (em mg) observadas nas plantas cultivadas estão mostradas na Figura 5.28. Para todos esses elementos houve um incremento de suas massas na presença dos fertilizantes testados, sendo verificado aumentos de até 4 vezes na presença de zeólitas fertilizantes, o que provavelmente está relacionado a presença desses elementos na composição dos materiais zeolíticos e dos fertilizantes comerciais.

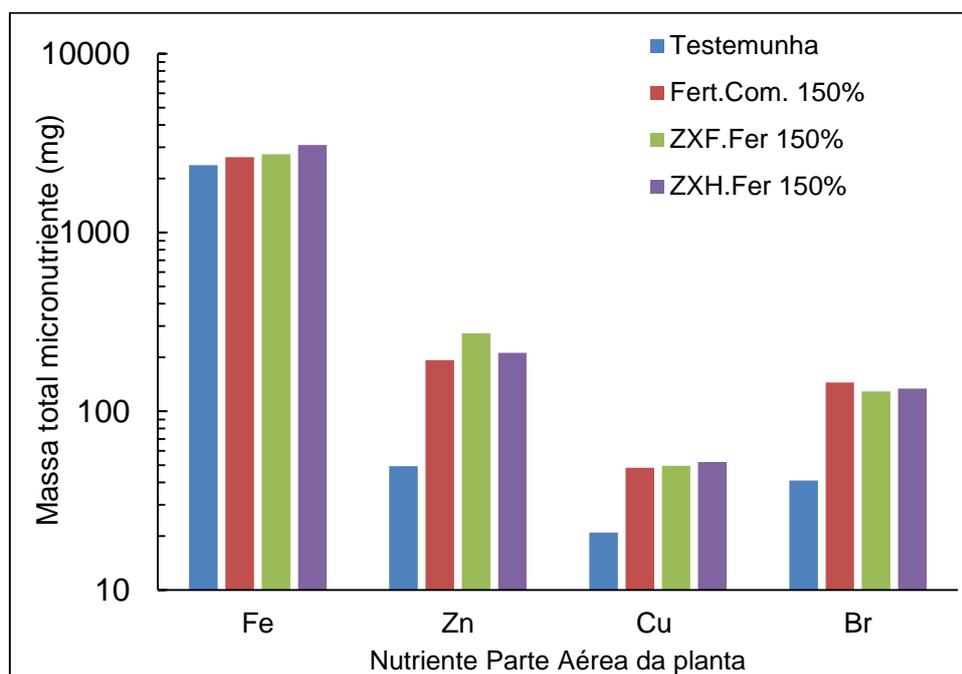


Figura 5.28. Massa total dos micronutrientes para diferentes tipos de fertilizantes utilizados.

Esses resultados indicam que, apesar de os valores da concentração de nutrientes nas folhas dos diferentes tratamentos serem semelhantes, inclusive da testemunha, os pesos da MS devem ser levados em consideração para indicar a diferença da presença de nutrientes nas plantas. Outro fator que deve ser levado em consideração é a distribuição dos nutrientes pela planta (Flores et al. 2017; Troeh, 2007).

Visando verificar as similaridades entres os diferentes tipos de fertilizantes avaliados foi realizado uma análise multivariada de agrupamento dos resultados obtidos neste trabalho. Foram utilizados os resultados da caracterização física dos cultivos (altura, espessura, número de botão e número de flor), bem como os

resultados de matéria seca e de nutrientes disponíveis nas folhas/flores. Como pode ser observado através do dendrograma (Figura 5.29), os tratamentos de solo com zeólitas fertilizantes se assemelham ao fertilizante comercial convencional, sendo observado que a relação de maior similaridade ocorre entre as zeólita ZXF.Fer e o fertilizante convencional.

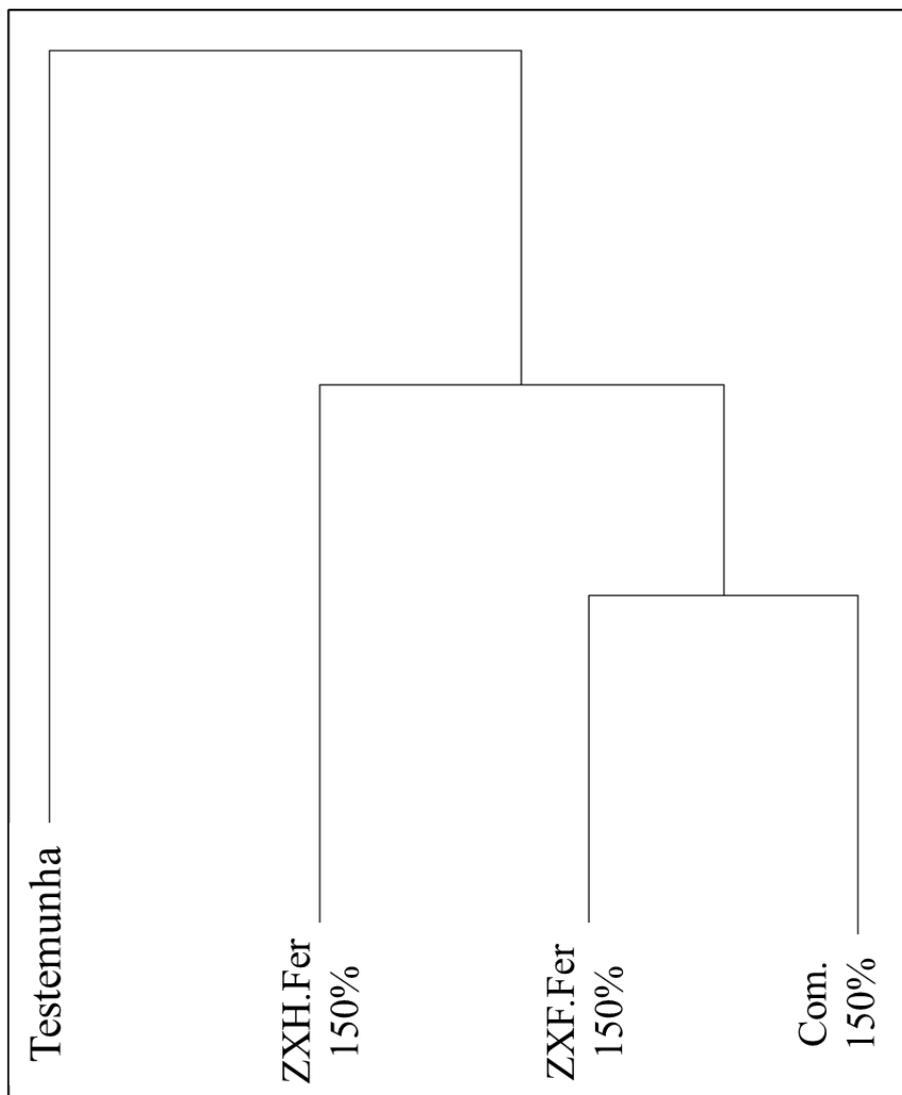


Figura 5.29. Dendrograma referente a caracterização física, massa seca e composição nutricional dos diferentes tipos de cultivos.

