



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SABRINA TEIXEIRA ESTEVAM

**SÍNTESE DE ZEÓLITA POTÁSSICA DO TIPO MERLINOÍTA A
PARTIR DE CINZAS LEVES DE CARVÃO MINERAL PARA
APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE**

FLORIANÓPOLIS

2020

Sabrina Teixeira Estevam

**SÍNTESE DE ZEÓLITA POTÁSSICA DO TIPO MERLINOÍTA A PARTIR DE
CINZAS LEVES DE CARVÃO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares e Prof Dr. Thiago Fernandes de Aquino.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Estevam, Sabrina Teixeira
SÍNTESE DE ZEÓLITA POTÁSSICA DO TIPO MERLINOÍTA A PARTIR
DE CINZAS LEVES DE CARVÃO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE
/ Sabrina Teixeira Estevam ; orientador, Humberto Gracher
Riella, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Thiago
Fernandes de Aquino, 2020.
97 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Cinzas leves de carvão. 3.
Zeólita Merlinoíta. 4. Fertilizantes potássicos. I. Riella,
Humberto Gracher. II. Soares, Cíntia. III. Aquino, Thiago
Fernandes de IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Sabrina Teixeira Estevam

Síntese de zeólita potássica do tipo Merlinoíta a partir de cinzas leves de carvão para aplicação como fertilizante

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Marçal José Rodrigues Pires, Dr.

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Prof.(a) Tatiana Gisset Pineda Vásquez, Dr(a).

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Florianópolis, 29 de Maio de 2020.

Dedico este trabalho ao meu companheiro João Pedro Duarte da Silva, aos meus pais, Eraldo Estevam e Isaura Constantino Teixeira Estevam, ao meu sobrinho Enzo, a quem amo muito, e a toda nossa família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu fiel companheiro, João Pedro Duarte da Silva, que está comigo nesta caminhada desde o início de minha graduação até o presente momento. Obrigada pela paciência, obrigada por me ouvir, obrigada por falar comigo, obrigada por me amar e por tantas outras coisas. Te amo.

Agradeço imensamente ao meu colega e amigo Dr. Thiago Fernandes de Aquino, por todo seu apoio nesta minha caminhada acadêmica e profissional. Obrigada pelo incentivo, obrigada por toda a orientação da pós-graduação e também da graduação, obrigada por todo o conhecimento a mim transmitido, obrigada por acreditar na minha capacidade. É até difícil de te agradecer por todo este apoio!

Obrigada a todos os meus colegas de trabalho da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina pelo companheirismo. E, em especial, agradeço às minhas colegas Beatriz Bonetti, Tainá Domingos da Silva e Raiane da Cruz pela ajuda na realização de experimentos, análises e discussões. Obrigada!

Obrigada ao meu orientador Humberto Gracher Riella e minha coorientadora Cíntia Soares, por suas considerações, correções e sugestões para o presente trabalho.

Agradeço também a toda minha família, meus pais (Isaura e Eraldo), meus irmãos (Aline e Edernon), minha sogra (Elenesia Ana), ao meu quase irmão (Bruno Duarte da Silva) e todo nossa família por todos os momentos de convivência e conversas.

Gostaria ainda de agradecer a todos aqueles que de alguma forma me auxiliaram na minha caminhada e na execução deste trabalho e que não puderam ser aqui citados. Obrigada.

Amar e mudar as coisas me interessa mais. (Belchior, 1976)

RESUMO

Com o crescente aumento da população mundial e da globalização da economia, a melhoria na eficiência de fertilização de culturas agrícolas vem sendo cada vez mais estudada. Os principais focos têm sido a redução de custos de importação de fertilizantes, que atualmente no Brasil possuem mais de 50 % de importação, redução de perdas por solubilização e diminuição de riscos ambientais e de segurança. Assim, devido às propriedades estruturais das zeólitas, em especial a capacidade de troca iônica, estudos voltados à aplicação destes materiais como suportes de elementos fertilizantes, principalmente NPK, vem sendo realizados. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de zeólitas do tipo Merlinoíta a partir de cinzas leves de carvão mineral, para posterior aplicação em fertilização. Testes preliminares foram realizados para a avaliação de duas rotas de síntese: (i) método hidrotérmico clássico e (ii) fusão alcalina seguida de reação hidrotérmica. Ambos os processos foram avaliados através da variação dos seguintes parâmetros de síntese: temperatura de reação, tempo de envelhecimento e relações molares H_2O/K_2O e SiO_2/K_2O . A partir destes resultados prévios, faixas de variação de alguns parâmetros foram definidas para a realização de um planejamento experimental da rota hidrotérmica clássica. Os fatores variados no planejamento foram a relação SiO_2/K_2O , o tempo de envelhecimento e a temperatura de reação. A avaliação foi realizada em dois níveis por meio de um planejamento Fatorial 2^3 sem réplicas e aleatório, com um ponto central em duplicata + 2 testes. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura de reação e a relação SiO_2/K_2O possuem influência sobre o processo e um modelo quadrático foi definido para a predição da capacidade de troca catiônica (CTC) de resposta com um R^2 de 0,984576. A análise química das amostras comprovou 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. As amostras obtidas também apresentaram CTC condizentes com outras reportadas em literatura (171,57 – 346,63 cmol/kg) e maiores que o verificado para uma amostra de zeólita natural Clinoptilolita (53,37 cmol/kg), sendo valores considerados apropriados para a aplicação dos materiais em agricultura. Os teores de K_2O total (18,65 – 20,3 %) e solúveis em água (0,89 – 3,23 %) e em ácido cítrico 2 % (14,22 – 18,57 %) verificados ficaram de acordo com o exigido para um fertilizante mineral simples. Nos testes de liberação de K em água e ácido cítrico 0,01 M, os valores máximos obtidos em 15 dias de liberação foram de 6,119 mg/g e 8,194 mg/g, respectivamente. Considerando a taxa de liberação média do nutriente, em comparação com dados de absorção média do K por diferentes culturas, verifica-se que as zeólitas tem grande potencial de suprimento do mesmo 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. Assim, é possível afirmar que os materiais sintetizados cumprem seu papel de liberação lenta do nutriente, tendo grande potencial de aplicação como fertilizantes ricos em K.

Palavras-chave: Cinzas leves de carvão. Zeólita Merlinoíta. Fertilizantes potássicos.

ABSTRACT

With the growing increase in the world population and the globalization of the economy, the improvement in the efficiency of fertilization of agricultural crops has been increasingly studied. The main focuses have been on reducing fertilizer import costs, which currently in Brazil have more 50 % of imports, reducing losses due to solubilization and reducing environmental and safety risks. Thus, due to the structural properties of zeolites, especially the ion exchange capacity, studies on the application of these materials as supports for fertilizing elements, mainly NPK, have been carried out. In this context, this work aimed to obtain Merlinoite zeolites from mineral coal fly ashes, for later application in fertilization. Preliminary tests were carried out to evaluate two synthesis routes: (i) classic hydrothermal method and (ii) alkaline fusion followed by hydrothermal reaction. Both processes were evaluated by varying the following synthesis parameters: reaction temperature, aging time, and $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios. From these previous results, ranges of variation of some parameters were defined to carry out an experimental design of the classic hydrothermal method. The design factors varied were the $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ratio, aging time and reaction temperature. The evaluation was carried out on two levels, by means of Factorial 2^3 planning without replication and random, with a central point in duplicate + 2 tests. The results obtained showed that the reaction temperature and the $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ratio have an influence on the process and a quadratic model was defined for the prediction of the response CTC with an R^2 of 0.984576. The chemical analysis of the samples confirmed the obtaining of zeolites with a $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ratio between 1.41 - 3.46 and K_2O content above 17 %, higher than others reported in the literature. The obtained samples also presented CTC consistent with others reported in the literature (171,57 – 346,63 cmol/kg), and larger than that verified for a sample of natural zeolite Clinoptilolite (53,37 cmol/kg), being values considered appropriate for the application of the materials in agriculture. The total content of K_2O (18.65 – 20.3 %), soluble in water (0.89 – 3.23 %), and soluble in citric acid (14.22 – 18.57 %) K_2O verified were in accordance with the required for a single mineral fertilizer. In the K release tests in water and 0.01 M citric acid, the maximum values reached in 15 days of release were 6.119 mg/g and 8.194 mg/g, respectively. Considering the average release rate of the nutrient, compared to data of average absorption of K by different crops, it appears that zeolites have great potential to supply it for longer periods of time for less K demanding crops. And, in 15 days, they are able to meet the needs of the most demanding crops. Thus, it is possible to state that the synthesized materials fulfill their role of slow release of the nutrient, having great potential for application as K fertilizers.

Keywords: Coal fly ash. Merlinoite Zeolite. Potassium fertilizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Disponibilidade de alguns elementos essenciais (macro nutrientes e micronutrientes) em função do pH do solo.....	19
Figura 2 – Vistas espaciais da estrutura da zeólita Merlinoíta nos planos: (a) [100] e (b) [001].....	28
Figura 3 – Unidades de construção compostas presentes na estrutura da zeólita Merlinoíta...	28
Figura 4 – Difratoograma de raios X calculado da zeólita Merlinoíta.	29
Figura 5 – Fluxograma geral da metodologia aplicada.	34
Figura 6 – Fluxograma básico do processo de síntese hidrotérmica clássica.....	37
Figura 7 – Fluxograma básico do processo de síntese hidrotérmica com etapa de fusão prévia.	39
Figura 8 – Perfis de difração das amostras com SiO ₂ /K ₂ O de (a) 0,5, (b) 1,0, (c) 1,2 e (d) 1,5.	51
Figura 9 – Análise termogravimétrica das cinzas leves.	52
Figura 10 – TG/DTG das misturas: (a) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 (CZ/KOH = 1,25) e (b) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 (CZ/KOH = 0,50).....	53
Figura 11 – Comportamento térmico das misturas com aquecimento a 550 °C e patamar de 60 min: (a) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e (b) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2.	54
Figura 12 – Testes realizados na temperatura branda (90 – 95 °C): (a) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e Reação = 24 h; (b) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e Reação = 72 h; (c) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e Reação = 24 h; (d) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e Reação = 72 h.....	55
Figura 13 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): (a) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e H ₂ O/K ₂ O = 100; (b) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e H ₂ O/K ₂ O = 70; (c) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e H ₂ O/K ₂ O = 100; (d) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e H ₂ O/K ₂ O = 70.....	57
Figura 14 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): variação do tempo de envelhecimento: (a) para a relação SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e (b) para a relação SiO ₂ /K ₂ O = 1,2.	57
Figura 15 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): variação do tempo de reação para a relação SiO ₂ /K ₂ O = 1,2.....	58
Figura 16 – Testes realizados na temperatura branda (90 – 95 °C) e H ₂ O/K ₂ O = 100: (a) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e Reação = 24 h; (b) SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e Reação = 72 h; (c) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e Reação = 24 h; (d) SiO ₂ /K ₂ O = 0,5 e Reação = 72 h.....	59

Figura 17 – Testes realizados na temperatura branda (90 – 95 °C) e $H_2O/K_2O = 70$: (a) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e Reação = 24 h; (b) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e Reação = 72 h; (c) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e Reação = 24 h; (d) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e Reação = 72 h.....	60
Figura 18 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): (a) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e $H_2O/K_2O = 100$; (b) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e $H_2O/K_2O = 70$; (c) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e $H_2O/K_2O = 100$; (d) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e $H_2O/K_2O = 70$	60
Figura 19 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C), variação do tempo de envelhecimento: (a) para a relação $SiO_2/K_2O = 0,5$ e (b) para a relação $SiO_2/K_2O = 1,2$	61
Figura 20 – Difrátogramas das amostras obtidas no planejamento experimental: (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5, (f) P6, (g) P7 e (h) P8.	67
Figura 21 – Difrátogramas das amostras dos pontos centrais e das amostras acrescentadas no planejamento experimental: (a) P9, (b) P10, (c) P11 e (d) P12.	68
Figura 22 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o modelo de capacidade de troca catiônica, para $\alpha = 0,25$ e F_c (F crítico) = 5,83.....	74
Figura 23 – Gráfico dos valores observados e dos valores preditos.....	76
Figura 24 – Difrátogramas das amostras P4 e P10 (a) antes da solubilização, (b) após solubilização com água e (c) após a solubilização com ácido cítrico 2 %.	78
Figura 25 – Liberação do K (mg/g) das amostras P4 e P10 em água e em ácido cítrico 0,01 M.....	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais classificações de fertilizantes.....	18
Quadro 2 – Parâmetros do planejamento experimental.....	41
Quadro 3 – Principais características dos fertilizantes sintetizados.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formas químicas necessárias para a absorção dos elementos essenciais pelas plantas.	19
Tabela 2 – Valor máximo de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais de macro nutrientes com até 5 % de P ₂ O ₅	20
Tabela 3 – Valores de referência VRP e VRI para os metais pesados tóxicos.....	21
Tabela 4 – Capacidade de troca catiônica de algumas zeólitas sintéticas.	31
Tabela 5 – Condições de reação empregadas em literatura para a obtenção da zeólita Merlinoíta com diferentes matérias primas, (base molar).	33
Tabela 6 – Testes realizados pelo processo clássico.	38
Tabela 7 – Testes realizados pelo processo de duas etapas.	39
Tabela 8 – Planejamento fatorial com 10 experimentos.....	42
Tabela 9 – Experimentos incluídos no planejamento experimental.	42
Tabela 10 – Composição mineralógica da cinza leve (DRX).	47
Tabela 11 – Composição amorfa das cinzas leves (DRX).	48
Tabela 12 – Análise química das cinzas leves, elementos majoritários.	49
Tabela 13 – Análise química das cinzas leves, referente aos elementos traços fitotóxicos, patogênicos ou metais pesados tóxicos.....	49
Tabela 14 - Capacidade de Troca Catiônica das cinzas leves.	50
Tabela 15 – Análise química referente aos elementos majoritários das zeólitas sintéticas obtidas com a relação SiO ₂ /K ₂ O = 1,2 e 0,5 para ambos os processos, em base mássica.....	62
Tabela 16 – Planejamento experimental.....	65
Tabela 17 – Análise química referente aos elementos majoritários das zeólitas sintéticas obtidas pelo planejamento experimental	69
Tabela 18 – Análise química referente aos elementos majoritários das amostras dos pontos centrais e das amostras acrescentadas no planejamento experimental.	70
Tabela 19 – Propriedades de poros das amostras sintetizadas.....	71
Tabela 20 – Capacidade e troca iônica das amostras sintetizadas no planejamento experimental.	72
Tabela 21 – Valores da análise de variância (ANOVA) para efeitos lineares, quadráticos e interações, com correlação quadrática (R ²) de 0,984576.	74
Tabela 22 – Coeficientes de regressão estimados.	75

Tabela 23 – Teores totais e solúveis de K_2O das amostras de zeólita Merlinoíta sintetizadas.....	77
Tabela 24 – Teores máximos de K solúveis em água e em ácido cítrico 0,01 M em até 15 dias de liberação e total solúvel.	80
Tabela 25 – Teor de K presente em algumas culturas.	81
Tabela 26 – Teores máximos de As e Al solúveis em água e em ácido cítrico 0,01 M em até 15 dias de liberação.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Hallenda
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CHA	Chabazita
COD	Crystallography Open Database
CRF	Controlled Release Fertilizer
CT SATC	Centro Tecnológico da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difratometria de Raios X
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FAO	Food and Agriculture organization of the United Nations
FRX	Fluorescência de Raios X
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IZA	International Zeolite Association
LAQIA	Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
MER	Merlinoíta
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
PAN-ICSD	PANalytical Inorganic Crystal Structure Database
SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
SC	Santa Catarina
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária

SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SRF	Slow Release Fertilizer
TEOS	Tetraetilenooortosilicato
TG/DTG	Curvas Termogravimétricas e Derivadas Termogravimétricas
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
USP	Universidade de São Paulo
VRI	Valor de Referência de Intervenção
VRP	Valor de Referência de Prevenção
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
WDFRX	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.2	OBJETIVOS	16
1.2.1	Objetivo Geral.....	16
1.2.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	FERTILIZANTES	17
2.1.1	Fertilizantes potássicos	21
2.2	ZEÓLITAS FERTILIZANTES	23
2.2.1	Zeólita Merlinoíta	27
2.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL	31
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES.....	34
3.1.1	Análise mineralógica das cinzas	35
3.1.2	Análise química das cinzas.....	35
3.1.3	Capacidade de troca catiônica das cinzas.....	36
3.2	OTIMIZAÇÃO PRÉVIA DA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS TIPO MERLINOITA ($K_2AL_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$)	36
3.2.1	Síntese hidrotérmica clássica	37
3.2.2	Síntese hidrotérmica precedida de fusão alcalina.....	38
3.2.2.1	Verificação da etapa de fusão	40
3.2.2.1.1	<i>Verificação das relações SiO_2/K_2O</i>	40
3.2.2.1.2	<i>Verificação da temperatura e do tempo de fusão</i>	40
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	41
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	42
3.4.1	Composição mineralógica das zeólitas.....	43
3.4.2	Composição química das zeólitas	43
3.4.3	Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das zeólitas ...	43
3.4.4	Capacidade de troca catiônica (CTC) do íon Ca^{2+}	44
3.5	TESTES DE PROPRIEDADES DE FERTILIZANTES	44
3.5.1	Testes de solubilidade	45
3.5.2	Testes de liberação de K.....	45

4	RESULTADOS	47
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES	47
4.1.1	Análise mineralógica das cinzas	47
4.1.2	Análises químicas das cinzas	48
4.1.3	Capacidade de troca catiônica (CTC)	50
4.2	VERIFICAÇÃO DA ETAPA DE FUSÃO COM KOH	50
4.2.1	Verificação das relações SiO₂/K₂O	50
4.2.2	Verificação da temperatura e do tempo de fusão	52
4.3	RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO PRÉVIA DA SÍNTESE	55
4.3.1	Zeólitas obtidas pelo método hidrotérmico clássico	55
4.3.2	Zeólitas obtidas pelo método de duas etapas: fusão seguida de reação hidrotérmica	58
4.3.3	Avaliação das propriedades químicas dos produtos obtidos	61
4.3.4	Conclusões parciais	63
4.4	RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	65
4.4.1	Análises mineralógicas das zeólitas	65
4.4.2	Análises químicas das zeólitas	68
4.4.3	Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das zeólitas ...	70
4.4.4	Capacidade de troca catiônica (CTC)	72
4.4.4.1	Avaliação estatística dos dados de CTC	73
4.5	RESULTADOS DAS PROPRIEDADES FERTILIZANTES	76
4.5.1	Testes de solubilidade	76
4.5.2	Testes de liberação de K	78
4.5.2.1	Acompanhamento do Arsênio e do Alumínio	82
4.5.3	Caracterização dos fertilizantes sintetizados	83
5	CONCLUSÕES	84
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da globalização da economia mundial e da própria população, há uma demanda crescente de produtividade no agronegócio, que encara grandes desafios associados a fontes cada vez mais limitadas de terra e água. Neste cenário, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento de novos materiais, que sejam capazes de melhor satisfazer as necessidades nutricionais das culturas agrícolas, evitando desperdícios, problemas ambientais e riscos à segurança dos consumidores (CETEM, 2010; LATEEF et al., 2016).