Conforme esperado, os valores obtidos no solo sem tratamento (testemunha) apresentaram resultados irregulares, justificando a necessidade e efetividade da adubação para produção vegetal e eficiência de adubos de liberação lenta com base de zeólitas.

Flores et al. (2017) realizou o cultivo de *Triticumaestivum* L. (Trigo) com zeólitas potássicas, indicando que a quantidade de nutrientes em plantas cultivadas com zeólitas e com fertilizantes comerciais obtiveram a concentração inferior às testadas sem uso de fertilizantes. A justificativa apresentada foi que o potássio consumido pode ter sido absorvido pelas raízes e não transportado para o tecido foliar. Já Rajonee (2017) realizou um estudo de zeólita no cultivo de *Ipomoea aquática* conhecida como espinafre chinês, concluindo que as plantas cultivadas com zeólitas apresentaram uma concentração maior de fósforo e potássio quando comparada às tratadas sem nutrientes (Testemunha) ou com fertilizante comercial e que é importante que o valor de concentração dos nutrientes, assim como apresentado neste estudo, seja associado a quantidade de matéria seca das plantas cultivadas.

5.5. Peletização

Na Figura 5.30 esta mostrada as zeólitas após o processo de peletização. Conforme pode ser observado, as esferas ficaram bem estruturadas, sendo que os diâmetros, medidos com paquímetro, variaram de 2 a 5 mm, com médias de 3,3 mm.

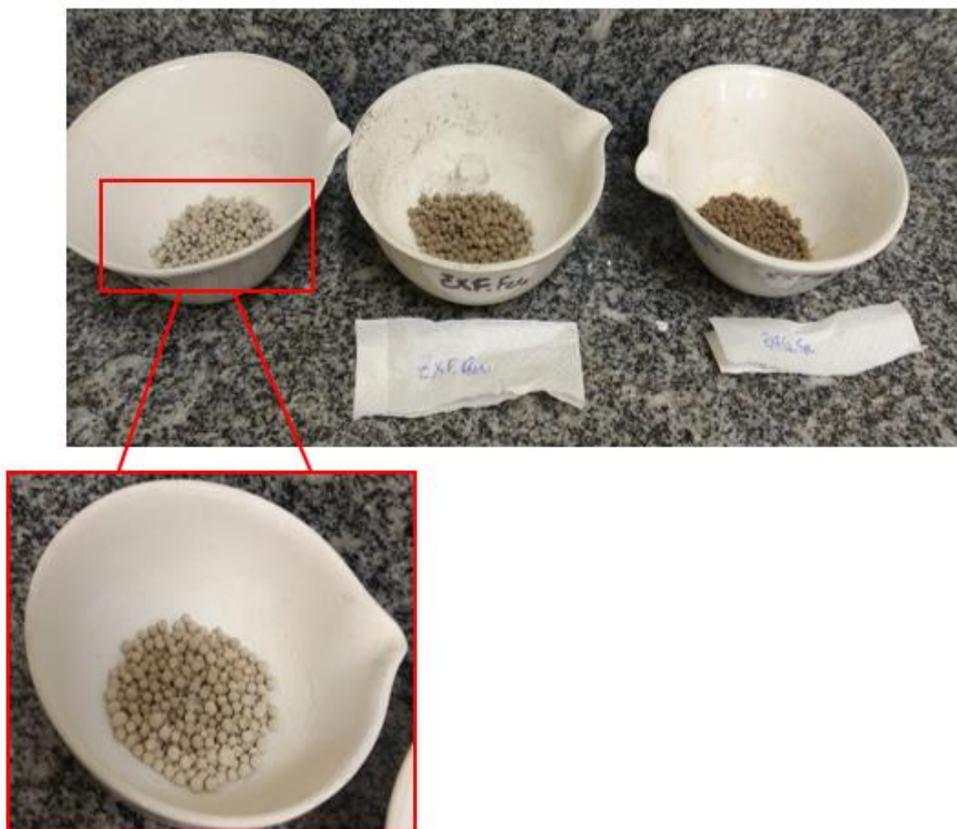


Figura 5.30. Zeólitas Fertilizantes em pelotas.

Na Figura 5.31 é apresentado os difratogramas de diferentes testes realizados com a ZXF. O difratograma A é referente a zeólita ZXF em formato de pó, após o contato com a solução de KH_2PO_4 e sem peletização. O difratograma B é referente a zeólita ZXF, sem contato com a solução de KH_2PO_4 e peletizada. O difratograma C é referente a zeólita ZXF, após contato com a solução de KH_2PO_4 e peletizada. Conforme pode ser observado, em todos os casos as principais fases da zeólita X estão mantidas, estando presente novas fases (fosfato monopotássico, por exemplo) consequente dos testes de adsorção, modificação e peletização do material. Diante disso, é possível comprovar que mesmo após a peletização, as principais fases de zeólita X foram mantidas, além da presença dos nutrientes.

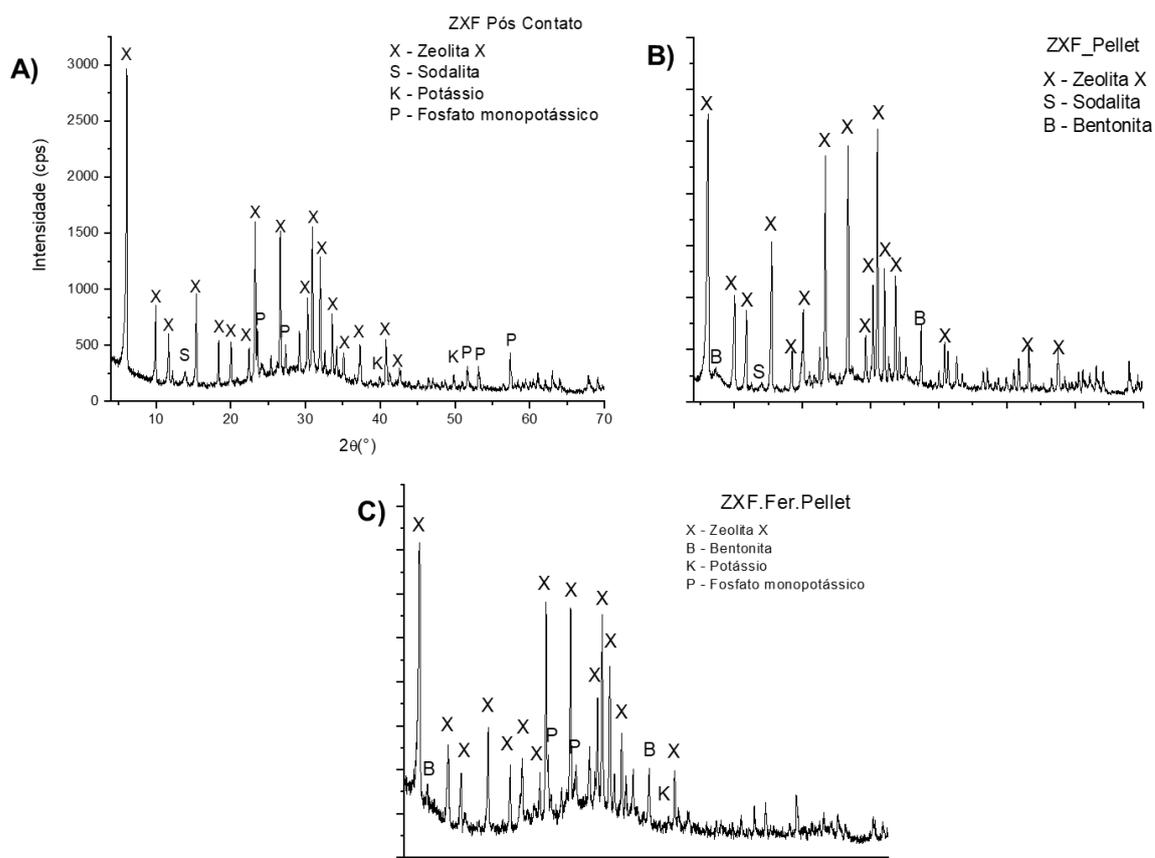


Figura 5.31. Difratoograma das zeólitas ZXF. A) Zeólita em pó após contato com solução de KH_2PO_4 ; B) Zeólita Peletizada; C) Zeólita Fertilizante após peletização.

Assim como com a zeólita produzida por processo de fusão (ZXF), foi realizado análise com as zeólitas produzidas por processo hidrotérmico (ZXH). De acordo com a imagem 5.32 após os testes de peletização, a estrutura das zeólita X foi mantida, sendo também observado o surgimento de novas fases, conforme indicado anteriormente com a ZXF.

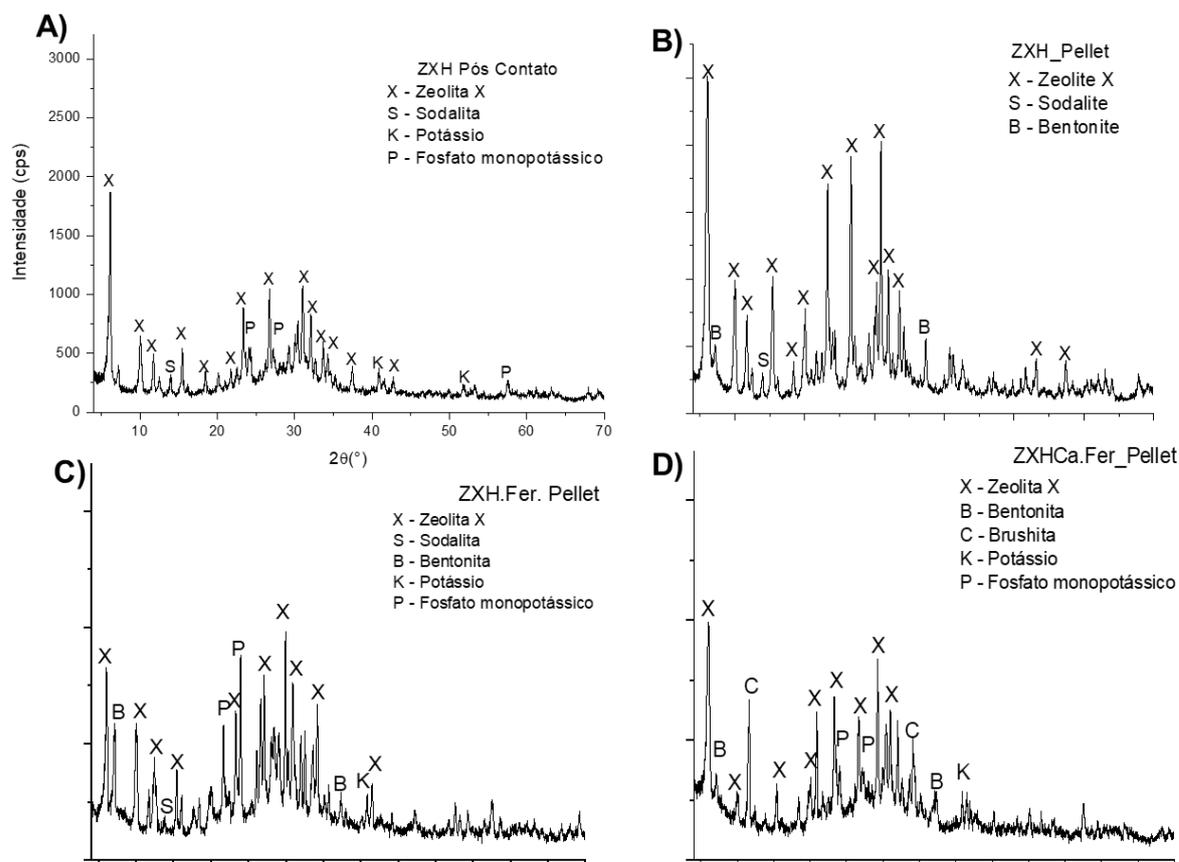


Figura 5.32. Difratograma das zeólitas ZXH. A) Zeólita em pó após contato; B) Zeólita Peletizada; C) Zeólita Fertilizante após peletização; D) Zeólita fertilizante modificada com cálcio após peletização

Também foram realizadas análises de MEV (Figura 5.33) em que foi possível identificar as zeólitas mesmo após os testes de peletização, enfatizando que a realização da modificação física do material (formato de pó para pelotas), não prejudica a estrutura da zeólita.