Dentre os nutrientes necessários para o desenvolvimento de culturas agrícolas tem-se, de forma geral, três classificações: nutrientes principais, nutrientes secundários e micronutrientes. Estes nutrientes são incorporados no solo por meio de agentes fertilizantes. No Brasil, mais de 50 % dos fertilizantes consumidos são importados e especificando-se para o K este número chega a 90 % de importação. O Brasil possui uma única mina de extração de minério de potássio que consegue abastecer apenas cerca de 9% do consumo nacional de KCl. A partir destes dados é possível verificar que a demanda por fertilizantes potássicos no Brasil é muito alta vindo, quase em sua totalidade, de fontes externas do país (CETEM, 2010; MARTOS, 2014; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

Além da baixa oferta interna de fertilizantes potássicos, outra preocupação do setor agrícola brasileiro, e mundial, reside no rendimento dos fertilizantes hidrossolúveis comercialmente utilizados, que apresentam grandes perdas por volatilização, lixiviação e fixação, podendo apresentar até 70 % de perda após sua aplicação. Neste contexto, os chamados fertilizantes de liberação lenta de nutrientes vêm sendo cada vez mais estudados, pois podem diminuir estas perdas e ainda conferir propriedades de interesse ao solo (INÁCIO, 2016; TRINH et al., 2015).

Um grupo de materiais de alto interesse para aplicação como fertilizantes de liberação lenta de nutrientes são as zeólitas, pois estas possuem várias características que as tornam apropriadas para o uso, como: alta capacidade de troca iônica, alta capacidade de retenção de água e alta capacidade de adsorção (BERNARDI et al., 2013; REHÁKOVÁ et al., 2004).

Considerando que as cinzas leves de carvão mineral (ou carvão fóssil) são materiais ricos em Si e Al em sua composição, podendo ser convertidos em materiais de maior valor agregado e para diversos tipos de aplicação, vários estudos já foram realizados visando a utilização de cinzas na síntese de zeólitas, tais como: Sivalingam e Sen (2018), Aquino

(2018), Fukasawa et al. (2017), Cardoso et al. (2015), Lacerda (2015), Musyoka et al. (2013), Izidoro (2013), Cardoso (2012), Kim e Lee (2009), Inada et al. (2005), entre vários outros.

Entretanto, trabalhos utilizando cinzas de carvão para a obtenção de zeólitas para liberação lenta de nutrientes são ainda pouco encontrados, dentre estes trabalhos podem ser citados: Flores (2016), Inácio (2016), Li et al. (2014), Elliot e Zhang (2005), Ferret (2004) e Kikuchi (1999). A partir destas literaturas pode-se verificar que uma das zeólitas mais estudadas para a fertilização de solos é a zeólita Merlinoíta (MER) por se tratar de uma zeólita com grande conteúdo de K em sua composição, sendo ainda facilmente encontrada em sistemas K-Si-Al-H₂O (SKOFTELAND; ELLESTAD; LILLERUD, 2001).

1.2 OBJETIVOS

Nesta seção são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos do presente trabalho.

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar zeólitas do tipo Merlinoíta a partir de cinzas leves de carvão mineral e verificar a possibilidade de sua aplicação como fertilizantes de liberação lenta de potássio.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os principais objetivos específicos do trabalho realizado foram:

- Verificar a possibilidade de aplicação das cinzas leves de carvão mineral coletadas na Usina Jorge Lacerda na síntese da zeólita Merlinoíta para aplicação como fertilizante agrícola;
- Realizar testes preliminares de síntese da zeólita pelo método hidrotérmico clássico e pelo método de fusão prévia para definição de um método e principais fatores a serem empregados em um planejamento experimental;
- Para a rota de melhor desempenho verificar os fatores mais influentes no processo e obter um modelo matemático que represente o mesmo;
- Caracterizar as zeólitas sintetizadas em relação às principais propriedades de interesse, sendo estas: composição mineralógica, composição química, capacidade de troca iônica e propriedades de poro, e comparar com dados de literatura e uma zeólita comercial já utilizada na agricultura;
- Verificar a possibilidade de aplicação das zeólitas sintetizadas como fertilizantes, realizando testes de solubilidade e liberação do K.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos tópicos seguintes são apresentados alguns dos principais conceitos necessários para uma compreensão das atividades realizadas no presente trabalho, bem como conceitos necessários à avaliação dos resultados obtidos.

2.1 FERTILIZANTES

De acordo com a legislação brasileira, Lei N° 6.894 de 1980 (alterada pela Lei n° 12890 de 2013), os fertilizantes são definidos como “a substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais”. Segundo Martos (2014), tem como função a reposição de elementos retirados do solo de modo a manter ou melhorar o seu potencial produtivo.

García e García (2014) comentam que, a princípio, os fertilizantes não influenciam nas características físicas dos solos, sendo apenas usados para sanar as deficiências (químicas) de nutrientes. De acordo com a Instrução Normativa N° 39 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2018), os fertilizantes podem ser classificados de várias maneiras distintas, conforme apresentado no Quadro 1.

Em relação à natureza mineral, os fertilizantes simples são aqueles formados por um único composto químico, com um ou mais nutrientes em sua composição, os fertilizantes complexos apresentam dois ou mais compostos com dois ou mais nutrientes e os fertilizantes mistos são resultantes da mistura física de dois ou mais fertilizantes simples, complexos ou ambos (RAIJ, 2011).

Em relação aos nutrientes, de forma geral, os essenciais para o desenvolvimento de culturas podem ser divididos em: nutrientes principais, nutrientes secundários e micronutrientes. Os nutrientes principais são aqueles necessários em maiores quantidades para o desenvolvimento das plantas (N, P e K). Os nutrientes secundários (S, Ca e Mg) também são necessários em grandes quantidades, e só recebem este nome por convenções comerciais. Muitos utilizam a designação de macro nutriente para o grupo dos nutrientes principais e os secundários. Já os micronutrientes são elementos essenciais para as plantas, porém em menores quantidades, sendo eles B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn (GARCÍA; GARCÍA, 2014; MARTOS, 2014).

Quadro 1 – Principais classificações de fertilizantes.

Característica	Classificação
Natureza física	Sólida; Fluida
Especificação da natureza física (sólidos)*	Granulado e mistura de grânulos; Microgranulado; Pó; Farelado; Pastilha
Especificação da natureza física (fluidos)	Solução; Suspensão; Suspensão Concentrada
Natureza química	Minerais (Inorgânicos); Orgânicos; Mistos (Organominerais)
Natureza mineral	Simplex; Mistos, Complexos
Quantidade de nutrientes**	Mononutriente; Binário; Ternário
Origem do nutriente	Natural; Sintética
Tipo de aplicação	Sólidos solúveis: Foliar; Fertirrigação (via solo); Hidroponia Sólidos insolúveis ou parcialmente solúveis: Direta (via solo) Soluções e suspensões: Foliar; Fertirrigação (via solo); Hidroponia

*A especificação é definida através da granulometria do material, que também é citada na norma.

**Com ou sem nutrientes secundários e micronutrientes.

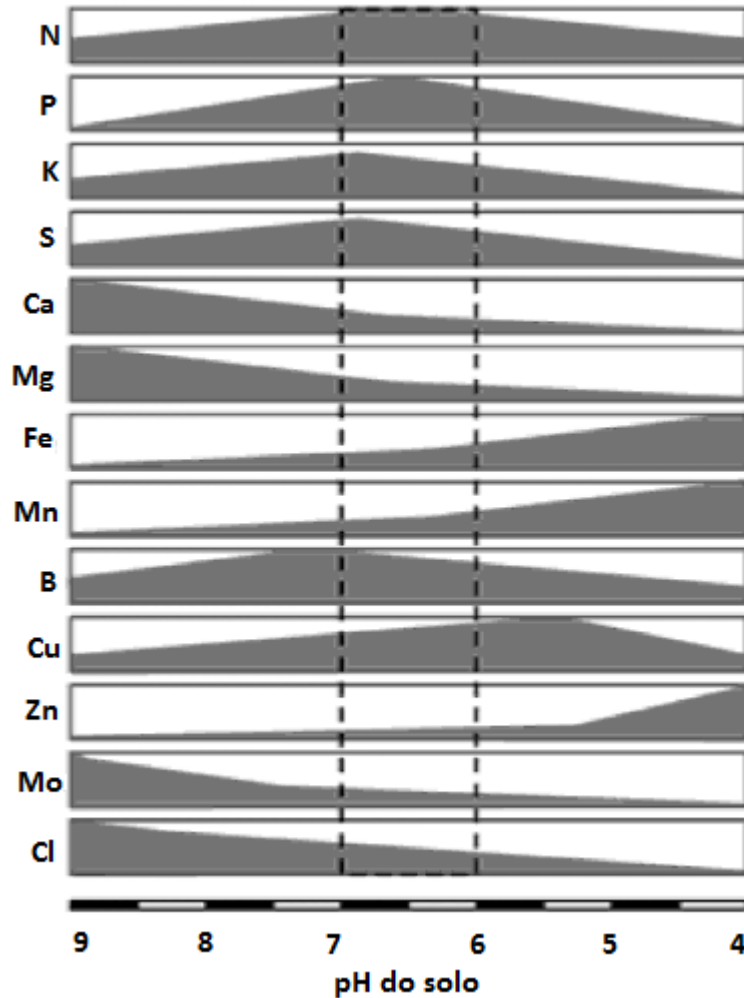
Fonte: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2018).

Além das quantidades necessárias dos elementos no solo, outro fator muito importante citado em várias referências é a disponibilidade dos elementos, que é dependente da sua forma química que, por sua vez, depende fortemente do pH do solo (CETEM, 2010; INÁCIO, 2016; MARTOS, 2014). Na Figura 1 são apresentadas as tendências de disponibilidade dos elementos essenciais em relação ao pH do solo.

De acordo com García e García (2014), considerando-se todas as alterações de disponibilidade dos diversos elementos químicos, tem-se a faixa de pH entre 6 e 7 como a mais apropriada para a máxima assimilação de nutrientes pelas plantas. Porém, estes valores podem ser diferentes para determinados tipos de cultivos, sendo importante a avaliação pontual de cada situação.

Na Tabela 1 são também apresentadas as formas químicas em que os elementos essenciais são absorvidos pelas plantas. Elementos como o K e o Ca, por exemplo, são absorvidos na forma de íons através da dissolução destes no solo. Desde modo, conforme comenta Raij (2011), a quantidade de água disponível no solo também pode afetar a absorção dos nutrientes pelas plantas em virtude da diminuição da difusão dos nutrientes entre o solo e as raízes e da própria atividade das raízes.

Figura 1 – Disponibilidade de alguns elementos essenciais (macro nutrientes e micronutrientes) em função do pH do solo.



Fonte: García e García (2014). Adaptada.

Tabela 1 – Formas químicas necessárias para a absorção dos elementos essenciais pelas plantas.

Macronutrientes	Micronutrientes
Carbono: CO_2 , HCO_3^-	Ferro: Fe^{2+} , Fe^{3+}
Hidrogênio: H^+ , H_2O	Manganês: Mn^{2+}
Oxigênio: O_2 , H_2O	Boro: H_2BO_3^- , HBO_3^{2-}
Nitrogênio: NH_4^+ , NO_3^- , NH_3	Molibdênio: MoO_4^{2-}
Fósforo: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}	Cobre: Cu^{2+}
Potássio: K^+	Zinco: Zn^{2+}
Enxofre: SO_4^{2-} , SO_2	Cloro: Cl^-
Cálcio: Ca^{2+}	
Magnésio: Mg^{2+}	

Fonte: García e García (2014). Adaptada.

García e García (2014) ainda comentam que muitos dos elementos essenciais se encontram naturalmente nos solos, porém alguns destes elementos, necessários em maiores quantidades, precisam ser então adicionados. Entre os elementos mais frequentemente faltantes nos solos se encontram: N, P, K e Mg. Assim, faz-se necessária a adição de fertilizantes ricos nestes elementos para a garantia de maior produtividade.

Além dos elementos importantes para o processo de fertilização no solo, também existem elementos químicos que, se presentes em forma química disponível, podem ser acumulados pelas plantas, inibindo o crescimento, a produção e a qualidade nutritiva das mesmas. Estes elementos são conhecidos como tóxicos (SOKOLOSKI, 1999).

De acordo com a Instrução Normativa SDA N° 27 de 2006 (alterada e republicada em 2016) do Ministério da agricultura (2016) que trata das “concentrações máximas admitidas de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas” são citados como metais pesados tóxicos: Arsênio (Ar), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr) e Mercúrio (Hg). Segundo a referida norma, os limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais, com até 5 % de P₂O₅, são os apresentados na Tabela 2, havendo ainda uma tolerância de 30 % aos resultados analíticos obtidos para estes elementos.

Tabela 2 – Valor máximo de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais de macro nutrientes com até 5 % de P₂O₅.

Metal Pesado	Valor máximo admitido (mg/kg de fertilizante)
Arsênio (As)	10,00
Cádmio (Cd)	20,00
Chumbo (Pb)	100,00
Cromo (Cr)	200,00
Mercúrio (Hg)	0,20

Fonte: Ministério da agricultura (2016).

Além dos limites dos metais pesados definidos para os fertilizantes, ainda existem valores de referência brasileiros definidos para a concentração de alguns elementos traços em solos. Segundo a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (2016), os valores de referência brasileiros para os conteúdos destes no solo são divididos em três valores orientadores. O VRQ (valor de referência de qualidade), o VRP (valor de referência de prevenção) e o VRI (valor de referência de intervenção). O VRQ define a qualidade do solo, tratando-se da concentração natural do elemento no solo, sendo definido por órgãos estaduais. O VRP é a

concentração máxima do elemento no solo, em que ele ainda pode ser utilizado para funções de cultivo. E o VRI é definido como o limite acima do qual existem riscos potenciais ao ambiente ou a saúde humana, indicando, portanto, uma contaminação do solo. Na Tabela 3 são apresentados os valores de VRP e VRI para diversos elementos traços.

Tabela 3 – Valores de referência VRP e VRI para os metais pesados tóxicos.

Metal Pesado	VRP ($\mu\text{g/g}$)	VRI ($\mu\text{g/g}$)
As	15	35
Cd	1,3	3,0
Pb	72	180
Cr	75	150
Hg	0,5	12

Fonte: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (2016).

Considerando-se todos os cuidados citados, as práticas de adubação e irrigação na agricultura são responsáveis por cerca de 50% dos ganhos de produtividade de culturas agrícolas. Além disso, mais de 50 % dos fertilizantes consumidos no Brasil são importados e especificando-se para o K este número chega a 90 % de importação. Assim, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento de novos materiais, que sejam capazes de melhor satisfazer as necessidades nutricionais das culturas agrícolas, evitando desperdícios, problemas ambientais e riscos à segurança dos consumidores (CETEM, 2010; LATEEF et al., 2016; MARTOS, 2014).

2.1.1 Fertilizantes potássicos

O potássio é um nutriente essencial aos fertilizantes agrícolas e possui grande demanda de produção no Brasil, juntamente com o fósforo e o nitrogênio. O potássio pode ser encontrado em várias formas minerais diferentes na crosta terrestre, sendo a silvita (KCl) e a silvinita (mistura de KCl e NaCl) as mais abundantes. O conteúdo de potássio presente nos minerais é geralmente expresso em base de K_2O equivalente, e é estimada uma reserva de 5,8 Gt (bilhões de toneladas), em termos de K_2O equivalente para todos os minerais, em todo o mundo (ano base 2018), incluindo depósitos minerados e não minerados com possibilidade para tal. Cerca de 68 % das reservas estão concentradas na Rússia (34,3 %), no Canadá (20,6 %) e na Bielorrússia (12,9 %) (DNPM, 2014; GOVERNMENT OF CANADA, 2018).

Na América Latina, foram apontadas reservas no Brasil e no Chile. Os depósitos do Brasil se encontram nos estados do Amazonas e Sergipe e contém principalmente silvinita e carnalita ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$). Para as reservas oficiais brasileiras, apresenta-se um valor de, aproximadamente, 13 Mt (milhões de toneladas) de K_2O lavrável, o que representa uma fatia de 0,22 % do total das reservas mundiais, para o ano de 2013, ocupando a 11ª colocação no *ranking* mundial de reservas (DNPM, 2014).

A produção de fertilizantes potássicos cresceu significativamente no último século, chegando a 51,4 Mt em 2019. Cerca de 95 % da produção mundial é realizada na forma de KCl. O restante da produção se divide entre K_2SO_4 e Langbeinita ($\text{K}_2\text{SO}_4.2\text{MgSO}_4$). Em 2019, a América do Norte foi responsável por 36,7 % da produção, seguida pela Europa Oriental e Ásia Central com 32,6 %, Ásia Oriental com 13,6 %, Europa Ocidental com 6,5 % e o restante do mundo foi responsável por 10,6 % da produção. Para este mesmo ano, a América Latina e o Caribe foram responsáveis por apenas 3,1 % da produção (1,6 Mt) (FAO, 2019).

O Brasil possui uma única mina de extração de minério de potássio, a Taquari-Vassouras, que era de propriedade da Vale S/A (Vale Fertilizantes) e foi adquirida pelo grupo americano Mosaic Fertilizantes em 2017, que consegue abastecer apenas 9 % do consumo nacional de KCl. As demais jazidas do Sergipe e do Amazonas ainda não entraram em ciclo de produção, seja por falta de investimentos no setor ou por falta de estudos de viabilidade técnica e econômica (CETEM, 2010; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

De acordo com o Informe Mineral do DNPM (2016), o mercado do Potássio no Brasil, comparando-se o primeiro semestre de 2015 e de 2016, apresentou um aumento na participação das importações minerais na ordem de 18,8 %, chegando a compreender 37,9 % das importações, movimentando no primeiro semestre de 2016, US\$ 967,6 milhões, o que corresponde a 35,68 % do valor total das importações minerais, sendo o Canadá o principal fornecedor de K para o Brasil.

Com os dados levantados é possível verificar que a demanda por fertilizantes potássicos no Brasil é muito alta vindo, quase em sua totalidade, de fontes externas do país e tendo, ainda, uma expectativa de crescimento. Neste cenário, estudos relacionados ao aumento do rendimento dos fertilizantes potássicos utilizados no Brasil torna-se indispensável de modo a auxiliar na diminuição dos custos de importação, com base na diminuição do volume importado destes materiais.

2.2 ZEÓLITAS FERTILIZANTES

Uma preocupação contínua do setor agrícola mundial e, principalmente brasileiro, reside no rendimento dos fertilizantes hidrossolúveis comercialmente utilizados, que apresentam grandes perdas por volatilização, lixiviação e fixação, podendo apresentar até 70% de perda após sua aplicação. O excesso de nutrientes liberados para a água e o solo podem causar efeitos adversos ao meio ambiente, havendo ainda o problema econômico associado ao desperdício dos fertilizantes. Neste contexto, os chamados fertilizantes de liberação lenta de nutrientes vêm sendo cada vez mais estudados, pois podem diminuir estas perdas e ainda conferir propriedades de interesse ao solo (INÁCIO, 2016; TRINH et al., 2015).