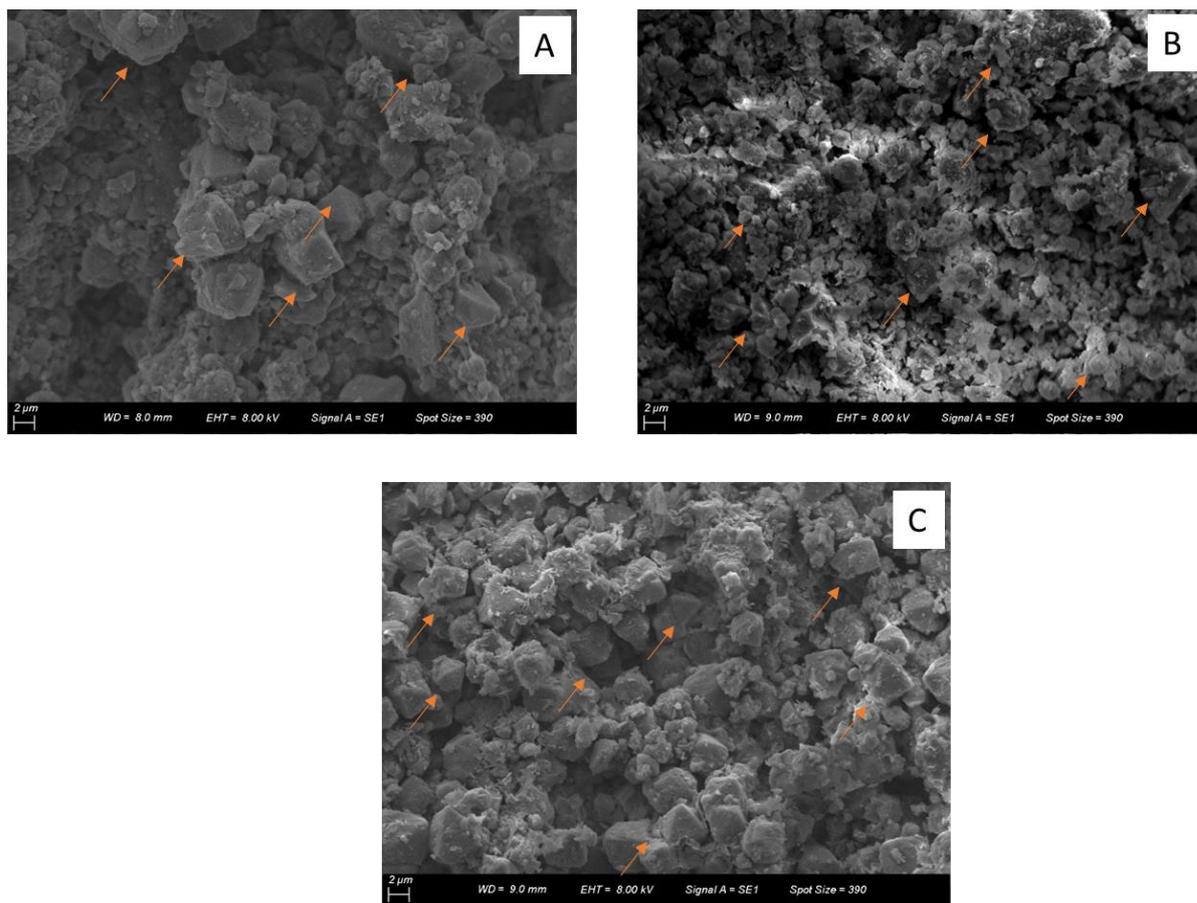


Figura 5.33. Difratoograma das zeólitas fertilizantes após pelotização. A) Zeólita ZXH.Fer; B) Zeólita ZXHCa.Fer; C) Zeólita ZXF.Fer.

5.5.1. Teste de resistência mecânica

Na Tabela 5.19 é mostrado os resultados de força referente às zeólitas pelotizadas. Geralmente, estas análises são realizadas com materiais que serão utilizados em testes de adsorção, porém, para o transporte e manuseio dos fertilizantes é importante informar estes resultados, mesmo que não haja um valor específico exigido por legislação.

Tabela 5.19. Resultados de Força e caracterização das zeólitas peletizadas.

Amostra	Força	Aglomerante (Bentonita)	Água	Referencias
	(N)	%	%	
Literatura 1	26,66	20	70	Aquino (2018)
Literatura 2	39,85	30	70	Estevam (2016)
ZXF.Pellet	12,5	10	30	Este Trabalho
ZXFFer.Pellet	7,6	"	30	"
ZXH.Pellet	13	"	35	"
ZXHFer.Pellet	8,7	"	35	"
ZXHCa.FerPellet	10,4	"	35	"

Os valores obtidos neste trabalho quando comparado com resultados apresentados em literatura são inferiores, porém, é ressaltado que as condições dos testes foram diferentes, uma vez que a concentração de aglomerante e água nos testes de literatura foram maiores. Além disso, no final dos processos, os materiais estudados em literatura foram calcinados, o que confere maior resistência ao produto.

5.5.2. Teste de solubilidade em H₂O com pellets

Após a caracterização dos pellets, foi realizado o teste de solubilidade em água com os materiais. Conforme pode ser observado na Tabela 5.20, a liberação dos nutrientes presentes nas zeólitas peletizadas não foi comprometida, sendo que nos testes realizados houve a liberação dos nutrientes analisados >35%.

Tabela 5.20. Percentual de solubilidade de P e K.

Amostras	Solubilidade (%)	
	P	K
ZXH.Fer	57	48
ZXH.Fer.Pellet	62	54
ZXHCa	48	76
ZXHCa.Fer.Pellet	45	39
ZXF.Fer	64	54
ZXF.Fer.Pellet	42	35

Assim, considerando que o objetivo da peletização neste estudo tem o intuito de melhorar a aplicabilidade e distribuição do material ao solo, os resultados obtidos favorecem a metodologia utilizada, sendo deliberadamente indicado que em estudos futuros seja continuado os testes em solo e com culturas.

5.6. Caracterização da zeólita fertilizante

De acordo com a Resolução Normativa N° 39 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2018), na Tabela 5.21 são apresentadas as principais características das duas zeólitas avaliadas em termos de um fertilizante.

Tabela 5.21. Caracterização das zeólitas ZXH e ZXF Fertilizante.