Dois termos diferentes podem ser encontrados para se referir aos fertilizantes de liberação gradativa de nutrientes sendo eles: Fertilizante de Liberação Controlada (*Controlled Release Fertilizer – CRF*) e Fertilizante de Liberação Lenta (*Slow Release Fertilizer – SRF*). Alguns autores citam que os dois termos podem ser considerados análogos, como (Azeem et al., 2014) e Trenkel (2010). Entretanto, estes mesmos autores e outros citam também que cada termo pode se referir a grupos diferentes de fertilizantes. Inácio (2016), por exemplo cita que um fertilizante CRF é aquele que é dependente de condições ambientais - como temperatura, umidade, tipo de solo, entre outros fatores - enquanto os SRF não teriam esta dependência. Adams, Frantz e Bugbee (2013) também consideram tais termos de forma independente, porém o termo CRF seria melhor aplicado a fertilizantes com revestimento polimérico e o termo SRF seria aplicado aos demais fertilizantes.

Um grupo de materiais de alto interesse para aplicação na agricultura são as zeólitas, pois estas possuem várias características que as tornam apropriadas para o uso. Dentre as suas propriedades, as de maior interesse são: alta capacidade de troca iônica, alta capacidade de retenção de água e alta capacidade de adsorção (BERNARDI et al., 2013; REHÁKOVÁ et al., 2004).

As zeólitas naturais já são amplamente utilizadas para tratamento de solos e, de acordo com Ferret (2004), umas das mais empregadas é a zeólita natural Clinoptilolita, que tem aplicações em controle de umidade e odor de adubos orgânicos, retenção de água do solo, correção do pH de solos ácidos e condicionador de solos. Algumas empresas fornecedoras de zeólitas para agricultura podem ser encontradas atualmente como: Zeocel, Mec Enerji, Geoanthos, Zeo Tech, Celta Brasil, entre outras. Além das zeólitas naturais, existem também fertilizantes minerais utilizados na fertilização via solo. Dentre eles, a Instrução Normativa nº

39 do Ministério da agricultura pecuária e abastecimento (2018), cita o mineral fonolito, que se trata de um silicato de potássio de origem vulcânica, apresentando grande semelhança às zeólitas. Na referida normativa, são estabelecidos os teores mínimos de Si e K₂O (Total = 8 %; Solúvel em ácido cítrico 2 % = 1 %) para este tipo de fertilizante.

Levando em consideração a necessidade contínua de melhoria dos fertilizantes em uso e de desenvolvimento de novos tipos de fertilizantes, a obtenção de zeólitas sintéticas é uma boa alternativa para a utilização, visto que as propriedades de maior interesse podem ser selecionadas em função do tipo de zeólita fabricada, sendo assim possível alcançar rendimentos superiores aos produtos naturais em aplicações específicas (INÁCIO, 2016; TRENKEL, 2010).

Alguns trabalhos já foram desenvolvidos para avaliar a possibilidade de utilização de zeólitas sintéticas como fertilizantes de liberação lenta de nutrientes.

- Lateef et al. (2016) realizaram a síntese de nano partículas de zeólitas (o tipo não foi especificado) por método de coprecipitação utilizando matérias primas comerciais, incluindo silicato de sódio, sulfato de alumínio e hidróxido de alumínio. Micronutrientes e macronutrientes foram impregnados na zeólita através de agitação em soluções contendo os nutrientes e os materiais resultantes foram caracterizados. Os resultados de liberação de nutrientes mostraram uma liberação gradual dos mesmos durante um período de 14 dias e uma melhora na retenção de água do solo em 18% com a adição da zeólita.
- Zwingmann, Mackinnon e Gilkes (2011) avaliaram o uso da forma potássica da zeólita Mesolita na liberação de K para um solo arenoso. Eles realizaram a comparação com o fertilizante KCl comercial através da utilização de diferentes quantidades de ambos no cultivo de plantas em estufa. Parte das plantas foram cultivadas em ambiente de baixa lixiviação e parte em ambiente de alta lixiviação. Para as plantas em alta lixiviação a liberação do K foi similar para ambos os fertilizantes (85 % para o KCl e 75 % para a K-Mesolita) e as plantas apresentaram massa seca similar, porém no ambiente de menor lixiviação as plantas cultivadas com a zeólita apresentaram maior crescimento em massa (quase 50 % maior).
- Andrade et al. (2010) realizaram a incorporação de NH₄NO₃ em zeólita do tipo 4A sintetizada a partir de um caulim e com o uso do método hidrotérmico. Quatro testes de liberação do íon foram realizados, sendo: (i) estático em água deionizada; (ii) estático em água salina; (iii) dinâmico em água deionizada; e (iv) dinâmico em água salina. A liberação do N foi medida em cada caso encontrando-se os seguintes

valores: (i) 3,5 %; (ii) 10,5 %; (iii) 4,5%; e (iv) 11,5 %. Segundo os autores, uma liberação lenta de nutrientes foi observada em 800 h (33 dias) visto que os valores de liberação entre os testes estáticos e dinâmicos não apresentaram grandes variações.

Além dos trabalhos acima citados, o estudo da modificação de zeólitas naturais para uso agrícola é muito encontrado: Maximiano et al. (2018), Ferretti et al. (2018), Gholamhoseini et al. (2018), Tsintskaladze et al. (2017), Carvalho et al. (2015), Bernardi et al. (2013), Werneck et al. (2012), Reháková et al. (2004), entre outros.

Considerando que as cinzas leves de carvão mineral são materiais ricos em Si e Al em sua composição, estas podem ser convertidas em materiais de maior valor agregado e para diversos tipos de aplicação. Vários estudos já foram realizados visando a utilização de cinzas na síntese de zeólitas, tais como: Sivalingam e Sem (2018), Aquino (2018), Fukasawa et al. (2017), Cardoso et al. (2015), Lacerda (2015), Musyoka et al. (2013), Izidoro (2013), Cardoso (2012), Kim e Lee (2009), Inada et al. (2005), entre vários outros.

Entretanto, trabalhos utilizando cinzas de carvão para a obtenção de zeólitas para liberação lenta de nutrientes são ainda pouco encontrados. Abaixo são citadas as bibliografias encontradas com tais estudos:

- Flores et al. (2017a) realizaram a síntese da zeólita Merlinoíta a partir de cinzas leves de carvão mineral do Rio Grande do Sul, com o uso do método hidrotérmico clássico, usando solução alcalina de KOH de 3 e 5 M, para uso como fertilizante potássico. Foram testadas temperaturas de 100 e 150 °C e tempos de 24 e 72 h de reação. Segundo os autores, o produto final de melhor qualidade apresentou apenas a fase cristalina correspondente a zeólita Merlinoíta e a análise química mostrou uma grande incorporação do íon K^+ no material sintetizado. As áreas superficiais encontradas ficaram na faixa de 19,70 a 32,48 m^2/g e a CTC variou de 1,23 a 2,54 mEq/g. Através de medidas de massa seca da parte aérea e da raiz de cultivos de trigo, quantificação de macronutrientes e análise química do solo, os autores concluíram que o uso da zeólita sintética, em uma dose de 150 % do conteúdo recomendado de K_2O , se mostrou apropriada à liberação lenta de nutrientes.
- Inácio (2016) realizou a síntese de zeólitas do tipo 4A, enriquecidas com um sal nitrogenado, a partir de cinzas leves de carvão mineral do Rio Grande do Sul para a aplicação em fertilização. O nitrato de amônio foi utilizado na incorporação chegando-se a um percentual de 21,1 % na zeólita sintética. Ensaios de lixiviação estáticos e dinâmicos foram realizados em comparação com uma zeólita 4A

comercial ocluída com o mesmo sal. Para a amostra sintética a liberação de íons amônio em ensaio dinâmico foi de cerca de 95 % em água e 60 % em solução salina, nos primeiros 20 min, já para os íons nitrato a liberação foi de cerca de 80 % em água e 95 % em solução salina, nos primeiros 20 min. O teste com a zeólita comercial foi realizado apenas para a solução salina e um comportamento semelhante foi observado, a liberação de íons amônio foi de cerca de 87 % e dos íons nitrato de 93 %, nos primeiros 20 min.

- A zeólita Merlinoíta também foi sintetizada a partir de cinzas leves de carvão mineral da China por Li et al. (2014), através de misturas com KOH em bombas de teflon com posterior reação hidrotérmica. Os autores citaram a fórmula molecular $K_2Al_2Si_3O_{10}.3H_2O$ ($K_2O.Al_2O_3.3SiO_2.3H_2O$) em seus resultados para a zeólita Merlinoíta. Diferentes concentrações da solução de KOH (3 e 5 M), diferentes tempos (8, 12 e 24 h) e temperaturas (150 e 200 °C) de reação e diferentes razões de solução KOH/ Cinza Leve (2 e 5 L/kg) foram avaliados. De acordo com os autores as CTCs variaram de 0,6 a 3,4 mEq/g. Infelizmente, os autores não realizaram uma comparação entre o material sintético e um fertilizante de K comercial, porém indicaram que o produto pode ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de nutrientes.
- Elliot e Zhang (2005) utilizaram o método hidrotérmico clássico para a conversão de cinzas leves de carvão mineral em zeólitas. Os produtos sintéticos ainda apresentaram grandes quantidades de quartzo, mulita, hematita e outros minerais não zeolíticos em sua estrutura, entretanto fases zeolíticas como sodalita, NaP1 e chabazita puderam ser produzidas. De acordo com os autores a capacidade de troca iônica dos produtos os qualificam como produtos apropriados para o uso em agricultura, comparando-se com a cinza inicial.
- Ferret (2004) realizou a síntese de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão mineral do Rio Grande do Sul e soluções alcalinas de NaOH e KOH. Usando o KOH a autora obteve produtos com zeólitas F, L, MER e Chabazita (zeólitas potássicas). Os dois melhores produtos zeolíticos potássicos (50K2: zeólita MER – CTC: 55 mEq/100g e 35K6: zeólita Chabazita com traços de MER – CTC: 60 mEq/100g) foram utilizados como fontes de potássio para o estudo do cultivo de plantas de aveia, sendo aplicadas ao solo em proporções de ½, 1 e 2 vezes a dose de K recomendada. Uma mistura comercial de calcário e NPK foi utilizada para comparação dos resultados e um teste branco foi também realizado. De acordo com a autora, os teores de massa seca das

plantas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as diferentes doses aplicadas e do adubo comercial. Porém as quantidades de K absorvidas pelas plantas foram superiores para as doses de zeólitas em relação ao fertilizante comercial (Comercial: 163 mg/vaso; Doses: entre 202 e 294 mg/vaso). Analisando-se o solo, os teores de K residual aumentaram com a aplicação das zeólitas o que indicaria, segundo a autora, uma maior disponibilidade de K conferido pelas zeólitas.

- Kikuchi (1999) realizou a conversão de cinzas de carvão mineral em aluminossilicatos de K e complexos de K e Mg para fertilização. O autor fez a comparação da aplicação do fertilizante sintético com dois fertilizantes comerciais (Sulfato de Potássio e Cloreto de Potássio). Segundo o autor, o fertilizante produzido apresentou maior percentual de absorção pela cultura, maior retenção no solo e menor lixiviação em água.

Como pode ser visto nos textos acima, uma das zeólitas mais estudadas para a fertilização de solos é a zeólita Merlinoíta por se tratar de uma zeólita com grande conteúdo de K em sua composição, sendo ainda facilmente encontrada em sistemas K-Si-Al-H₂O (SKOFTELAND; ELLESTAD; LILLERUD, 2001).

2.2.1 Zeólita Merlinoíta

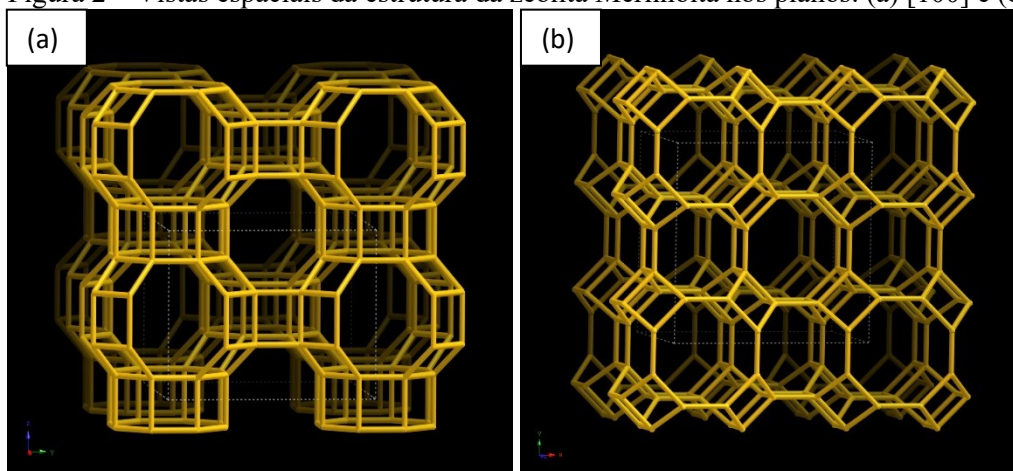
Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association – IZA*), IZA Synthesis Commission (2001), a Zeólita Merlinoíta, foi inicialmente reportada na patente pertencente a Robert M. Milton em 1961, sendo chamada de Linde W pelo autor. A mesma referência ainda informa que a fórmula química do material é de $K_{11}[Al_{11}Si_{21}O_{64}].20H_2O$ ou $5,5 K_2O [5,5 Al_2O_3.21 SiO_2] .20 H_2O$.

De acordo com Skofteland et al. (2001), em sistemas K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O as zeólitas Merlinoíta e Chabazita são as principais fases zeolíticas formadas. Partindo de KOH como reagente, e outras matérias primas de grau analítico, a composição do gel que apresentou a zeólita Merlinoíta de melhor qualidade foi de Al₂O₃:5SiO₂:7,5K₂O.600H₂O, chegando-se a um produto de composição K_{9,5}[Al_{9,5}Si_{22,5}O₆₄].13H₂O (4,75K₂O.4,75Al₂O₃.22,5SiO₂.13H₂O), sendo muito semelhante ao produto sintético reportado no IZA Synthesis Commission (2001).

Os mesmos autores ainda comentam que a zeólita Merlinoíta é geralmente formada em composições de gel com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5 – 18, levando à formação de um produto com relação Si/Al estreita de 1,7 – 2,3.

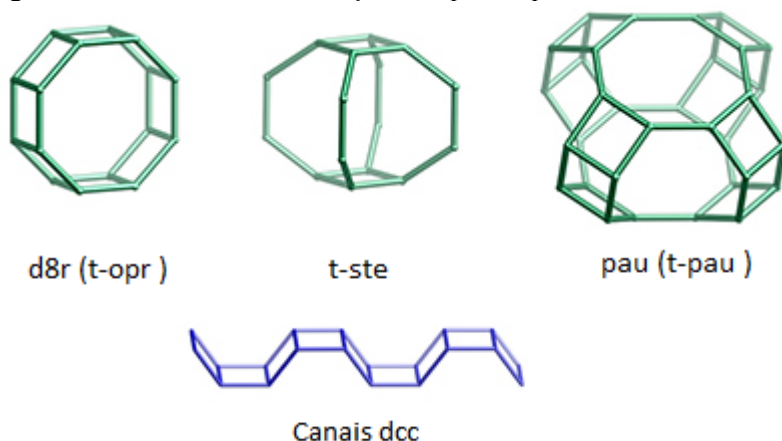
Segundo informações IZA Structure Commission (2007) esta zeólita é classificada como uma MER com grupo espacial I/mmm. Suas vistas [100] e [001] podem ser vistas na Figura 2 (a) e 2 (b), respectivamente. As unidades de construção compostas ou complexas (derivadas das unidades secundárias) presentes são também apresentadas na Figura 3.

Figura 2 – Vistas espaciais da estrutura da zeólita Merlinoíta nos planos: (a) [100] e (b) [001].



Fonte: IZA Structure Commission (2007).

Figura 3 – Unidades de construção compostas presentes na estrutura da zeólita Merlinoíta.



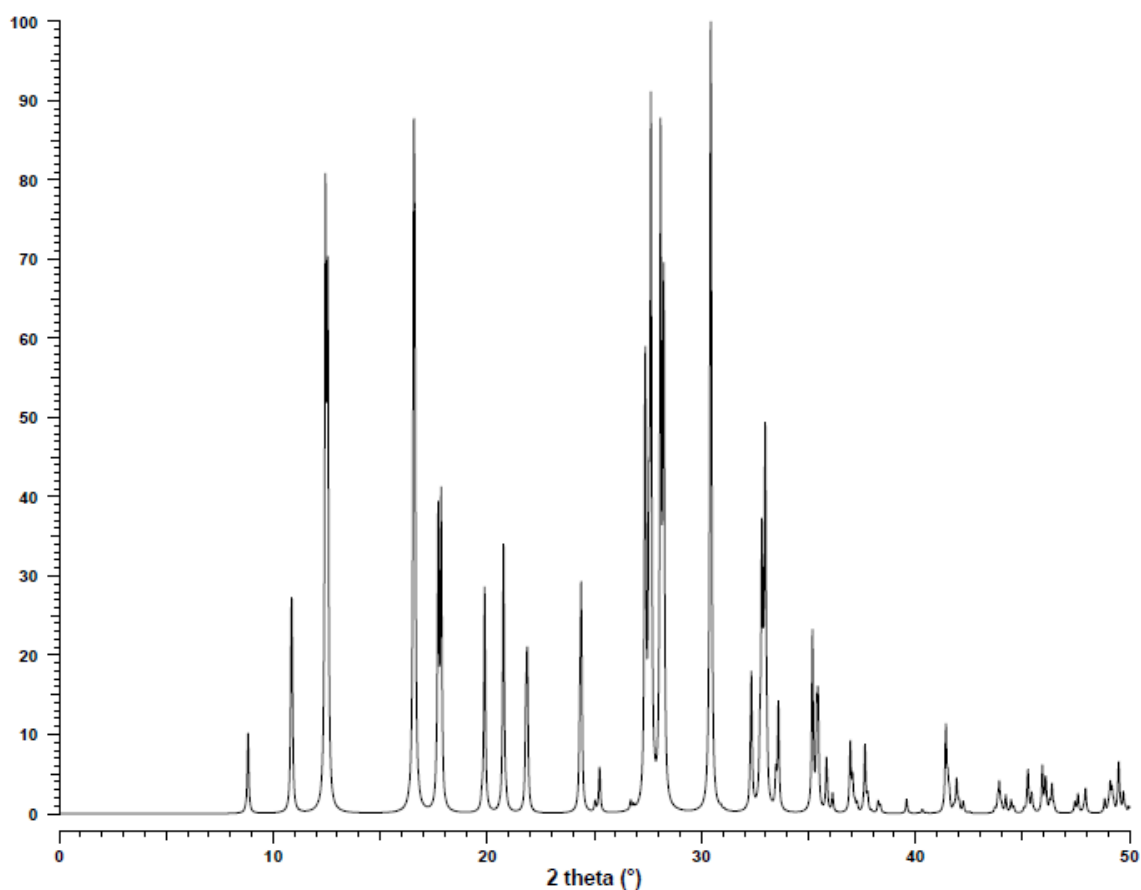
Fonte: IZA Structure Commission (2007).

As cavidades “pau”, também chamadas de cavidades *mer*, são conectadas aos anéis “d8r”, formando as colunas mostradas na Figura 2 (a). As colunas, por sua vez, são conectadas entre si formando um segundo tipo de cavidade a “t-ste”. Sendo assim, na vista da

Figura 2 (b) podemos ver canais intercalados de cavidades “pau” e cavidades “t-ste”. Já as próprias cavidades “pau” são formadas pela ligação dos canais “dcc” com os anéis “d8r” (KONINGSVELD, 2007).

O difratograma de raios X calculado da zeólita Merlinoíta é apresentado na Figura 4. Segundo Treacy e Higgins (2007) os cristais deste tipo de zeólita tem forma retangular ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) com intensidades relativas mais acentuadas em $2\Theta = 12,44; 16,56; 28,09; 28,23; 30,44; 12,54$ e $27,37$. De acordo com a Comissão de Zeólitas Naturais do IZA (IZA Commission on Natural Zeolites [s.d.]), ela apresenta uma forma pseudo-tetragonal, formando uma estrutura ortorrômbica com distribuição de Si e Al variada. Algumas características de zeólitas do tipo Merlinoíta encontradas na literatura são apresentadas na Tabela 4.

Figura 4 – Difratograma de raios X calculado da zeólita Merlinoíta.



Fonte: Treacy e Higgins (2007).

2.2.2 Capacidade troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca iônica de um material pode ser definida como uma capacidade de permitir o movimento entre íons, negativos ou positivos, presentes na estrutura do material quando na presença de outros eletrólitos. De modo a manter uma neutralidade de cargas elétricas, o material deve conter íons móveis de carga oposta aos íons fixos da sua matriz. No caso das zeólitas, estes íons fixos são principalmente íons de Al, pois o desbalanceamento das cargas da estrutura zeolítica é decorrente, principalmente, de substituições isomórficas de átomos de Si (Si^{4+}) por átomos de Al (Al^{3+}), o que confere uma carga superficial negativa nas estruturas (ABRÃO, 2014; CARDOSO, 2016; MELO, 2009; RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008; SILVA, 2016)

A fim de balancear estas cargas negativas, as zeólitas precisam de íons positivos de compensação (cátions) que, geralmente, serão decorrentes de agentes de ativação inicialmente utilizados na obtenção do material, como íons de Na (provenientes do NaOH) e íons de K (provenientes do KOH). A quantidade de cátions necessários para o balanceamento das estruturas é, portanto, altamente dependente da relação Si/Al, podendo ainda ser influenciada por outros fatores como: a estrutura cristalina da zeólita, o pH do meio, o tamanho e a carga do cátion, entre outros (FLORES, 2016; MELO, 2009)

Em relação às cargas dos cátions, quanto maior a carga maior será a força de atração destes com a estrutura zeolítica. Além disso, os cátions podem ser livremente substituídos, respeitando-se o balanço de cargas. Ou seja, 1 Na^+ pode ser substituído por 1 NH_4^+ e 2 Na^+ podem ser substituídos por 1 Ca^{2+} (MELO, 2009; RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008).

A CTC é normalmente obtida pela de acordo com a Equação (1), sendo o peso molecular (PM) geralmente expressado na forma de P_{Me}, peso molecular equivalente (FLORES, 2016; LI et al., 2014; PATRICIA HUBNER et al., 2017). Sendo: $\text{PMe} = \text{PM}/\text{carga do cátion}$. Para o Ca^{2+} temos que $\text{PMe} = 40,1/2 = 20,05 \text{ g/mol}$.

$$\text{CTC} = \frac{(\text{C}_0 - \text{C}_f) * \text{V}_{\text{solução}}}{\text{m}_{\text{sólido}} * \text{PMe}} \quad \text{Eq (1)}$$

Sendo: C_0 e C_f = concentração inicial e final do cátion, em mg/L; $\text{V}_{\text{solução}}$ = volume da solução, em L; $\text{m}_{\text{sólido}}$ = massa do sólido, em g; e PMe = peso equivalente do íon, em g/mol. Neste caso, a CTC é expressa em termos de massa equivalente, podendo ser mEq/g ou mmolEq/g.

Na Tabela 4 são apresentados alguns valores de CTC de zeólitas sintéticas obtidas na literatura. Geralmente os autores expressam os valores em termos de mEq/100g, que equivale a cmolEq/kg.

Tabela 4 – Capacidade de troca catiônica de algumas zeólitas sintéticas.

Autor	Cátion da estrutura	Cátion de troca	Zeólita	CTC (mEq/100g)
Ferret (2004)	K ⁺	Ca ²⁺	MER	55
			CHA + MER	60
Kikuchi (1999)	Na ⁺	Ca ²⁺	^(a) Zeólita	205
Flores et al., (2017b)	K ⁺	NH ₄ ⁺	MER	262
Li et al. (2014)	K ⁺	Ca ²⁺	MER	160
Hubner et al. (2017)	K ⁺	NH ₄ ⁺	MER	194
Inácio (2016)	Na ⁺	Ca ²⁺	LTA	440
Paiva et al. (2004)	Na ⁺	K ⁺	^(a) Zeo-Na	328
Marques (2017)	K ⁺	NH ₄ ⁺	MER	269
			SOD + NaP1 + FAU	190
Izidoro (2013)	Na ⁺	NH ₄ ⁺	SOD + FAU	150

^(a) Tipo de zeólita não especificado. MER = Merlinoíta. CHA = Chabazita. LTA = NaA. SOD = Hidroxissodalita. FAU = NaX

Fonte: Da autora (2020).

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL

Inicialmente a síntese de zeólitas teve como base o modo de formação das rochas que contém material zeolítico, por isso utilizavam-se temperaturas relativamente baixas para a realização das mesmas, considerando-se algumas condições gerais de processo, tais como: reagentes altamente reativos, como géis recém precipitados ou sólidos amorfos; alto pH, conseguido através da adição de hidróxidos de metais alcalinos ou outras bases fortes; baixas condições de temperatura e pressão; auto grau de supersaturação dos componentes do gel, o que leva à nucleação de um grande número de cristais (BRECK, 1974).

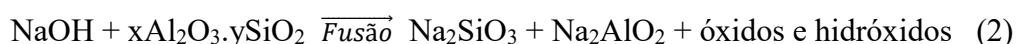
Diversos materiais podem ser utilizados na síntese de zeólitas, desde que contenham uma boa fonte de alumínio ou silício - como cinzas de carvão, cinzas da casca de arroz, resíduos metálicos de alumínio, entre outros (IZIDORO, 2013).

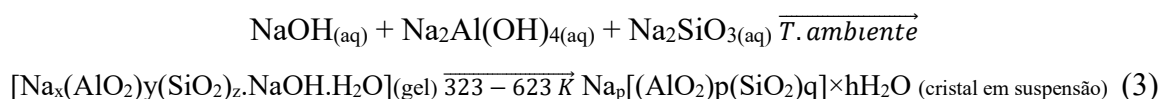
Considerando que as cinzas leves de carvão são principalmente compostas de materiais amorfos e alguns cristais como: quartzo (SiO₂), mulita (2SiO₂ • Al₂O₃), hematita

(Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), estas podem ser convertidas a zeólitas em soluções alcalinas e subsequente precipitação do material zeolítico (QUEROL et al., 2002; TANAKA et al., 2008).

De acordo com Izidoro (2013) diferentes métodos de reação hidrotérmica podem ser utilizados na conversão de cinzas leves em materiais zeolíticos, sendo estes: síntese hidrotérmica clássica; síntese hidrotérmica precedida de uma etapa de fusão (duas etapas); síntese hidrotérmica precedida de digestão alcalina das cinzas (duas etapas) e ainda o método de reação hidrotermal com uso de micro-ondas. Abaixo os principais métodos de síntese hidrotérmica são brevemente explanados:

- (a) Síntese hidrotérmica clássica: baseada na combinação de diferentes métodos de ativação (mas, principalmente com NaOH e KOH como agentes de ativação), proporção solução/cinza (de 1–20 mL/g), temperatura (na faixa de 100 – 200 °C), pressão, tempo de reação (de 3-48 h) e concentração da solução alcalina (de 0,5 a 5 M). Com o devido controle destas variáveis, é possível chegar à diferentes tipos de materiais zeolíticos a partir da mesma amostra de cinza (QUEROL et al., 2002). Entretanto, de acordo com Izidoro (2013), este método geralmente produz uma mistura de zeólitas, ou seja, um produto final impuro e ainda, com grande quantidade de cinzas remanescentes onde somente cerca de 50 % é convertido em zeólitas.
- (b) Síntese hidrotérmica precedida de fusão alcalina: Neste método, primeiramente é realizada uma fusão da mistura cinza-álcali (cinzas e hidróxido), com o objetivo de facilitar a decomposição das fases cristalinas de Si e Al presentes nas cinzas, resultando na formação de silicatos e aluminatos de sódio altamente reativos e solúveis em água favorecendo a formação de zeólitas. Posteriormente, o produto da fusão é dissolvido em água e colocado para reagir hidrotérmicamente. Comparado ao método convencional, o de duas etapas possui alta conversão de cinzas de carvão em zeólitas, além de direcionar o produto da síntese para um único tipo de zeólita, mediante variação dos parâmetros de ativação na etapa do tratamento hidrotérmico (IZIDORO, 2013). As reações que ocorrem no método de síntese de duas etapas com fusão, a partir de cinzas de carvão e NaOH foram citadas por Ojha, Pradhan e Samanta (2004) e são apresentadas nas Equações (2) e (3).





- (c) Síntese hidrotérmica precedida de digestão alcalina: Este método de síntese ocorre em duas etapas. Na primeira, é realizada a extração do silício presente nas cinzas de carvão por meio de agitação com solução alcalina, havendo a geração de um resíduo sólido, e na segunda etapa, uma reação hidrotérmica é realizada com o líquido rico em Si através da adição de uma fonte externa de alumínio, gerando um material zeolítico de alta pureza (IZIDORO, 2013). Além disso, a reutilização do resíduo sólido gerado na extração também é possível, como mostra os trabalhos de (FERRARINI et al., 2018, 2016)

Na Tabela 5 são apresentadas as principais condições de reação empregadas para a obtenção da zeólita Merlinoíta através de diferentes tipos de matérias primas. As relações $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ iniciais utilizadas variam entre 0,67 - 2,2.

Tabela 5 – Condições de reação empregadas em literatura para a obtenção da zeólita Merlinoíta com diferentes matérias primas, (base molar).

Matérias primas	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	Tempo e Temperatura	Referência
KOH, Alumina, Sílica coloidal	5	1,67	33,3	150 °C, 24 h	IZA Synthesis commission (2001) (inicial)
	3,82	3,82	3,64		IZA Synthesis commission (2001) (produto)
KOH, Al (OH) ₃ , **Si	5	0,67	80	150 °C, 10 dias	Skoftealand, Ellestad e Lillerud, (2001) (inicial)
	4,74	4,74	2,74		Skoftealand, Ellestad e Lillerud, (2001) (produto)
KOH, **Al e **TEOS	3,33	3,33	2,5	170 °C, 48 h	Haouas et al. (2014) (produto)
Feldspato potássico, KOH	6,4	1,02	51,6	180 °C, 6 h	Liu et al. (2016) (inicial)
KOH, CLC	5,2	2,2	21,3	100 °C, 3 dias	Ferret (2004) (inicial)
KOH, CLC	3	3	3	150 °C, 8 h	Li et al. (2014) (produto)
KOH, CLC	3	3,28	-	150 °C, 24 h	Flores et al. (2017a) (produto)

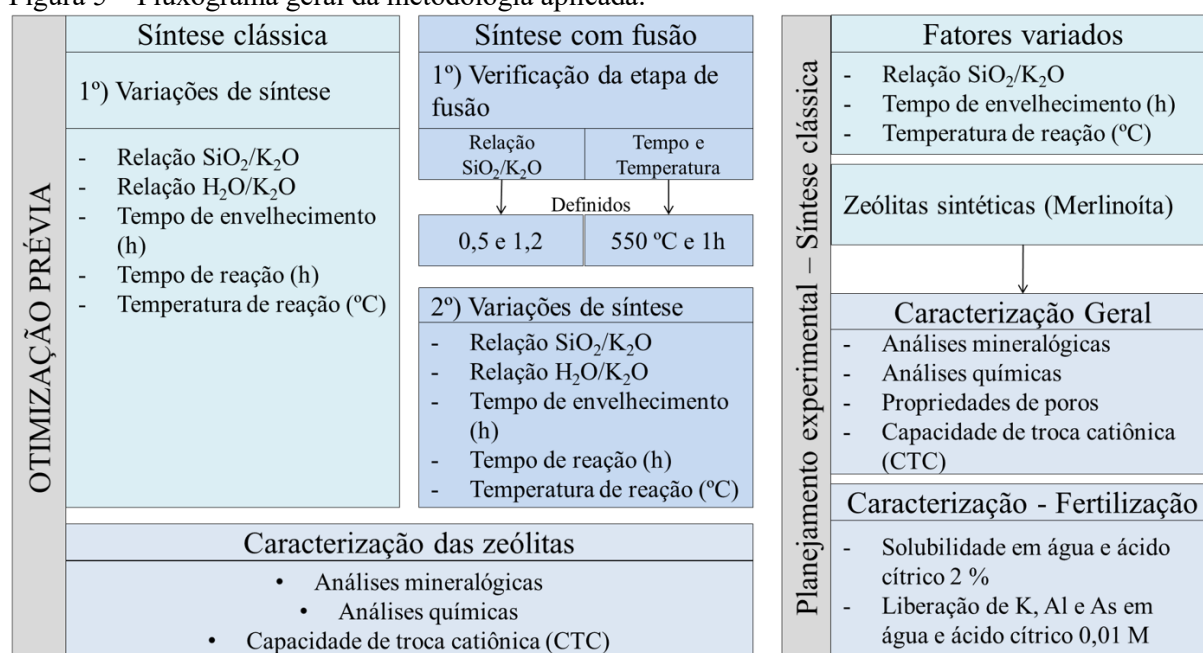
*CLC: Cinzas leves de carvão mineral. **Fontes comerciais não especificadas.

Fonte: Da autora (2020).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são apresentados os materiais utilizados para a realização do presente trabalho, as análises realizadas e os respectivos equipamentos utilizados para a determinação das propriedades de interesse. Além disso, são descritos os procedimentos utilizados no estudo da etapa de fusão das cinzas com KOH e os procedimentos de síntese da zeólita do tipo Merlinoíta. Um fluxograma geral da metodologia aplicada é apresentado na Figura XX.

Figura 5 – Fluxograma geral da metodologia aplicada.



Fonte: Da autora (2020).

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES

As cinzas de leves de carvão mineral utilizadas no presente trabalho foram coletadas na saída do precipitador eletrostático da Unidade 7 do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, unidade pertencente à Engie Brasil Participações Ltda., situada em Capivari de Baixo (SC). As amostras de cinzas volantes foram acondicionadas em sacos plásticos incolores ao abrigo da luz e em temperatura ambiente.

A amostra em questão é a mesma que foi utilizada no trabalho de Aquino (2018), onde são apresentadas algumas das análises de caracterização realizadas. Abaixo são citadas as principais análises de interesse para o presente trabalho.

3.1.1 Análise mineralógica das cinzas

A análise mineralógica das cinzas foi realizada por difratometria de raios X (DRX) no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). O procedimento de análise foi realizado através do método de pó, com o emprego de um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD (*International Center for Diffraction Data*, 2003) e PAN-ICSD (*PANanalytical Inorganic Crystal Structure Database*, 2007). A quantificação das fases foi feita pelo método de Rietveld, utilizando estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD (2007) e padrão interno de fluorita (CaF_2) para auxiliar o cálculo da fase amorfa (AQUINO, 2018).

3.1.2 Análise química das cinzas

A determinação dos elementos majoritários presentes nas cinzas foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI – SC). As amostras foram submetidas à fusão com tetraborato de lítio na proporção 1:10 e posteriormente analisadas em um equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda (WDFRX) modelo PW 2400, marca Philips. As referências utilizadas no equipamento são padrões nacionais e internacionais NIST e IPT (AQUINO, 2018).

A determinação dos elementos traços presentes na amostra foi realizada no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A amostra foi submetida a um procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas (Ethos 1, Milestone) conforme recomendações da norma EPA 3052. As determinações foram feitas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer, modelo Elan DRC 106 II, e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Perkin Elmer, modelo Optima 4300 (AQUINO, 2018).

Para a determinação do Hg, a amostra foi tratada HNO_3 14 mol L^{-1} e a concentração do Hg foi determinada por ICP-MS. Já a determinação do cloro foi realizada pelo método de Piroidrólise com acelerador de decomposição (V_2O_5) e solução absorvedora de NH_4OH 150

mmol L⁻¹. A concentração de Cl foi determinada por cromatografia de íons, com um cromatógrafo da marca Metrohm, modelo Modular IC System (AQUINO, 2018).

3.1.3 Capacidade de troca catiônica das cinzas

A análise da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das cinzas foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI – SC). A CTC foi realizada através de espectrometria de absorção atômica (de acordo com o procedimento interno PR-CRI-106) em um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo ICE 3000.

3.2 OTIMIZAÇÃO PRÉVIA DA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS TIPO MERLINOITA (K₂AL₂Si₃O₁₀·3H₂O)

Nesta seção foram realizados testes exploratórios do processo de síntese, baseados em parâmetros citados na literatura, para fixar alguns fatores e definir um método antes da realização de um planejamento experimental.

Para a síntese da zeólita Merlinoíta, como visto anteriormente, a maioria dos autores utiliza o método clássico de síntese (ELLIOT; ZHANG, 2005; FERRET, 2004; FLORES et al., 2017a, 2017b; LI et al., 2014). Entretanto, em estudos de síntese de outros tipos de zeólita a partir de cinzas leves de carvão mineral, geralmente produtos de maior pureza são alcançados através dos métodos de duas etapas, principalmente com o uso de temperaturas mais brandas de reação (100 °C por exemplo) (AQUINO, 2018; IZIDORO, 2013; SHIGEMOTO; HAYASHI; MIYAURA, 1993).

Assim, para a síntese das zeólitas, dois procedimentos diferentes foram avaliados: (i) síntese hidrotérmica clássica e (ii) síntese hidrotérmica precedida por uma etapa de fusão alcalina. Em ambos os procedimentos, as cinzas leves de carvão mineral foram misturadas com o KOH, Al(OH)₃ e água, em quantidades que proporcionassem a obtenção de relações molares de SiO₂/K₂O = 0,5 ou 1,2, SiO₂/Al₂O₃ = 5 e H₂O/K₂O = 70 ou 100. Para a verificação e ajuste destas relações, a análise química e a análise mineralógica das cinzas leves foram utilizadas, sendo considerados apenas os percentuais de material amorfo. Após esta verificação, calcula-se a quantidade de KOH necessária, em termos de K₂O, para o ajuste da

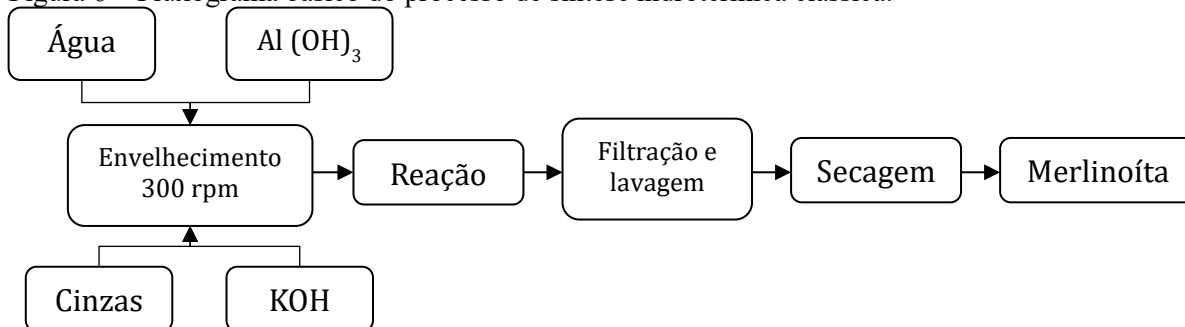
relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, a quantidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$ para o ajuste da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a quantidade de água necessária para o ajuste da relação $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$.