Características	Classificação	
	ZXH	ZXF
Natureza física	Sólida	
Natureza química	Mineral (Inorgânica)	
Natureza mineral	Mineral simples	
Quantidade de nutrientes	Binário	
Tipo de aplicação	Direta (via solo)	
Tipo de nutriente	P ₂ O ₅ e K ₂ O	
Teor total de P ₂ O ₅	9,51	14,33
Teor total de K ₂ O	9,43	8,41
Teor de P ₂ O ₅ solúvel em água	57	64
Teor de K ₂ O solúvel em água	48	42
Teor de P ₂ O ₅ solúvel em ácido cítrico 2 %	63	54
Teor de K ₂ O solúvel em ácido cítrico 2 %	85	51
Origem	Sintética	
Macronutrientes secundários	Ca	
pH (água)	6,91	6,98
Cor	Branca	Cinza

Diante desta caracterização, a zeólita Tipo X obtida por processo de Fusão foi o material de melhor desempenho nos testes de aplicação, sendo esta escolhida como produto para produção e aplicação em maior escala.

5.7. Levantamento econômico da zeólita como fertilizante

Com o intuito de avaliar economicamente a produção das zeólitas fertilizantes, comparando seu custo com um fertilizante comercial, um estudo de caso específico foi realizado e o custo por Kg de zeólita foi de R\$28,00. Todas as condições estão apresentadas no Anexo deste trabalho.

6. CONCLUSÕES

Síntese e caracterização

As diferentes zeólitas utilizadas no trabalho apresentaram boa formação quando comparada às comerciais já que suas principais fases foram mantidas, além de sua composição química (relação Si/Al). Os diferentes processos e escalas de síntese também não comprometeram a formação do material, o que proporcionou seu uso ao estudo proposto.

Adsorção e dessorção de nutrientes

Os diferentes tipos de zeólitas testadas neste estudo demonstraram desempenhos diferentes quanto a capacidade de adsorção de PO_4 e K, sendo o melhor desempenho (190 mgP- PO_4 /g e 346 mgK/g de zeólita) atribuído à zeólita do tipo X (ZXH), produzida em escala piloto.

O pH ideal para a adsorção é 6, sendo que em meio básico a capacidade diminui, pois os íons de fosfatos são repelidos e em meio ácido há a degradação do material zeolítico, confirmado por análises de DRX. A isoterma de Freundlich foi a que melhor se adequou ao mecanismo de adsorção, assim como o modelo cinético intraparticular, indicando que a adsorção ocorre em superfície heterogênea em diferentes etapas e com velocidades diferentes.

Os testes com efluente foram promissores já que o valor de remoção atingido com o uso de zeólitas modificadas (ZXH.Ca) foi acima de 90% para os dois nutrientes. Além disso, foi possível identificar que outros íons não interferem nos processos de adsorção e liberação dos nutrientes de interesse, o que corrobora com seu uso no tratamento de efluentes.

A dessorção dos nutrientes das zeólitas testadas, quando em contato com solução tampão, com destaque para as zeólitas tipo X (14% de PO_4 e 44% de K) em 24 horas e 50% e 80% de PO_4 e K respectivamente em 120 horas. Quanto à zeólita

modificada (ZXH.Ca), destaca-se a liberação muito mais lenta (4%) que as zeólitas não modificadas no intervalo de tempo de 120 horas.

Os resultados obtidos sugerem que as zeólitas do tipo X apresentaram os melhores desempenhos, tanto na adsorção dos nutrientes de interesse, em soluções sintéticas e em efluente real, quanto na liberação lenta dos mesmos quando utilizado solução tampão potencializando o uso deste material de acordo com os objetivos do trabalho.

Modificação das zeólitas

Com as modificações realizadas nas zeólitas com sais de Fe, Ca e La foi possível concluir que as modificadas com Cálcio foram as que apresentaram melhores resultados, tanto de composição quanto de cristalinidade. Além disso, é importante ressaltar que o reagente (cloreto de cálcio) utilizado, tem custo menor que os outros testados, o que torna o produto com maior interesse comercial, além de ser um micronutriente importante para o solo.

A zeólita modificada com CaCl_2 com melhor desempenho foi a tipo X (ZXH), a qual apresentou um aumento muito expressivo da capacidade de adsorção de fosfato (625 mgP- PO_4 /g de zeólitas), valor este 4 vezes maior que os reportados em literatura. Para potássio, a adsorção (19% de K_2O) foi equivalente as reportadas em literatura, indicando que o método utilizado neste trabalho também pode servir de carregamento para obtenção deste nutriente.

Zeólitas Fertilizantes

Os testes de solubilidade mostraram que o percentual de liberação dos nutrientes em água está acima do exigido pela legislação, o que sugere a aplicação do material como fertilizante. Além disso, os testes de lixiviação em solo comprovaram que a liberação dos nutrientes ocorre de forma gradativa, em especial para o K, com significativa quantidade dos nutrientes ainda disponíveis após 30 dias de testes. A lixiviação de As elemento tóxico, não apresentou liberação significativa. A lixiviação

de Al, que apesar de ser um dos constituintes principais das zeólitas, também não apresentou concentração significativa no lixiviado.

Nos resultados obtidos nos testes de cultivo do *Tagetes patula* foi possível concluir que as plantas cultivadas com zeólitas fertilizantes apresentaram desenvolvimento igual ou superior às cultivadas com fertilizante convencional. Observou-se também diferença acentuada no crescimento e massa quando comparado à plantas cultivadas sem a adição de nutriente (Testes Testemunha). Além disso, as análises multivariadas de agrupamento confirmaram esses resultados, sugerindo que zeólitas do tipo X sintetizadas a partir de cinzas de carvão podem ser aplicadas como fertilizantes, o que pode contribuir para práticas agrícolas mais sustentáveis.

Diante de todos os resultados e conclusões, a zeólita tipo X produzida por processo de fusão (ZXF) foi a que apresentou os melhores resultados de aplicabilidade, sendo a melhor opção como produto para desenvolvimento e aplicação em maior escala.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO THIAGO FERNANDES DE. et al. **Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de CO₂**. Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. **Anais**.2017

AQUINO THIAGO FERNANDES DE. **SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO X A PARTIR DE CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL PARA A CAPTURA DE CO₂**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2018.

ARAÚJO, D. B. **UTILIZAÇÃO DE SUBSTRATOS ALTERNATIVOS NA PRODUÇÃO DE *Tagetes patula* EM VASO**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2016.

ARSLAN, A.; VELI, S. Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 3, p. 393–398, 2012.

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.

BERKGAUT, V.; SINGER, A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. **Applied Clay Science**, v. 10, n. 5, p. 369–378, 1996.

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, n. 5, p. 2649–2658, 2014.

BONETTI, B. et al. Production of zeolitic materials in pilot scale based on coal ash for phosphate and potassium adsorption in order to obtain fertilizer. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 2638–2654, 2020.

BRASSELL, J. P.; OJUMU, T. V.; PETRIK, L. F. Upscaling of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Waste: Current Status and Future Outlook. In: **Zeolites - Useful Minerals**. 2016.

BRUULSEMA, T. Managing nutrients to mitigate soil pollution. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1602–1605, 2018.

CANPOLAT, F. et al. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 5, p. 731–735, 2004.

CARDOSO, A. M. 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, 2015a.

CARDOSO, A. M. et al. 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, 2015b.

CHEN, J. et al. Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **J Colloid Interface Sci**, v. 300, n. 2, p. 491–497, 2006.

CHENG, Q. et al. Study on the adsorption of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by NaCl-modified zeolite. **PLoS ONE**, v. 12, n. 5, p. 1–12, 2017.

CHMIELEWSKÁ, E.; HODOSSYOVÁ, R.; BUJDOŠ, M. Kinetic and thermodynamic studies for phosphate removal using natural adsorption materials. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 22, n. 5, p. 1307–1316, 2013.

CHOI, J. et al. Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 198–203, 2016.

COLLINS, F. et al. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, n. July 2019, p.

109667, 2020.

CONAMA. Resolução Nº 420, De 28 De Dezembro De 2009. **Diário Oficial da União nº 249**, v. 2013, p. 81–84, 2009.

DA AGRICULTURA, M. et al. MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS PARA FERTILIZANTE E CORRETIVOS MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS PARA FERTILIZANTES E CORRETIVOS Colaboradores do MAPA. p. 240, 2017.

DAITX, T. DA S. Obtenção E Caracterização De Sistemas Poliméricos Biodegradáveis De Poli (Hidroxibutirato) (Phb) Utilizados Na Liberação Controlada De Fertilizantes Obtenção E Caracterização De Sistemas Poliméricos Biodegradáveis De Poli (Hidroxibutirato) (Phb). p. 103, 2016.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. **Chemistry of Materials**, 1992.

DE AQUINO, T. F. et al. CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. **Fuel**, 2020.

DE AQUINO. T.F. et al. **Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de CO₂**. Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. **Anais**. 2017

DE AQUINO. T.F. et al. **SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO X A PARTIR DE CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL PARA A CAPTURA DE CO₂**. Tese. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2018.

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

DENG, T. Recent advance in synthesis and application of heteroatom zeolites. **Chinese Chemical Letters**, p. 127065, 2020.

DIONISIOU, N. S.; MATSI, T.; MISOPOLINOS, N. D. Phosphorus adsorption-desorption on a surfactant-modified natural zeolite: A laboratory study. **Water, Air, and Soil Pollution**, 2013.

DUBEY, A.; MAILAPALLI, D. R. Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies. **Environmental Technology and Innovation**, v. 16, p. 100452, 2019.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2017. 2. ed. Rio de Janeiro. v. 2

ESTEVAM, S. T. **Síntese de zeólita potássica do tipo merlinoíta a partir de cinza de carvão mineral para aplicação como fertilizante**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

FERRARINI, S. F. et al. **CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES DA USINA TERMELÉTRICA JORGE LACERDA – SC VISANDO SUA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE ELEVADA**. Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil. Porto Alegre, 2015.

FERRARINI, S. F. et al. Evaluation of the Sustainability of Integrated Hydrothermal Synthesis of Zeolites Obtained from Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 7, p. 1464–1479, 2018.

FERRARINI, S. F. S. F. et al. Integrated synthesis of zeolites using coal fly ash: Element distribution in the products, washing waters and effluent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 11, p. 2034–2045, 2016.

FERREIRA, L. C. S. **Recuperação de nutrientes de esgoto tratado após filtração em membranas**. Universidade Federal de Pernambuco. Tese. 2014.

FERRETTI, G. et al. Short-Term Response of Soil Microbial Biomass to Different Chabazite Zeolite Amendments. **Pedosphere**, v. 28, n. 2, p. 277–287, 2018.

FIGUEIREDO, V. Avaliação da contaminação do solo por metais provenientes de indústrias recicladoras de chumbo. 2004.

FLORES, C. G. et al. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, v. 70, p. 263–271, 2017.

GOLLAKOTA, A. R. K.; VOLLI, V.; SHU, C. M. **Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review** *Science of the Total Environment*, 2019.

GOSCIANSKA, J. et al. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 72–81, 2018.

GUAYA, D. et al. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 204–213, 2015.

GUAYA, D. et al. Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1737–1746, 2016.

GUO, H. et al. Nano-enabled fertilizers to control the release and use efficiency of nutrients. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 6, p. 77–83, 2018.

HAMMERSCHMITT, M. E. **ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CARVÃO E DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**. Dissertação. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul ESCOLA, 2018.

HE, Y. et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite. **Chemosphere**, v. 164, p. 387–395,

2016.

HE, Y. et al. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 995–1004, 2017.

HEMALATHA, T.; RAMASWAMY, A. **A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete** **Journal of Cleaner Production**, 2017.

HERMASSI, M. et al. Powdered Ca-activated zeolite for phosphate removal from treated waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 7, p. 1962–1971, 2016.

HERMASSI, M. et al. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 160–169, 2017.

HU, T. et al. Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 10, 2017.

IBRAM. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. **Instituto Brasileiro de Mineração-IBRAM**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2012.

IFA. **GLOBAL SUSTAINABILITY REPORT 2019**. Sustainability Report.2019

IQBAL, A. et al. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 258–267, 2019.

IZIDORO, J. DE C. Síntese e Caracterização de zeólitas **Cinzas Volantes do Carvão**. [s.l.] USP, 2013.

JHA, B.; SINGH, D. N. Fly Ash Zeolites. **Advanced Structured Materials**, 2016a.

Ji, X. et al. Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 1–7, 2015.

JIANG, C. et al. Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite. **Journal of colloid and interface science**, v. 402, p. 246–252, 2013a.

JUAN, R. et al. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1811–1821, 2007.

KIANFAR, E. et al. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review. **Microchemical Journal**, v. 156, n. March, p. 104822, 2020.

KIM, J. H. et al. Laboratory and pilot-scale field experiments for application of iron oxide nanoparticle-loaded chitosan composites to phosphate removal from natural water. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 2018.

LATEEF, A. et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 174–183, 2016.

LAWSON, S. et al. Binderless zeolite monoliths production with sacrificial biopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, n. November 2020, p. 128011, 2021.

LI, J. et al. Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer. **Journal of Hazardous Materials**, 2014.