Além disso, levando em consideração que a obtenção da zeólita Merlinoíta já foi reportada em processos de síntese de alta temperatura (150 – 180 °C) e também baixa temperatura (100 °C), ambas as condições de síntese foram testadas (90 - 95 °C e 170 °C). O aquecimento desta etapa foi realizado em estufa. Para a temperatura branda um reator de teflon de 0,5 L foi utilizado, sendo este equipado com um sensor (PT-100) interno para a verificação da temperatura da mistura. Já para a temperatura mais elevada uma mini autoclave de metal revestida internamente de teflon foi utilizada, tendo esta um volume interno de 100 mL e desprovida de termopar interno, assim, neste caso, a temperatura da reação foi controlada pela própria estufa.

3.2.1 Síntese hidrotérmica clássica

Na síntese hidrotérmica clássica, mostrada na Figura 6, as cinzas leves de carvão mineral são misturadas diretamente com o KOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e água. A mistura é levada a uma etapa de envelhecimento em temperatura ambiente (agitação a 300 rpm, 16h) e então colocada em reator fechado, sem agitação, com tempo e temperatura pré-estabelecidos para a etapa de reação. Após a reação, o produto obtido é lavado com água quente (relação mássica $\text{H}_2\text{O}/\text{cinza} = 100$; ~ 80 °C), filtrado sob vácuo, empregando um filtro de filtração média, e levado para secagem em estufa a 105 °C por 24 h. A primeira caracterização realizada no produto é a mineralógica (DRX) para a verificação da formação ou não da zeólita de interesse.

Figura 6 – Fluxograma básico do processo de síntese hidrotérmica clássica.



Fonte: Da autora (2020).

Os testes realizados pelo processo clássico são apresentados na Tabela 6. Como já citado, foram realizadas variações das relações molares de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, tempo de agitação, tempo de reação e temperatura de reação. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi fixada em 5,0, tendo como base os dados de literatura apresentados na Tabela 5. O tempo de reação de 72 h não foi testado para a temperatura de 170 °C, pois, em termos econômicos, uma alta temperatura e um alto tempo de reação podem ser inviáveis em escalas maiores posteriormente.

Tabela 6 – Testes realizados pelo processo clássico.

$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	Tempo de envelhecimento (h)	Tempo de reação (h)	Temperatura de reação (°C)
1,2	100	16	24	90 - 95
0,5	100	16	24	90 - 95
1,2	100	16	72	90 - 95
0,5	100	16	72	90 - 95
1,2	100	16	24	170
1,2	70	16	24	170
0,5	100	16	24	170
0,5	70	16	24	170
1,2	100	0,5	24	170
0,5	100	0,5	24	170
1,2	100	3	24	170
0,5	100	3	24	170
1,2	100	9	24	170
1,2	100	16	8	170
1,2	100	16	48	170

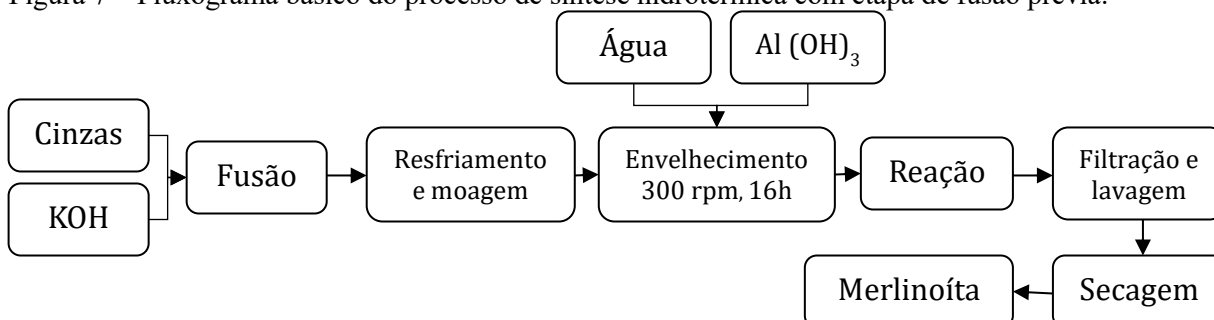
Fonte: Da autora (2020).

3.2.2 Síntese hidrotérmica precedida de fusão alcalina

No processo precedido por fusão alcalina, as cinzas e o KOH (mistura seca) são aquecidos (fundidos) em alta temperatura, depois são misturados com o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e água, para o envelhecimento, e depois seguem para a reação. A etapa de fusão foi realizada em mufla a 550 °C por 1 h (testes preliminares de termo gravimetria foram realizados para se determinar

estes parâmetros, conforme apresentado a seguir no item 3.2.2.1). Um fluxograma do processo é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma básico do processo de síntese hidrotérmica com etapa de fusão prévia.



Fonte: Da autora (2020).

Os testes realizados pelo processo de duas etapas são apresentados na Tabela 7. Novamente foram realizadas variações das relações molares de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, tempo de envelhecimento, tempo de reação e temperatura de reação. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ também foi fixada em 5,0.

Tabela 7 – Testes realizados pelo processo de duas etapas.

$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	Tempo de envelhecimento (h)	Tempo de reação (h)	Temperatura de reação (°C)
1,2	100	16	24	90 - 95
1,2	70	16	24	90 - 95
0,5	100	16	24	90 - 95
0,5	70	16	24	90 - 95
1,2	100	16	72	90 - 95
1,2	70	16	72	90 - 95
0,5	100	16	72	90 - 95
0,5	70	16	72	90 - 95
1,2	100	16	24	170
1,2	70	16	24	170
0,5	100	16	24	170
0,5	70	16	24	170
1,2	100	0,5	24	170
0,5	100	0,5	24	170

Fonte: Da autora (2020).

3.2.2.1 Verificação da etapa de fusão

Tendo como base o trabalho realizado por Aquino (2018), onde a fusão de misturas de cinzas leves de carvão mineral e NaOH foram avaliadas com o uso das técnicas de ATG (Análise Termogravimétrica) e DRX (Difratometria de Raios X), no presente estudo a etapa de fusão de misturas de cinzas leves e hidróxido de potássio (KOH) foram também avaliadas por meio destas técnicas.

3.2.2.1.1 Verificação das relações SiO_2/K_2O

A fim de verificar se as fases mais estáveis das cinzas são realmente desestabilizadas e substituídas por fases mais solúveis após a etapa de fusão, foram realizadas misturas das cinzas leves com KOH nas relações SiO_2/K_2O de 0,5, 1,0, 1,2 e 1,5, tendo como base os dados de literatura apresentados anteriormente (Tabela 5). As misturas foram submetidas a uma fusão por 60 min a 500 °C e então ensaios de difratometria de raios X (DRX) foram realizados, a fim de verificar as fases cristalinas ainda presentes nas amostras após o procedimento. Com estes testes foi possível também definir dentre as quatro relações, quais seriam mais interessantes de serem testadas. As análises de DRX foram realizadas conforme procedimento descrito na seção 3.4.1.

3.2.2.1.2 Verificação da temperatura e do tempo de fusão

O uso da técnica de ATG foi adotado principalmente para apontar as faixas de temperatura onde ocorrem as modificações de fase na mistura, através de gráficos de TG/DTG *versus* temperatura, o que pode caracterizar a degradação das fases cristalinas mais estáveis das cinzas (quartzo, mulita e hematita) e, portanto, a faixa mais adequada de fusão para a posterior síntese das zeólitas. Além disso, é também possível verificar o tempo máximo necessário para a fusão a partir de curvas de TG/DTG *versus* tempo para determinadas temperaturas de trabalho. Os procedimentos foram realizados no Centro Tecnológico (CT SATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), com o auxílio de um equipamento Analisador Termogravimétrico e de Calorimetria Diferencial (TGA-DSC), modelo SDT Q650, da marca TA Instruments.

Para a obtenção das curvas TG/DTG *versus* temperatura, o aquecimento das amostras foi realizado até 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e, a fim de

comparação, a análise das cinzas leves também foi realizada. As análises foram realizadas para amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ de 0,5 e 1,2, tendo como base os resultados das análises de DRX citadas na seção 3.2.1.

Para a obtenção das curvas TG/DTG *versus* tempo o aquecimento das misturas foi realizado até a temperatura desejada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ permanecendo nesta temperatura por 1 h. A temperatura testada foi a de $550\text{ }^\circ\text{C}$, com base nos resultados de perda de massa *versus* temperatura descritos acima.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com os resultados obtidos nos experimentos prévios, apresentados na seção 3.2, foi possível avaliar os fatores mais influentes na síntese da zeólita Merlinoíta, quatro fatores principais foram identificados: a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, o tempo de envelhecimento, o tempo de reação e a temperatura de reação. No planejamento experimental a seguir o método clássico foi utilizado, conforme descrito na seção anterior, o tempo de reação foi fixado em 24 h e os outros três fatores foram utilizados para a realização do planejamento.

No Quadro 2 são apresentados os parâmetros utilizados na montagem da tabela de experimentos (Tabela 8). Os três fatores anteriormente citados foram avaliados em dois níveis por meio de um planejamento Fatorial do tipo 2^3 sem réplicas, com um ponto central em duplicata e aleatório. O Experimento 1 apresenta condições já avaliadas nos experimentos prévios.

Quadro 2 – Parâmetros do planejamento experimental.

Fatores	A: $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (Níveis: $R_{-1} = 1,2$ e $R_{+1} = 2,0$) B: Temperatura de reação (Níveis: $T_{-1} = 150\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{+1} = 170\text{ }^\circ\text{C}$) C: Tempo de envelhecimento (Níveis: $t_{-1} = 9\text{ h}$ e $t_{+1} = 16\text{ h}$)
Ponto Central	A = 1,6 B = $160\text{ }^\circ\text{C}$ C = 12,5 h
Tratamento	Fatorial 2^3 sem réplicas
Variável de resposta	Y: Capacidade de troca catiônica (CTC)
Número de corridas	$2^3 + 2$ pontos centrais = 10

Fonte: Da autora (2020).

Além disso, após a avaliação estatística dos resultados obtidos com os experimentos, verificou-se a necessidade de adição de mais dois testes ao planejamento experimental e estes são apresentados na Tabela 9. Estes testes foram incluídos a fim de se avaliar efeitos quadráticos dos fatores na variável de resposta.

Tabela 8 – Planejamento fatorial com 10 experimentos.

Experimento	A	B	C	Código
1	1,2	170	16	P1
2	1,2	170	9	P2
3	1,2	150	16	P3
4	2	170	16	P4
5	2	170	9	P5
6	2	150	16	P6
7	2	150	9	P7
8	1,2	150	9	P8
9	1,6	160	12,5	P9
10	1,6	160	12,5	P10

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 9 – Experimentos incluídos no planejamento experimental.

Experimento	A	B	C	Código
11	0,5	170	3	P11
12	1,2	170	24	P12

Fonte: Da autora (2020).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Conforme citado anteriormente, todas as amostras obtidas na etapa de otimização prévia foram avaliadas em relação as suas composições mineralógicas (DRX) e as melhores amostras obtidas foram também avaliadas quanto as suas composições químicas (FRX) e capacidade de troca catiônica (CTC). Já as amostras obtidas a partir do planejamento experimental foram todas avaliadas conforme sua composição mineralógica (DRX),

composição química (FRX), propriedades de poros (BET-BJH) e capacidade de troca catiônica (CTC). Os procedimentos utilizados na realização das análises são apresentados nos subtópicos a seguir.

3.4.1 Composição mineralógica das zeólitas

A verificação das fases cristalinas presentes nos produtos obtidos nas sínteses foi realizada pela técnica de difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, com o auxílio de um Difratorômetro de Raios X modelo LabX XRD 6100 da marca Shimadzu. Os parâmetros utilizados foram os seguintes: Tubo de raios X: Cu; Voltagem: 40 kV; Corrente: 30 mA; ângulo de análise: 4 – 70 °; com Monocromador; Fendas: D = 1 mm, S = 1 mm e R = 0,3 mm. A identificação das fases foi realizada com o uso do software Match!3 e com o banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). Os gráficos finais foram obtidos com o uso do software Origin 2019. As análises foram realizadas no Centro Tecnológico SATC (CT SATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

3.4.2 Composição química das zeólitas

As composições químicas das amostras foram obtidas com o uso de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX), modelo EDX 7000 da marca Shimadzu, por dispersão de energia. Antes das análises as amostras foram submetidas ao ensaio de perda ao fogo de acordo com a ASTM D7348-07. As análises foram realizadas no Centro Tecnológico SATC (CT SATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

3.4.3 Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das zeólitas

As propriedades de poros das amostras foram verificadas com o uso da técnica de adsorção de nitrogênio, com o auxílio de um analisador de poros, modelo Quadrasorb Evo, da marca Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas por 3 h a 300 °C. As análises foram realizadas no Centro Tecnológico SATC (CT SATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

3.4.4 Capacidade de troca catiônica (CTC) do íon Ca^{2+}

A capacidade de troca iônica foi calculada pelo método de simples troca, em que os íons K^+ presentes nas zeólitas foram trocados por íons Ca^{2+} de soluções puras de CaCl_2 (FLORES, 2016; LI et al., 2014). As zeólitas foram colocadas em contato com uma solução de CaCl_2 0,1 M, em uma proporção de 1g/100mL. Para os testes de otimização prévia, as misturas foram mantidas sob agitação constante (300 rpm) por 30 min e então filtradas, já para os testes do planejamento experimental a agitação foi mantida por 24 h (devido a testes adicionais realizados). Os materiais resultantes foram secos em estufa a 105 °C por 12 h. A fim de comparação, o procedimento também foi realizado com uma zeólita comercial Clinoptilolita.

A concentração dos íons Ca^{2+} do material zeolítico antes e depois da troca foi determinada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e a composição do líquido foi calculada por balanço de massa. O procedimento foi realizado no Centro Tecnológico da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), Criciúma (SC).

A capacidade de troca catiônica equivalente (CTC em cmol/kg) das amostras, por unidade de massa de zeólita, foi calculada de acordo com a Equação (4).

$$CTC = \frac{(C_0 - C_f) * V_{\text{solução}}}{m_{\text{sólido}} * P_{\text{Me}}} * 100 \quad (4)$$

Onde: C_0 = concentração inicial de íons Ca^{2+} na solução (mg/L); C_f = concentração final de íons Ca^{2+} no extrato (mg/L); $V_{\text{solução}}$ = volume da solução (L); $m_{\text{sólido}}$ = massa de zeólita utilizada (g); P_{Me} = peso molecular equivalente do Ca^{2+} (20,05 g/mol).

A fim de se verificar a metodologia adotada, uma amostra de zeólita NaX comercial, foi submetida ao mesmo procedimento. A CTC obtida foi de 511,97 cmol/kg (5,12 mEq/g), sendo um valor típico para este tipo de zeólita, validando o método adotado.

3.5 TESTES DE PROPRIEDADES DE FERTILIZANTES

Após a análise dos resultados de caracterização das amostras do planejamento experimental, a amostra de CTC mais baixa e a amostra de CTC mais alta foram selecionadas para serem submetidas a testes de algumas propriedades de fertilizantes.

3.5.1 Testes de solubilidade

De acordo com a Instrução Normativa N° 39, publicada pelo Ministério da agricultura pecuária e abastecimento (2018), a solubilidade de fertilizantes de K_2O deve ser avaliada em relação aos seus teores solúveis em água e solúveis em ácido cítrico 2 %. Os procedimentos de análise foram realizados com base no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos, elaborado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2014).

A solubilidade em água foi determinada a partir do seguinte procedimento: 1 g de amostra foram misturados com 50 mL de água destilada e a mistura foi fervida por 10 min. Após o resfriamento, a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL que foi avolumado também com água destilada. A mistura foi mantida em repouso por 10 min e depois filtrada em papel filtro de porosidade média. A concentração final de K_2O no sólido foi determinada por FRX e a solubilidade em água foi calculada pela Equação (5).

$$\text{Teor solúvel em água (K}_2\text{O \%)} = \% K_2O \text{ inicial} - \% K_2O \text{ final} \quad (5)$$

A solubilidade em ácido cítrico a 2 % foi determinada a partir do seguinte procedimento: 1 g de amostra foram misturados com 100 mL de solução de ácido cítrico 2 % e a mistura foi agitada por 30 min a 300-400 rpm. Após a agitação a mistura foi imediatamente filtrada em papel filtro de porosidade média. A concentração final de K_2O no sólido foi determinada por FRX e a solubilidade em ácido foi calculada pela Equação (6).

$$\text{Teor solúvel em ácido cítrico 2 \% (K}_2\text{O \%)} = \% K_2O \text{ inicial} - \% K_2O \text{ final} \quad (6)$$

3.5.2 Testes de liberação de K

Os testes de liberação do fertilizante também foram realizados utilizando-se soluções extratoras de água e ácido cítrico 0,01 M, seguindo uma metodologia adaptada de Lateef et al. (2016) e França et al. (2013). Em Erlenmeyer distintos, 1,0 g de cada amostra foram misturadas em 10 mL de água destilada (relação sólido:extrator = 1:10). As misturas foram mantidas em repouso e o líquido foi analisado em tempos de contato de 2 h, 8 h, 16 h, 24 h, 7

dias e 15 dias, com base nos mesmos autores. Todos os testes de liberação foram realizados em duplicata. As amostras coletadas foram analisadas em relação à concentração de K, As e Al por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300, pertencente ao Centro Tecnológico (CT SATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), Criciúma (SC).

Os resultados obtidos a partir do ICP, em mg/L, foram convertidos para valores de mg/g, com base na massa de amostra utilizada no teste (1 g) e no volume do extrator (10 mL). A taxa de liberação (mg/g.h) para 15 dias ($T_{15 \text{ dias}}$) foi obtida dividindo-se o valor pelas horas do experimento.

$$T_{15 \text{ dias}} (\text{mg/g.h}) = K \text{ liberado (mg/g)} / (15 * 24) \quad \text{Eq. (7)}$$

4 RESULTADOS

Nos subtópicos a seguir serão apresentados todos os resultados obtidos no presente estudo. Sendo eles divididos entre: Caracterização das cinzas leves; Verificação da etapa de fusão com KOH; Resultados da otimização prévia; Resultados do planejamento experimental; e resultados das propriedades fertilizantes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES

A seguir são apresentados os resultados de caracterização das cinzas leves utilizadas no presente trabalho.