LI, J.; WEE, C.; SOHN, B. Effect of Ammonium- and Potassium-Loaded Zeolite on Kale (&i>Brassica alboglabra&/i>) Growth and Soil Property. **American Journal of Plant Sciences**, v. 04, n. 10, p. 1976–1982, 2013.

LI, M. et al. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A

comparative review. **Environmental Reviews**, v. 24, n. 3, p. 319–332, 2016.

LI, Y. Y. et al. The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeolite monolith. **Powder Technology**, v. 116, n. 1, p. 85–96, 2001.

LIMLAMTHONG, M.; TESANA, S.; YIP, A. C. K. Metal encapsulation in zeolite particles: A rational design of zeolite-supported catalyst with maximum site activity. **Advanced Powder Technology**, p. 1–6, 2020.

LIU, C.; MA, H.; GAO, Y. Hydrothermal processing on potassic syenite powder: Zeolite synthesis and potassium release kinetics. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 11, p. 2483–2491, 2019.

MACHADO, V. J. **Resposta da cultura do milho aos fertilizantes fosfatados e nitrogenados revestidos com polímeros**. Dissertação. Universidade Federal de Uberlândia. 2012.

MANTO, M. J. et al. Recovery of Inorganic Phosphorus Using Copper-Substituted ZSM-5. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 7, p. 6192–6200, 2017.

MARTA ELIZA HAMMERSCHMITT et al. **Otimização do Processo de Extração de Silício e Alumínio para escala piloto com resíduos de Termoelétrica e Avaliação de Estabilidade do Extrato**. Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. **Anais**.2017

MEHREZ HERMASSI, CESAR VALDERRAMA, ORIOL FONT, NATALIA MORENO, XAVIER QUEROL, NARJÈS HARROUCH BATHIS, J. L. C. Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. **Science of the Total Environment**, p. 137683, 2020.

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.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. Instrução Normativa Nº 39, de 1 de outubro de 2018. **Diário oficial da União**, 2018.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 39** Brasil, 2018.

MITROGIANNIS, D. et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 510–522, 2017a.

MOLLO, L. Efeito da temperatura no crescimento, no conteúdo e na composição de carboidratos não-estruturais de plantas de *Alcantarea imperialis* (Carrière) Harms (Bromeliaceae) cultivadas in vitro. p. 94, 2009.

MONTALVO, S. et al. Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters – A review. **Bioresource Technology**, v. 301, n. October 2019, p. 122808, 2020.

NAKHLI, S. A. A. et al. **Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention**. [s.l.] *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017. v. 228

ONYANGO, M. S. et al. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 3, p. 894–900, 2007.

OTHMAN, A. et al. Nanoporous Sorbents for the Removal and Recovery of Phosphorus from Eutrophic Waters: Sustainability Challenges and Solutions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 10, p. 12542–12561, 2018.

PENGTHAMKEERATI, P.; SATAPANAJARU, T.; CHULARUENGOAKSORN, P. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous

solution. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2469–2476, 2008.

PETROV, I.; MICHALEV, T. Synthesis of Zeolite A: A Review. **НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ (Proceedings - Chemical Technologies)**, n. 51, Book 9.1, p. 30–35, 2012.

PHILIPPI, M. et al. Alternative spectrophotometric method for standardization of chlorite aqueous solutions. **Analytica Chimica Acta**, 2007.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002.

RAIJ, B. VAN. Fertilidade do solo e manejo de nutrientes. **International Plant Nutrition Institute**, 2011a.

RAIJ, B. VAN. Melhorando o ambiente radicular em subsuperfície. **International Plant Nutrition Institute**, 2011b.

RAJONEE, A. A.; ZAMAN, S.; HUQ, S. M. I. Preparation, Characterization and Evaluation of Efficacy of Phosphorus and Potassium Incorporated Nano Fertilizer. **Advances in Nanoparticles**, v. 06, n. 02, p. 62–74, 2017.

RASO, R. et al. Zeolite membranes: Comparison in the separation of H₂O/H₂/CO₂ mixtures and test of a reactor for CO₂ hydrogenation to methanol. **Catalysis Today**, n. March, p. 0–1, 2020.

REGINA, I.; CHAO, S. Remoção De Fósforo De Efluentes De Estações De Tratamento Biológico De Esgotos Utilizando Lodo De Estação De Tratamento De Água. **Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2006**, p. 157, 2006.

RHODES, C. J. Properties and applications of zeolites. **Science Progress**, 2010.

ROCHA JUNIOR, P. R. DA et al. Soil, water, and nutrient losses from management

alternatives for degraded pasture in Brazilian Atlantic Rainforest biome. **Science of the Total Environment**, v. 583, p. 53–63, 2017.

SANCHO, I. et al. Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, p. 244–251, 2017.

SANDOMIERSKI, M. et al. Calcium forms of zeolites A and X as fillers in dental restorative materials with remineralizing potential. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, n. August 2019, p. 109899, 2019.

SANDOMIERSKI, M.; ZIELIŃSKA, M.; VOELKEL, A. Calcium zeolites as intelligent carriers in controlled release of bisphosphonates. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 578, n. December 2019, p. 119117, 2020.

SANTOS, B. R. DOS et al. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340–346, 2015.

SHARMA, P. et al. GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. **Scientific Reports**, v. 6, n. November 2015, p. 1–26, 2016.

SHI, J. et al. Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 2017, n. 3, p. 621–635, 2017.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de Adubação e de Calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. [s.l: s.n.].

SUSASTRIAWAN, A. A. P.; PURNOMO; SANDRIA, A. Experimental study the influence of zeolite size on low-temperature pyrolysis of low-density polyethylene plastic waste. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 17, n. December 2019, p. 100497, 2020.

THAKKAR, H. et al. 3D-Printed Zeolite Monoliths for CO₂ Removal from Enclosed Environments. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 41, p. 27753–27761, 2016.

TRAN, D. N. H. et al. Engineered graphene-nanoparticle aerogel composites for efficient removal of phosphate from water. **Journal of Materials Chemistry A**, 2015.

TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. Solos e fertilidade do solo. In: **Andrei**. [s.l: s.n.].

TSINTSKALADZE, G. et al. Nanomodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. **Annals of Agrarian Science**, v. 14, n. 3, p. 163–168, 2016.

VILAR, CESAR CRISPIM; COSTA, ANTONIO CARLOS SARAIVA; HOEPERS, ALLAN; JUNIOR, I. G. DE S. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO RELACIONADA A FORMAS DE FERRO E ALUMÍNIO EM SOLOS SUBTROPICAIS. **R. Bras. Ci. Solo**, n. 1, p. 1059–1068, 2010.