4.1.1 Análise mineralógica das cinzas

Através da análise mineralógica do material, realizada por Aquino (2018) e apresentada na Tabela 10, foi identificada a presença de fases de quartzo, mulita e hematita, compostos comumente encontrados em cinzas leves de carvão mineral (CARDOSO, 2012; MARQUES, 2017; MAUES, 2015). Estas fases cristalinas, em alguns processos de síntese de zeólitas, permanecem nos produtos finais obtidos, apresentando-se como impurezas. Por este motivo, alguns autores indicam a utilização de processos complementares (como a fusão alcalina) para uma desestabilização inicial destes compostos, com consequente aumento da reatividade na síntese e diminuição da presença destes no produto (AQUINO et al., 2017; IZIDORO, 2013).

Tabela 10 – Composição mineralógica da cinza leve (DRX).

Fase	Espécie	% Mássico
Amorfa	-	74
	Quartzo	9
Cristalina	Hematita	1
	Mulita	16

Fonte: Aquino (2018).

Considerando que cada tipo de zeólita é sintetizada utilizando uma faixa específica da proporção molar entre seus componentes principais (Si/Al, Si/K, Si/Na, etc.) e que o

conteúdo amorfo destes elementos é que efetivamente participam da reação hidrotérmica, as relações usadas no presente trabalho ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) foram determinadas a partir da composição química em conjunto com a composição mineralógica, sendo considerados apenas os percentuais amorfos, apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição amorfa das cinzas leves (DRX).

Espécie	%	% Amorfo
SiO_2	61,02 _(Total) – 9 _(Quartzo) – 4,16 _(Mulita)	47,86
Al_2O_3	25,59 _(Total) – 11,84 _(Mulita)	13,75
Fe_2O_3	5,02 _(Total) – 1 _(Hematita)	4,02

Fonte: Da autora (2020).

4.1.2 Análises químicas das cinzas

Os resultados das análises químicas das cinzas foram apresentadas por Aquino (2018). Os elementos majoritários são apresentados na forma de óxidos (Tabela 12) e os elementos minoritários e traços são dados em base elementar (Tabela 13). Neste trabalho a discussão é focada para a aplicação em agricultura, porém mais informações podem ser encontradas na referência em questão.

A relação mássica de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 2,38 (molar 4,05), porém considerando apenas os percentuais amorfos destes componentes, apresentados anteriormente, a relação molar calculada é de 5,9. Portanto, nos testes com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fixa em 5 foi necessária a adição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ como uma fonte extra de alumínio na síntese da zeólita.

Dos elementos majoritários presentes nas cinzas, o Fe, Ca, Mg, K, P, S, Na e Si são elementos considerados macro e micronutrientes importantes para o desenvolvimento de culturas agrícolas. Além disso, a PF presente nas cinzas é geralmente associada a presença de material incombusto na mesma, ou seja, carbono não queimado (AQUINO et al., 2017) que também é considerado um macronutriente. Dentre os elementos restantes (Al e Ti) nenhum deles é tido como micro ou macronutriente, porém também não são citados na Instrução Normativa SDA N° 27 de 2006 (alterada e republicada em 2016 do Ministério da Agricultura (2016) como agentes fitotóxicos, potogênicos ou metais pesados tóxicos. Ou seja, pela análise química do material, verifica-se a possibilidade aplicação do mesmo no cultivo agrícola sem a incorporação de elementos tóxicos ao solo e às plantas.

Entretanto, atenção especial deve ser dada ao Al, visto que, em suas formas solúveis, este elemento pode provocar toxidade no solo. Em condições ácidas, os íons de Al^{3+} podem ser fontes produtoras de íons H^+ , o que leva a uma acidificação ainda maior do solo, prejudicando as culturas. Porém, quando disponível em formas não solúveis ou em solos com pH entre de 5,5 e 7,5, a disponibilidade do Al diminui e este deixa de ter efeito tóxico (GARCÍA; GARCÍA, 2014; MIGUEL et al., 2010; WENDLING, 2012). Assim, em testes de aplicação, este elemento deve ser também monitorado, a fim de verificar a sua liberação.

Tabela 12 – Análise química das cinzas leves, elementos majoritários.

Componentes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	PF
% mássico	61,02	25,59	5,02	1,55	0,79	0,56	2,92	1,11	0,47	0,07	1,33

Fonte: Aquino (2018)

Em relação aos elementos minoritários presentes nas cinzas, atenção especial é dada aos elementos citados pelo Ministério da Agricultura (2016) como agentes fitotóxicos, patogênicos ou metais pesados tóxicos, segundo a Instrução Normativa SDA N° 27 de 2006 (alterada e republicada em 2016). Nesta Instrução Normativa, são dados limites de concentração dos elementos As, Cd, Pb, Cr e Hg para os fertilizantes agrícolas. Na Tabela 13 são citados os limites para os fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio e macronutrientes secundários, com até 5 % de P₂O₅.

Como pode ser visto, o elemento As se encontra acima do limite especificado, o que mostra que a disponibilidade deste elemento durante os testes de lixiviação deverá ser monitorada, a fim de quantificar o desprendimento deste elemento do material fertilizante. Com estes dados, relacionados à dados de referência para solo, será possível analisar o risco de utilização dos materiais sintetizados.

Tabela 13 – Análise química das cinzas leves, referente aos elementos traços fitotóxicos, patogênicos ou metais pesados tóxicos.

Espécie	Cinzas (µg/g)	Limite (µg/g)
As	30,3	10
Cd	6,38	20
Pb	65,7	100
Cr	101	200
Hg	< 0,1	0,2

Fonte: Aquino (2018). Adaptada.

4.1.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Na Tabela 14 são apresentadas as capacidades de troca iônica das cinzas leves em relação a diferentes íons. Como visto nas análises químicas e mineralógicas, os elementos majoritários presentes nas cinzas leves (Si, Al e Fe) se encontram em formas cristalinas estáveis e eletricamente neutras. Deste modo, segundo Abrão (2014), as cinzas não se enquadram na definição geral de trocadores iônicos, que seria a presença de uma estrutura desbalanceada, onde íons móveis de carga oposta estariam presentes e fortemente fixados. Assim, os baixos valores de CTC apresentados pelas cinzas, comparando-se com materiais trocadores iônicos, como as zeólitas, já seriam esperados, sendo comuns para cinzas leves de carvão mineral, como visto por Izidoro (2013), Cardoso et al. (2015), entre outros.

Tabela 14 - Capacidade de Troca Catiônica das cinzas leves.

Íon	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
CTC (cmol/kg)	1,67	0,42	0,82	9,22	12,14

Fonte: Da autora (2020).

4.2 VERIFICAÇÃO DA ETAPA DE FUSÃO COM KOH

Para a realização dos testes de síntese com a etapa prévia de fusão, algumas análises foram realizadas para a determinação do conteúdo de potássio a ser utilizado, da temperatura de fusão e do tempo de fusão. Nesta seção são apresentados os resultados obtidos.

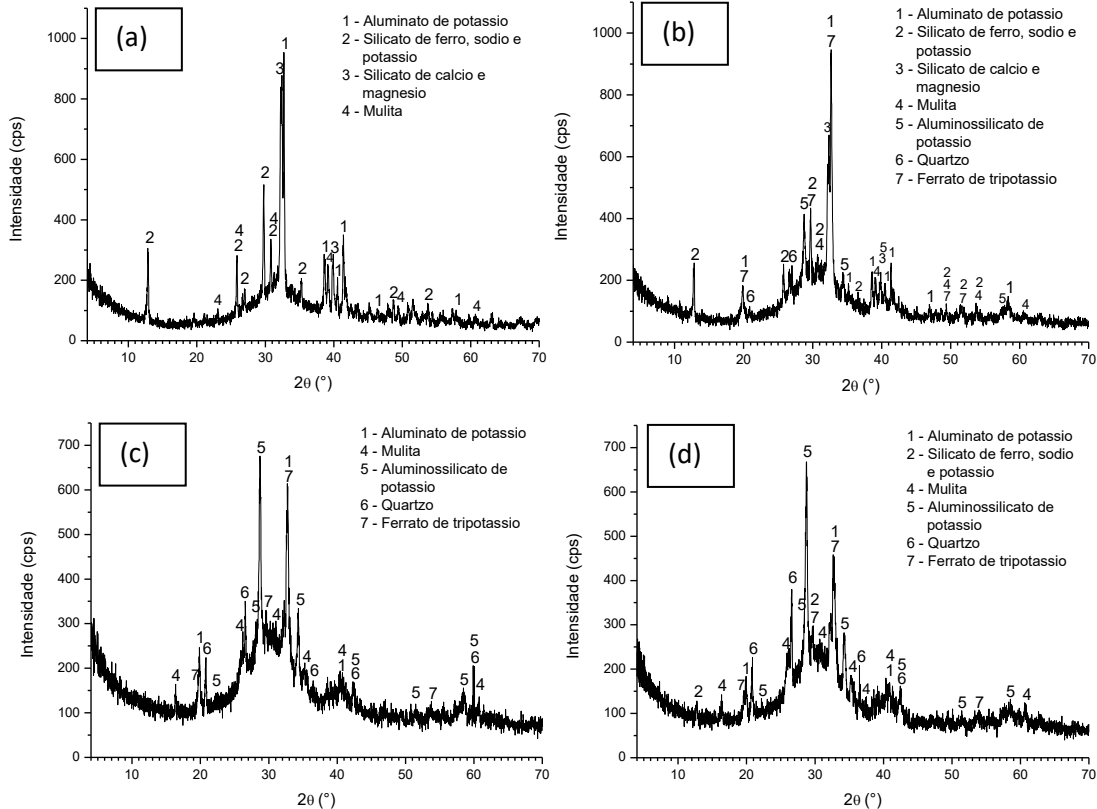
4.2.1 Verificação das relações SiO₂/K₂O

A fim de verificar as fases cristalinas ainda presentes nas amostras após o procedimento de fusão, para cada relação SiO₂/K₂O e, assim, determinar com maior embasamento as relações a serem testadas, análises de DRX das amostras fundidas foram realizadas. Na Figura 8 são apresentados os difratogramas das amostras com as diferentes relações SiO₂/K₂O após a etapa de fusão a 550 °C.

Todas as misturas ainda apresentam traços das fases iniciais (quartzo e mulita). Nota-se que, conforme a relação SiO₂/K₂O aumenta, ou seja, conforme o conteúdo de K diminui, ocorre um aumento na presença destas fases, tendo-se como base a intensidade dos picos de cada uma das fases.

Na Figura 8 (a) apenas a fase remanescente de Mulita pode ser observada e em intensidade muito baixa, o que indica pouca presença do material cristalino. Já nas outras Figuras (8 (b), 8 (c) e 8 (d)), além da Mulita, há também a presença do Quartzo com uma intensidade crescente, o que já seria esperado, visto que há um menor conteúdo de KOH reagindo com as cinzas.

Figura 8 – Perfis de difração das amostras com SiO₂/K₂O de (a) 0,5, (b) 1,0, (c) 1,2 e (d) 1,5.



Fonte: Da autora (2020).

A partir destes resultados, o esperado é que sínteses realizadas com SiO₂/K₂O de 1,2 e 1,5 não apresentem grandes diferenças entre si, já que seus difratogramas são muito semelhantes, apresentando praticamente as mesmas fases cristalinas. O mesmo é observado entre as amostras de relação 0,5 e 1,0. Além disso, todas as amostras parecem ter potencial de aplicação na síntese pela etapa de fusão, pois muitas fases cristalinas menos resistentes que as fases iniciais (quartzo, mulita e hematita) foram formadas, além de que pode-se observar uma tendência de formação de material mais amorfo presente nas amostras, a medida que se aumenta a relação SiO₂/K₂O, que é apontado pelo auto *background* e baixas intensidades nos difratograma (AQUINO, 2018).

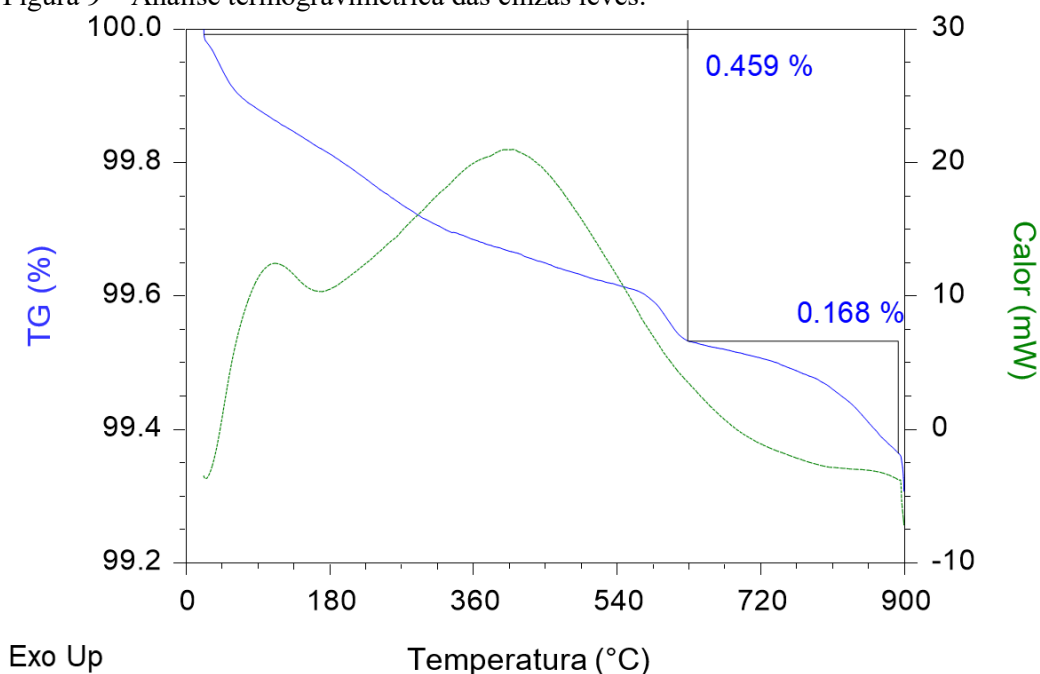
Com base nestes resultados, as sínteses iniciais foram realizadas com as relações de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ de 0,5 e 1,2, que podem levar a um produto zeolítico com percentual mássico teórico de K_2O de 48,83 % e 33,38 %, respectivamente.

4.2.2 Verificação da temperatura e do tempo de fusão

Conforme comentado na descrição da metodologia, através da Análise Termogravimétrica podemos verificar as faixas de temperatura onde ocorrem as maiores modificações físicas na mistura, o que caracteriza a desestabilização ou degradação das fases cristalinas mais estáveis das cinzas (quartzo, mulita e hematita) e, portanto, a faixa mais adequada de fusão para a síntese das zeólitas.

Como forma de comparação, na Figura 9 é apresentada a análise termogravimétrica das cinzas leves brutas, mostrando as curvas de perda de massa (%) e de variação de calor em função da temperatura. Não são verificadas grandes modificações no comportamento da amostra durante o tratamento térmico. A perda de massa total foi de 0,627 %, estando bem distribuída durante o aumento da temperatura.

Figura 9 – Análise termogravimétrica das cinzas leves.

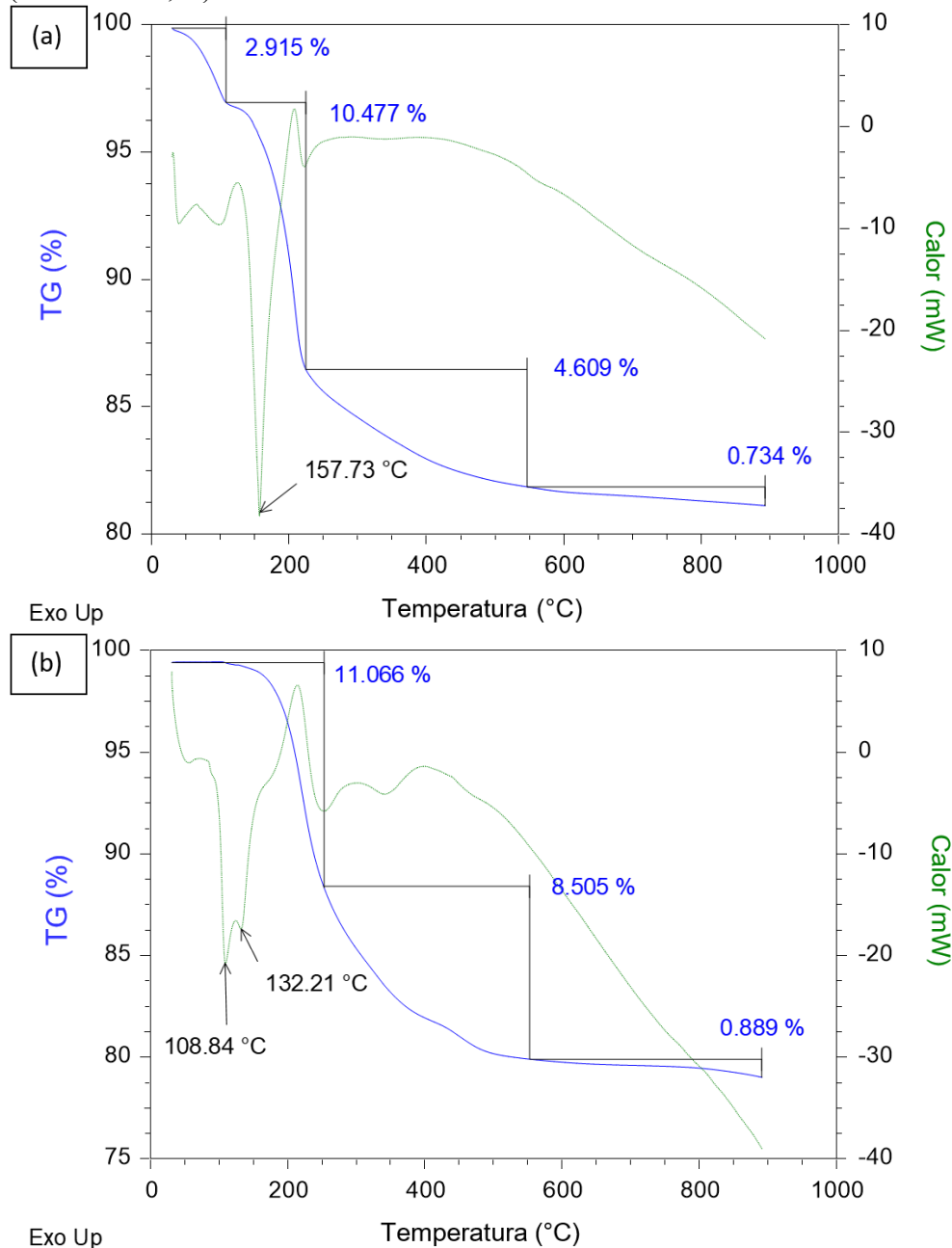


Fonte: Da autora (2020).

Na Figura 10 são apresentados os perfis de perda de massa (%) das misturas de cinzas leves e KOH, com as relações $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ (Figura 10 (a)) e $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ (Figura

10 (b)). Com os dados obtidos nas análises pôde-se verificar que mais de 95 % da perda de massa das misturas ocorre antes dos 550 °C, havendo, então, uma estabilidade após este ponto, tanto para a relação 1,2, que tem menor conteúdo de KOH, como para a relação de 0,5, que tem maior conteúdo de KOH. A partir destes resultados a temperatura de 550 °C foi escolhida para ser aplicada nos procedimentos de síntese da zeólita, para garantir que a fusão estivesse completamente terminada.