WAN, C. et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application. **Separation and Purification Technology**, 2017.

WANG, C. et al. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 513–521, 2009.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 11–24, 2010.

WANG, X. et al. Recovery of Ammonium and Phosphate from Wastewater by Wheat Straw-based Amphoteric Adsorbent and Reusing as a Multifunctional Slow-Release Compound Fertilizer. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 4, p. 2068–2079, 2016.

WANG, Z. et al. Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal

fly ash for efficient phosphate removal from lake water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 226–234, 2016c.

WEN, J.; DONG, H.; ZENG, G. **Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities***Journal of Cleaner Production*, 2018.

WU, D. et al. Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. **Fuel**, v. 87, n. 10–11, p. 2194–2200, 2008.

XIE, J. et al. Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. **Fuel**, v. 103, p. 480–485, 2013.

XIE, J. et al. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. **Fuel**, v. 116, p. 71–76, 2014a.

XIE, J. et al. Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 423, p. 13–19, 2014b.

YANG, L. et al. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na₂CO₃. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 250–260, 2019.

YANG, M. et al. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 223–233, 2014.

YOLDI, M. et al. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, n. June, p. 183–191, 2019a.

YOLDI, M. et al. Zeolite synthesis from aluminum saline slag waste. **Powder Technology**, v. 366, p. 175–184, 2020.

ZHAN, Y. et al. Role of zeolite's exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite Yanhui. **Journal of Molecular Liquids journal**, v. 243, p. 624–637, 2017.

ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, 2016.

ZHANG, M. et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 111–121, 2011.

ZHANG, M. et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 26–32, 2012.

ZOU, H.; WANG, Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 87–92, 2016a.

ZOU, H.; WANG, Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 87–92, 2016b.

ANEXOS

Levantamento Economico da zeólita como fertilizante

É importante ressaltar que este tipo de estudo é muito específico já que vários fatores e condicionantes do meio (Tipo de solo, clima regional, tipo de cultura etc.), influenciam diretamente no desempenho do fertilizante.

Assim, optou-se por avaliar as condições de custo do material com base no estudo desenvolvido neste trabalho (cultivo de *Tagete Patula*) sendo que as condições consideradas para estimar o custo da zeólita fertilizante foram:

- Custo de produção para obtenção de 1Kg de zeólita produzida por processo de fusão (ZXF);
- Custo de Fosfato monobásico de potássio adquirido à granel;
- Solubilidade de P_2O_5 e K_2O em água de 15,12 e 9,72% respectivamente;
- Quantidade de solo utilizado por vaso: ~1Kg;
- Cultivo de *Tagete Patula* (Necessita de 155 Kg de P_2O_5 e K_2O por hectare);
- 1 ciclo de adubação;
- pH do solo em 7;
- Cultivo da cultura nos meses de outubro, novembro e dezembro, com oscilações de temperatura ambiente de 12 a 35°C;
- Irrigação diária, sendo variada de acordo com a temperatura do dia.

Diante dessas condições, considerando uma demanda de 155 kg do nutriente específico, neste caso de K_2O por hectare, o custo de produção por Kg de zeólita fertilizante será de R\$28,00, o que resultaria em um total de R\$ 45.322,78 por hectare.

Este valor está 1,5x acima do comercial, no qual foi considerado uma perda média dos nutrientes durante a aplicação. Ou seja, se ao invés de considerar a perda média de um fertilizante comercial for considerada a perda máxima (que pode chegar à 80%), o valor da zeólita fertilizante passaria a ser menor que o do comercial, porém,

como há, conforme mencionado anteriormente, inúmeras situações que podem variar as condições de aplicação, optou-se por manter um valor médio de perda.

APÊNDICES

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11447-y>

REVIEW ARTICLE



Production of zeolitic materials in pilot scale based on coal ash for phosphate and potassium adsorption in order to obtain fertilizer

Beatriz Bonetti¹  · Etienne C. Waldow¹ · Giovanna Trapp¹ · Marta E. Hammerchmitt¹ · Suzana F. Ferrarini^{1,2} · Marçal J. R. Pires¹ · Sabrina T. Estevam³ · Thiago F. D. Aquino³

Received: 22 June 2020 / Accepted: 27 October 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

The use of different types of zeolites (X, Na-P1, and 4A) synthesized by different methods and scales were tested in this work to adsorb nutrients present in synthetic solutions and industrial effluents for later application as fertilizer. Modifications with calcium chloride were performed on the zeolite with the best performance to increase its adsorption capacity. The best performing zeolite was type X (ZXH) produced on a pilot scale by the hydrothermal process. Its adsorption capacity without modification was 149 mg P-PO₄/g zeolite and 349 mg K/g zeolite. With the change, there was a fourfold increase in these results, which were up to threefold higher than reported in the literature. The kinetic model that best characterized the adsorption process was the intraparticle diffusion model, and the equilibrium isotherm was that of Freundlich. The adsorption tests performed with industrial effluent showed high removal of the nutrients of interest (> 90% for PO₄³⁻ and > 95% for K⁺). The desorption tests with zeolites nutrient-loaded from synthetic solutions showed 13 to 24% PO₄³⁻ and 14 to 47% K⁺ release within 24 h, while for zeolite nutrient-loaded from effluent the release were 7 and 100% for PO₄³⁻ and K⁺, respectively. The results we obtained in this work indicated the potential use of zeolites in the treatment of effluent and its application as a fertilizer.

Keywords Zeolite · Pilot scale · Adsorption · Nutrients · Wastewater · Fertilizer

Entrada - beatriz.bonetti x | Email - Beatriz Bonetti - x | E-Fomento x | Dream On - Aerosm x |

← → ↻ Não seguro | efomento.cnpq.br/efomento/login.do?metodo=apresentar

  Plataforma Integrada
Carlos Chagas

Bolsista

Resultado Final

Identificação da Proposta

Número do Processo: 203145/2019-4 **Solicitante:** Beatriz Bonetti
Chamada: SWE 2019
Título do Projeto: Encapsulamento de zeólitas carregadas com macronutrientes em matrizes poliméricas para a produção de Fertilizante Comercial

Parecer de Deliberação Final

Nota Final

Nota	Ordem	Prioridade
9,80		

Resultado da Avaliação

Favorável

Menu Lateral:

- Avisos e Pendências
- Propostas e Pedidos
 - Novos
 - Submetidos
 - Reconsideração
 - Prorrogação
- Relatório Técnico e Prestação de Contas
- Seu Currículo Lattes
- Termos de Concessão
- Gerenciamento de sua Bolsa
- GRU



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br