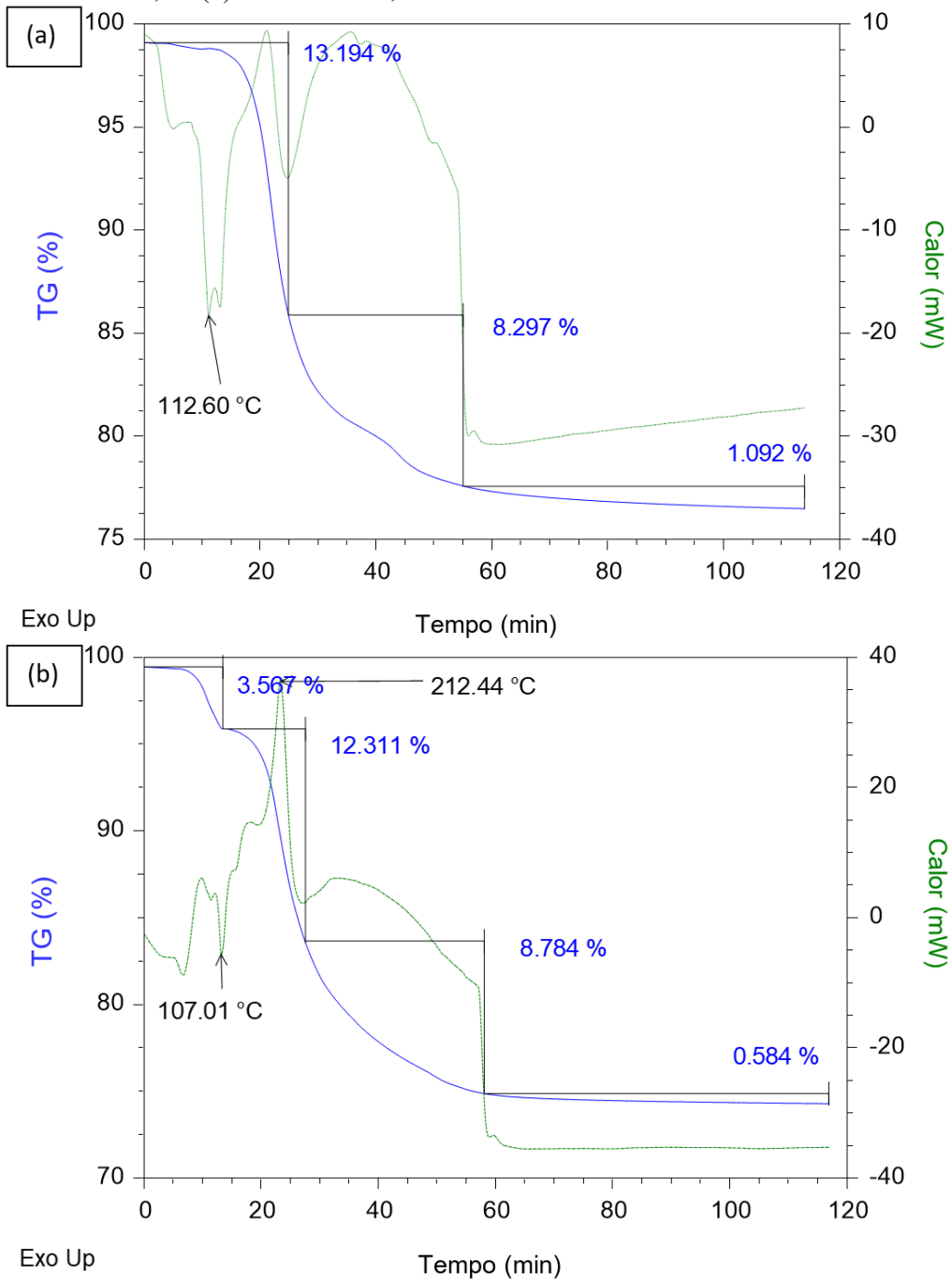
Figura 10 – TG/DTG das misturas: (a) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ (CZ/KOH = 1,25) e (b) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ (CZ/KOH = 0,50).



Fonte: Da autora (2020).

A fim de verificar o tempo necessário para a etapa de fusão, a análise das misturas $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e $1,2$ foram realizadas com aquecimento ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) até $550\text{ }^\circ\text{C}$ com patamar de mais 60 min. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11 ((a) e (b)).

Figura 11 – Comportamento térmico das misturas com aquecimento a $550\text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de 60 min: (a) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e (b) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$.



Fonte: Da autora (2020).

Para ambas as relações, cerca de 50 min foram necessários para o aquecimento da amostra até 550 °C e apenas com esta etapa as mesmas já apresentaram mais de 95 % da perda de massa total alcançada no experimento, não havendo mais nenhum evento nos 60 min de isoterma. A partir destes resultados o tempo de fusão a ser realizado foi fixado em 60 min de isoterma a 550 °C, com aquecimento convencional da mufla.

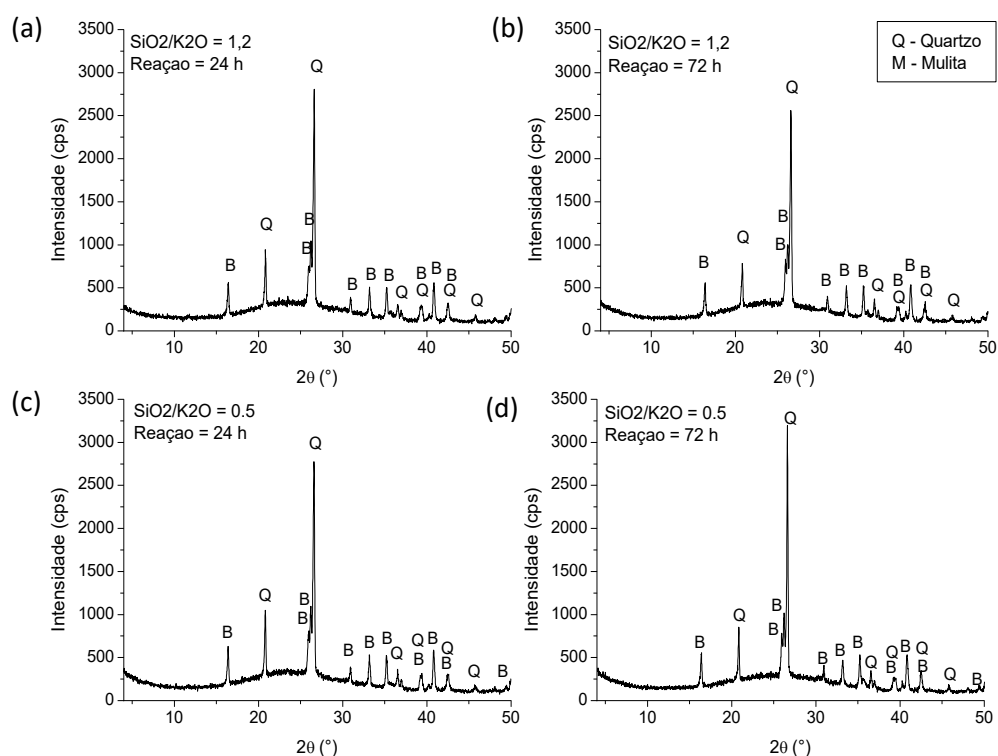
4.3 RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO PRÉVIA DA SÍNTESE

A seguir são apresentados os resultados obtidos na etapa de otimização prévia, bem como da realização do planejamento experimental.

4.3.1 Zeólitas obtidas pelo método hidrotérmico clássico

Na Figura 12 são apresentados os testes realizados em temperatura branda (90 - 95 °C). Como pode ser verificado, nenhuma das relações $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ levaram a formação da zeólita nem mesmo com 72 h na etapa de reação.

Figura 12 – Testes realizados na temperatura branda (90 – 95 °C): (a) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ e Reação = 24 h; (b) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ e Reação = 72 h; (c) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e Reação = 24 h; (d) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e Reação = 72 h.



Fonte: Da autora (2020).

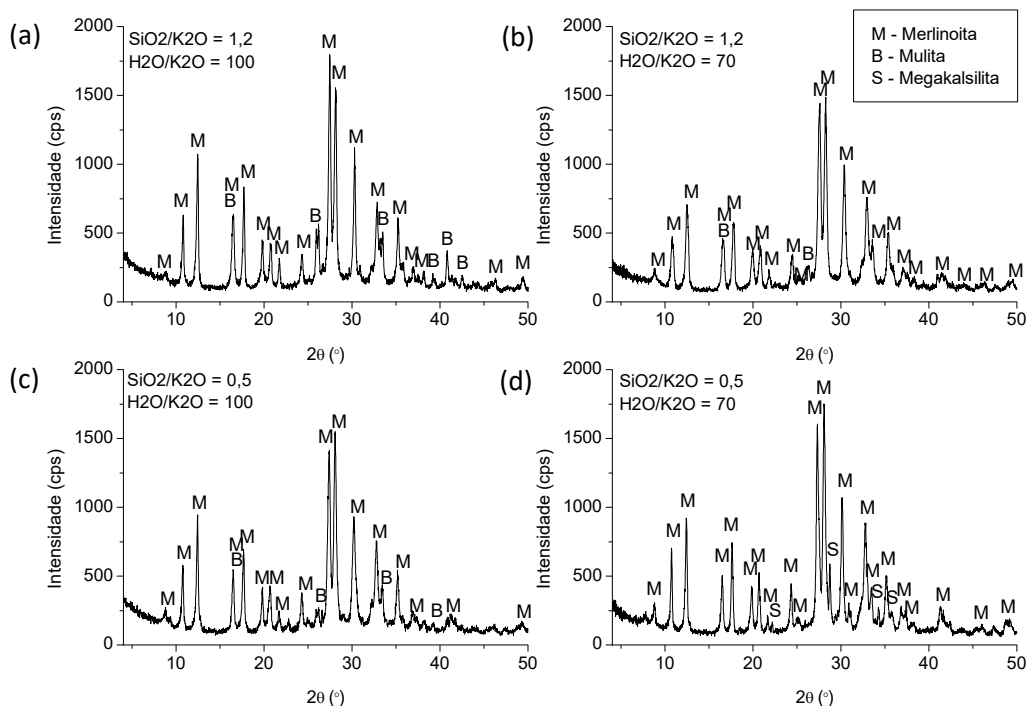
Para todos os casos a estrutura inicial das cinzas permaneceu praticamente inalterada. Com este fato, percebe-se que a utilização de KOH como meio alcalino parece não conferir tanta reatividade ao meio quanto com a utilização de NaOH, visto que, na presença deste último, mesmo em temperatura branda, a estrutura das cinzas de carvão é modificada levando a formação estruturas cristalinas diversas como as zeólitas NaA, NaX e NaP1 (AQUINO, 2018; BRECK, 1974; FERRET, 2004; IZIDORO, 2013). O mesmo foi observado no trabalho realizado por Ríos, Williams e Roberts (2009), onde a síntese hidrotérmica de zeólitas foi testada com o uso de soluções de NaOH e KOH. Com soluções de NaOH, produtos zeolíticos diversos foram formados tanto em temperaturas brandas como em temperaturas mais altas. Já para soluções de KOH, apenas soluções mais concentradas e tempos acima de 24 h de reação levaram à formação de algum produto zeolítico.

Na Figura 13 são apresentados os testes realizados em temperatura elevada (170 °C) com variação das relações $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. A variação da relação de água da mistura implica na concentração da solução. Na relação $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ de 100, a concentração da mistura é de 1,2 M, enquanto que na relação de 70 a concentração é de 1,7 M. Pelos difratogramas não se observa grande variação na formação da zeólita Merlinoíta com uma ou outra relação. Assim, a utilização de concentrações menores é mais indicada, tanto pelo menor consumo inicial de reagente, como pela maior segurança na manipulação.

A variação do tempo de envelhecimento foi também avaliada e os resultados obtidos são apresentados na Figura 14 (a) e 14 (b), para a relação de 0,5 e de 1,2, respectivamente.

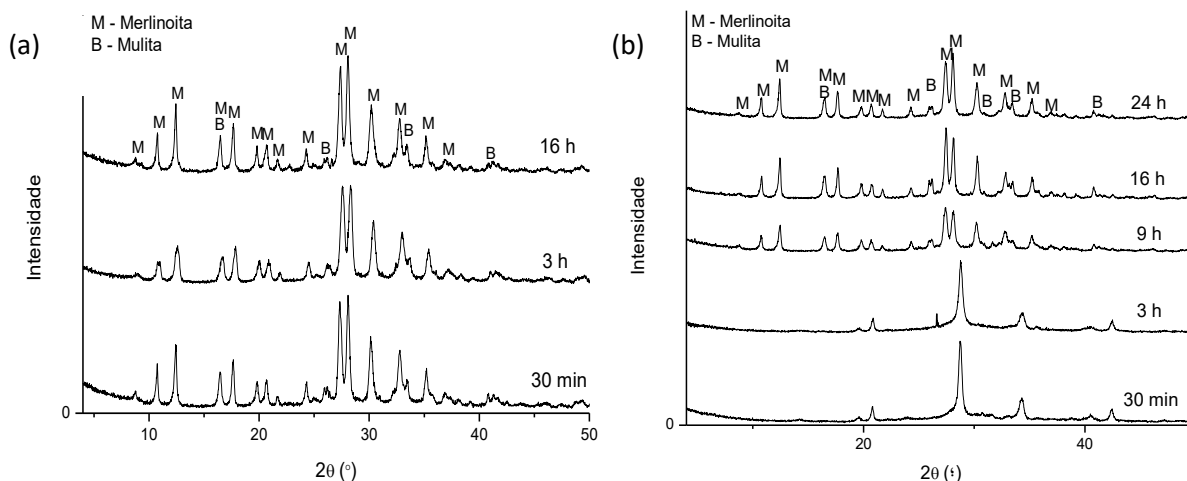
Como a relação de 0,5 é a que apresenta maior conteúdo de KOH a etapa de envelhecimento parece não ter grande influência na formação da zeólita Merlinoíta. Já para a relação de 1,2 a diminuição do conteúdo de KOH no processo traz como penalidade a necessidade de maior tempo de envelhecimento para a formação do produto desejado. Com nove horas de envelhecimento já houve a formação do produto, porém a intensidade dos picos ainda teve uma melhora com o uso de 16 h chegando a uma estabilidade, visto que com 24 h de envelhecimento já não é mais observada uma melhoria desta propriedade. Ou seja, para a relação de 1,2, 16 h de envelhecimento já se mostram suficientes para uma boa formação do produto.

Figura 13 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): (a) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 100$; (b) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 70$; (c) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 100$; (d) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 70$.



Fonte: Da autora (2020).

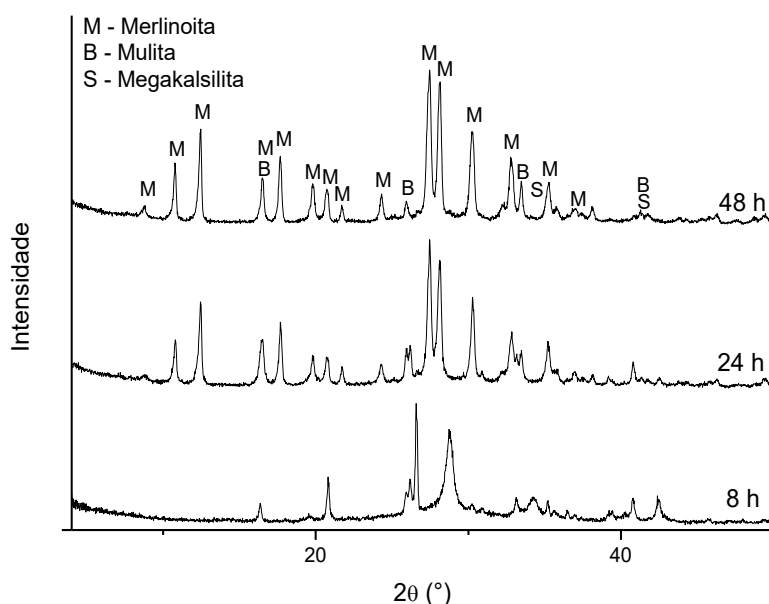
Figura 14 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): variação do tempo de envelhecimento: (a) para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e (b) para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$.



Fonte: Da autora (2020).

A variação do tempo de reação foi também avaliada para a relação de 1,2 e os resultados obtidos são apresentados na Figura 15. Como pode ser verificado, o tempo de reação de 8 h não foi suficiente para a formação da zeólita e o tempo de 48 h não apresenta nenhuma melhoria considerável em relação ao produto obtido em 24 h de reação.

Figura 15 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): variação do tempo de reação para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$.

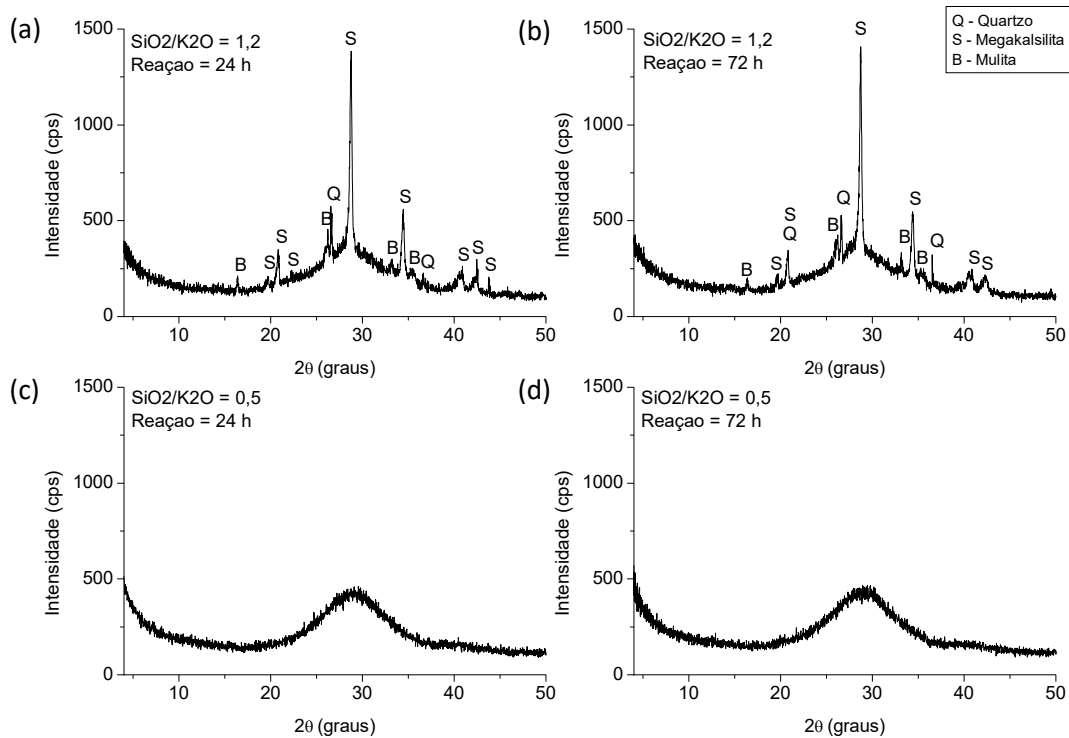


Fonte: Da autora (2020).

4.3.2 Zeólitas obtidas pelo método de duas etapas: fusão seguida de reação hidrotérmica

Na Figura 16 são apresentados os testes iniciais realizados pelo método de fusão alcalina prévia a reação, em temperatura branda (90 - 95 °C). Do mesmo modo que o ocorrido para os testes de reação hidrotérmica clássica, não houve a formação da zeólita Merlinoíta. Porém, a estrutura das cinzas não permaneceu inalterada após o processo, havendo a formação de silicato de alumínio e potássio (Megakalsilita) com a relação de 1,2 e de uma estrutura totalmente amorfa com a relação de 0,5. Conforme o indicado por Ríos, Williams e Roberts (2009), a conversão hidrotérmica de cinzas de carvão pode produzir formas amorfas de aluminossilicato, conforme o ocorrido neste estudo, sendo estas formas conhecidas como geopolímeros. Em seu trabalho os autores também perceberam que o uso de KOH em substituição ao NaOH levou a mais formações de pastas geopoliméricas, principalmente com o uso de fusão alcalina, já que a etapa de fusão é utilizada justamente para se desfazer as estruturas cristalinas das cinzas.

Figura 16 – Testes realizados na temperatura branda (90 – 95 °C) e $H_2O/K_2O = 100$: (a) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e Reação = 24 h; (b) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e Reação = 72 h; (c) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e Reação = 24 h; (d) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e Reação = 72 h.

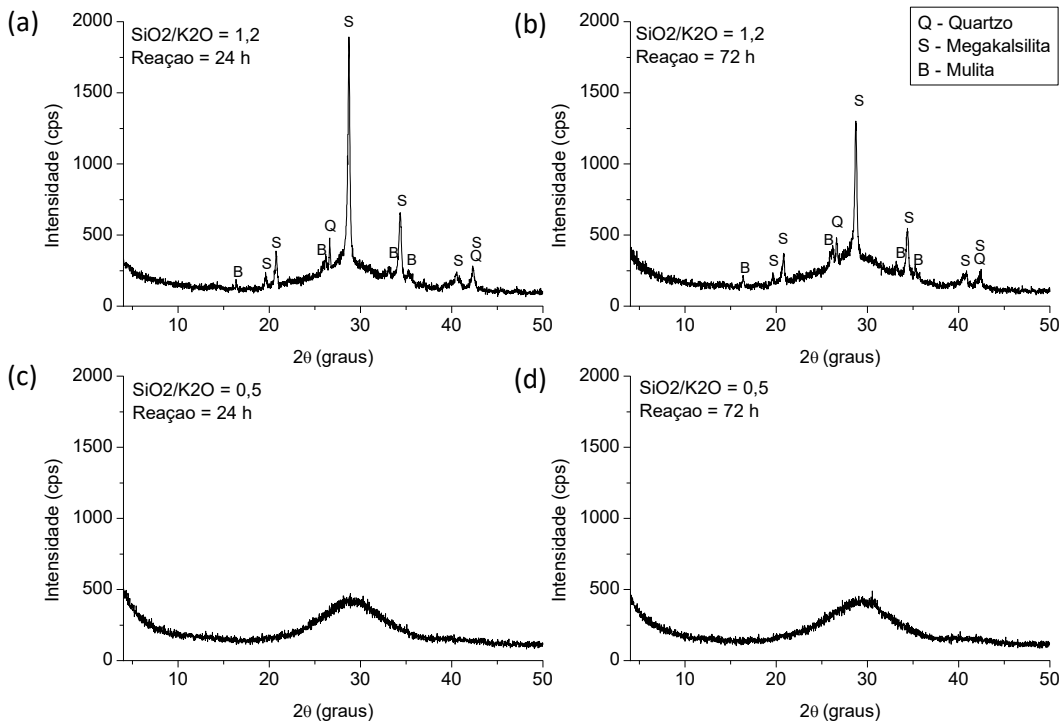


Fonte: Da autora (2020).

Na Figura 17 são apresentados os testes com a modificação da relação H_2O/K_2O de 100 para 70. Em comparação à Figura 17 (relações de 100) pouco se percebe de modificação, com exceção da intensidade cristalina da fase megakalsilita na relação de 1,2 com 24 h de reação, o que pode também ser um resultado de variações de processo.

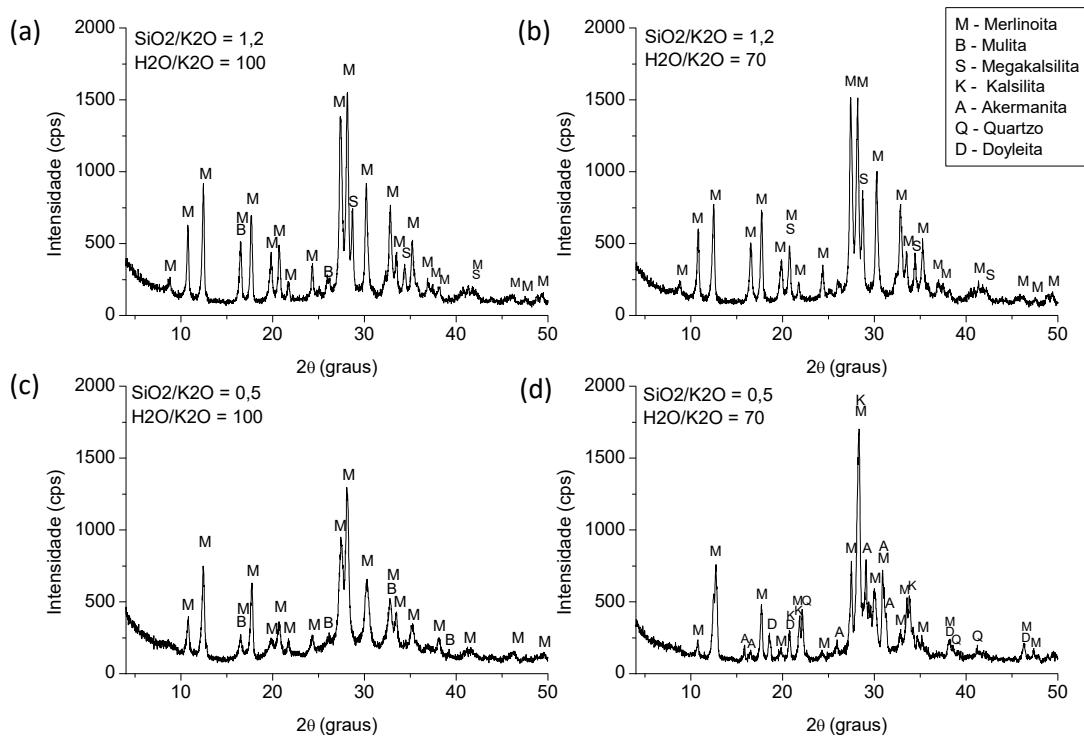
Os produtos obtidos nos testes de temperatura elevada (170 °C) são apresentados na Figura 18. Neste caso percebe-se claramente que o uso da relação de 1,2 levou a formação de estruturas com melhores cristalizações e com menores impurezas de outras fases cristalinas, tanto na relação H_2O/K_2O de 100 quanto na de 70. Além disso, percebe-se que na relação de $SiO_2/K_2O = 1,2$ o uso da relação de água de 100 ou 70 não leva a grandes variações no produto.

Figura 17 – Testes realizados na temperatura branda (90 – 95 °C) e $H_2O/K_2O = 70$: (a) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e Reação = 24 h; (b) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e Reação = 72 h; (c) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e Reação = 24 h; (d) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e Reação = 72 h.



Fonte: Da autora (2020).

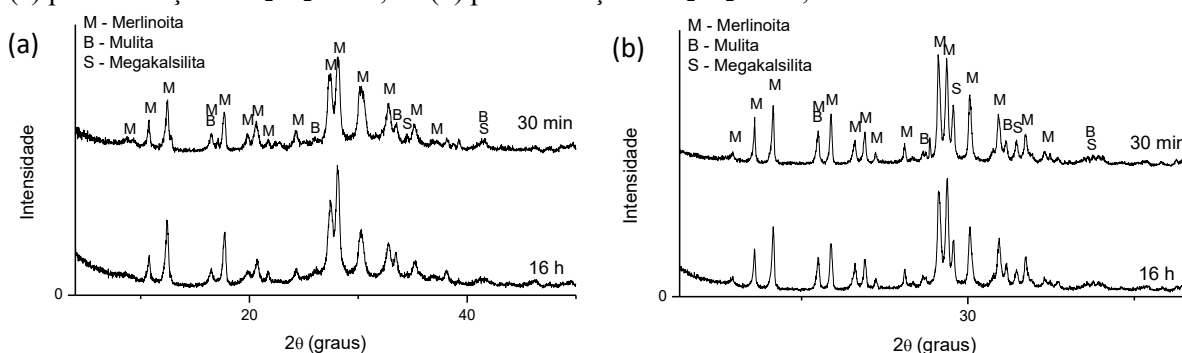
Figura 18 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C): (a) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e $H_2O/K_2O = 100$; (b) $SiO_2/K_2O = 1,2$ e $H_2O/K_2O = 70$; (c) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e $H_2O/K_2O = 100$; (d) $SiO_2/K_2O = 0,5$ e $H_2O/K_2O = 70$.



Fonte: Da autora (2020).

A variação do tempo de envelhecimento também foi avaliada para o processo de duas etapas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 19 (a) e 19 (b), para a relação de 0,5 e de 1,2, respectivamente. Para ambas as relações $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ o uso de um envelhecimento rápido (30 min) já foi suficiente para a obtenção da zeólita Merlinoíta após a reação. Como já comentado, a etapa de fusão é realizada com o objetivo de eliminar as fases cristalinas presentes nas cinzas, dando origem a estruturas amorfas, que são mais reativas (AQUINO, 2018; IZIDORO, 2013; RÍOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2009). Deste modo, a etapa de envelhecimento se torna menos influente no processo, pois esta etapa também tem como objetivo deixar os elementos reagentes mais disponíveis para a etapa de reação, e com o uso da etapa de fusão esta disponibilidade pode ser facilmente alcançada.

Figura 19 – Testes realizados em temperatura elevada (170 °C), variação do tempo de envelhecimento: (a) para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ e (b) para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$.



Fonte: Da autora (2020).

4.3.3 Avaliação das propriedades químicas dos produtos obtidos

Com os dados anteriormente apresentados também podemos verificar que o uso da relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$, leva a formação de produtos com menor cristalinidade, seja pelo formato dos picos ou pela intensidade dos mesmos. Com este resultado apenas, parece interessante realizar as sínteses com relações maiores. Como forma de confirmação é importante considerar o conteúdo de K que é efetivamente incorporado e que permanece nas amostras finais.

Analisando os produtos obtidos em temperatura elevada para ambos os processos, quatro produtos foram escolhidos para a realização da análise química (Tabela 15). Um produto de cada relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (1,2 e 0,5) e de cada processo (clássico e de duas etapas). Todos os produtos foram obtidos na temperatura de 170 °C com 24 h reação, 16 horas de envelhecimento, $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 100$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$.

Com a análise química das amostras podemos verificar que mesmo com a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ de 0,5, o percentual final de K não aumenta muito ou é até menor. Este fato aliado ao rendimento mássico obtido para cada amostra (59,86 % para a relação 1,2 e 32,42 % para a relação 0,5 na síntese clássica e 63,52 % para a relação 1,2 e 38,81 % para a relação 0,5 na síntese com fusão prévia) evidencia que há uma grande parcela do K que não é incorporada no produto, ou seja, o uso de maiores conteúdos de KOH na mistura de reação inicial leva a um maior desperdício de K.

Uma forma mais fácil de avaliar é saber que para 6 g de cinzas são necessários 4,8 g de KOH para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$, já para a relação de 0,5 para os mesmos 6 g de cinzas são necessários 12 g de KOH, ou seja, são adicionados 150 % a mais de KOH, sendo a grande maioria desperdiçada na água residual da síntese. O que mostra que estudos de recuperação do K ou de reutilização do efluente residual também poderiam ser avaliados.

Tabela 15 – Análise química referente aos elementos majoritários das zeólitas sintéticas obtidas com a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ e 0,5 para ambos os processos, em base mássica.

Amostra	Síntese clássica		Síntese com fusão prévia	
	$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$	$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$	$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$	$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$
Componente				
SiO_2	38,90	36,53	36,61	35,46
Al_2O_3	19,53	17,71	16,78	15,49
K_2O	19,50	23,17	25,88	23,95
Fe_2O_3	5,70	3,51	6,16	5,17
CaO	1,91	1,84	0,93	2,38
TiO_2	1,56	1,38	1,57	1,38
MgO	--	0,57	--	--
Outros	0,34	0,36	0,36	0,66
PF	12,56	14,93	11,71	15,51
$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ mássico	1,99	1,58	1,41	1,48
$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar	3,12	2,48	2,21	2,32
CTC (cmol/kg)	100,74	119,70	77,30	125,69

Fonte: Da autora (2020).

Além disso, o percentual de K_2O das amostras é maior do que os reportados na literatura para esta mesma zeólita: Ferret (2004) obteve 13,00 %, Flores et al. (2017a) obtiveram 14,60 % e Li et al. (2014) obtiveram 14,40 %.

Em relação aos valores de CTC obtidos, Ferret (2004) obteve uma zeólita Merlinoíta em seu trabalho com uma CTC de 55 cmol/kg usando solução padrão de Ca e agitação de 15 min com repouso de 30 min. A autora utilizou o zeólita no cultivo de plantas de aveia em comparação com um fertilizante comercial e obteve valores semelhantes para o teor de massa seca das plantas, maior quantidade de K absorvido nas plantas cultivadas com a zeólita e também maior disponibilidade de K no solo tratado com a zeólita. Valores maiores de CTC foram obtidos em outras literaturas, como o de Flores et al. (2017a) (281 cmol/kg) e Li et al. (2014) (160 cmol/kg) porém com o uso de 24 h no procedimento de troca iônica. Com base nestes dados, os resultados obtidos neste trabalho se mostram promissores para a aplicação da zeólita como fertilizante de liberação lenta de nutrientes.

4.3.4 Conclusões parciais

A partir dos testes de otimização prévia algumas conclusões puderam ser tiradas e, conseqüentemente, alguns parâmetros puderam ser fixados antes da realização do planejamento experimental proposto.

- A realização da síntese (i) hidrotérmica clássica e da (ii) síntese hidrotérmica precedida de uma etapa de fusão em temperaturas brandas (90 - 95 °C) não levaram a formação de nenhuma estrutura zeolítica de interesse com o uso das cinzas leves de carvão da Usina Termelétrica Jorge Lacerda nas condições testadas no presente trabalho.
- Em temperaturas mais elevadas (170 °C), ambos os processos testados levaram à formação de estruturas de zeólita do tipo Merlinoíta, assim, a escolha de um ou de outro processo seria mais baseada em questões econômicas. Como visto, com o uso da etapa de fusão, o tempo de envelhecimento é drasticamente diminuído, o que levaria a uma maior agilidade de processo. Porém, o uso da fusão implica em uma penalidade energética muito maior, pois a mesma é realizada a 550 °C por 1 h. por este motivo, a elaboração do planejamento experimental foi conduzida empregando o método clássico. Além disso, percebe-se que a temperatura exerce uma grande influência na obtenção ou não produto. Sendo assim, na etapa seguinte foi realizada a variação de temperatura de reação entre 150 °C e 170 °C.
- A diminuição da relação H₂O/K₂O de 100 para 70, com conseqüente aumento da concentração de KOH na mistura de 1,2 para 1,7, respectivamente, não leva a grandes variações nos difratogramas dos produtos finais obtidos. Sendo assim, o uso de uma

ou de outra estaria mais relacionada a economia de água no processo, para a relação de 70, ou a facilitação mecânica da etapa de envelhecimento (homogeneização), para a relação de 100. Deste modo, a relação de 100 foi mantida durante a realização do planejamento experimental.

- Para o processo clássico, um maior conteúdo de K na mistura (relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$) leva a uma influência menor da etapa de envelhecimento, sendo possível o uso de apenas 30 min nesta etapa. Já com o uso de menos KOH (relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$) a etapa de envelhecimento é mais importante sendo necessário um tempo de até 9 h para a formação do produto. Deste modo, o planejamento experimental foi realizado com variação do tempo na etapa de envelhecimento de 9 h e 16 h.
- No processo com fusão alcalina, a própria fusão parece já alcançar o objetivo de disponibilização dos compostos reagentes e, assim, a etapa de envelhecimento não tem influência sobre o produto da reação hidrotérmica.
- Tanto a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$ como $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ levaram a formação da zeólita Merlinoíta na temperatura de 170 °C, porém uma variação nos difratogramas foi verificada, sendo que, aparentemente, com a relação de 0,5 houve uma diminuição nas intensidades das amostras obtidas. Além disso, a relação de 0,5 levou a um maior desperdício do elemento fertilizante (K), ou seja, menor rendimento do produto, sendo assim, na etapa seguinte variações de 1,2 – 2,0 foram realizadas para se verificar melhor a influência desta variável no processo.
- O tempo de reação avaliado para a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ mostrou, conforme já verificado em muitas literaturas, que esta é uma variável com grande influência na formação do produto. Apesar disso, esta variável foi fixada em 24 h para o planejamento experimental, a fim de se diminuir o número de testes e também por considerar que este tempo já foi suficiente para a síntese de zeólita Merlinoíta com boa formação cristalina e excelentes rendimentos, conforme evidenciados pelos resultados preliminares. A opção de avaliar a etapa de envelhecimento no processo de síntese também se baseou no fato de haver poucas literaturas que consideram esta variável no processo de formação das zeólitas.

4.4 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Conforme verificado na seção anterior, quatro foram os fatores mais influentes na síntese da zeólita Merlinoíta com as cinzas leves de Jorge Lacerda: a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, o tempo de envelhecimento, o tempo de reação e a temperatura de reação. Para o planejamento experimental do presente trabalho, o tempo de reação foi fixado em 24 h e o restante dos fatores foram variados, conforme explicado no item 3.4.

Na Tabela 16 são novamente apresentados os testes realizados no planejamento experimental, a fim de facilitar a leitura e compreensão dos resultados obtidos.

Tabela 16 – Planejamento experimental.

Experimento	A	B	C	Código
1	1,2	170	16	P1
2	1,2	170	9	P2
3	1,2	150	16	P3
4	2	170	16	P4
5	2	170	9	P5
6	2	150	16	P6
7	2	150	9	P7
8	1,2	150	9	P8
9	1,6	160	12,5	P9
10	1,6	160	12,5	P10
11	0,5	170	3	P11
12	1,2	170	24	P12

Fonte: Da autora (2020).

4.4.1 Análises mineralógicas das zeólitas

Na Figura 20 são apresentados os resultados das análises mineralógicas das amostras obtidas nos testes do planejamento experimental e na Figura 21 são apresentados os resultados das amostras dos pontos centrais e das posteriormente acrescentadas. Todas as amostras apresentaram a formação da zeólita Merlinoíta, apresentando intensidades mais acentuadas em $2\theta = 12,44; 16,56; 27,37; 28,09; \text{ e } 30,44$. Também foi verificada a presença da

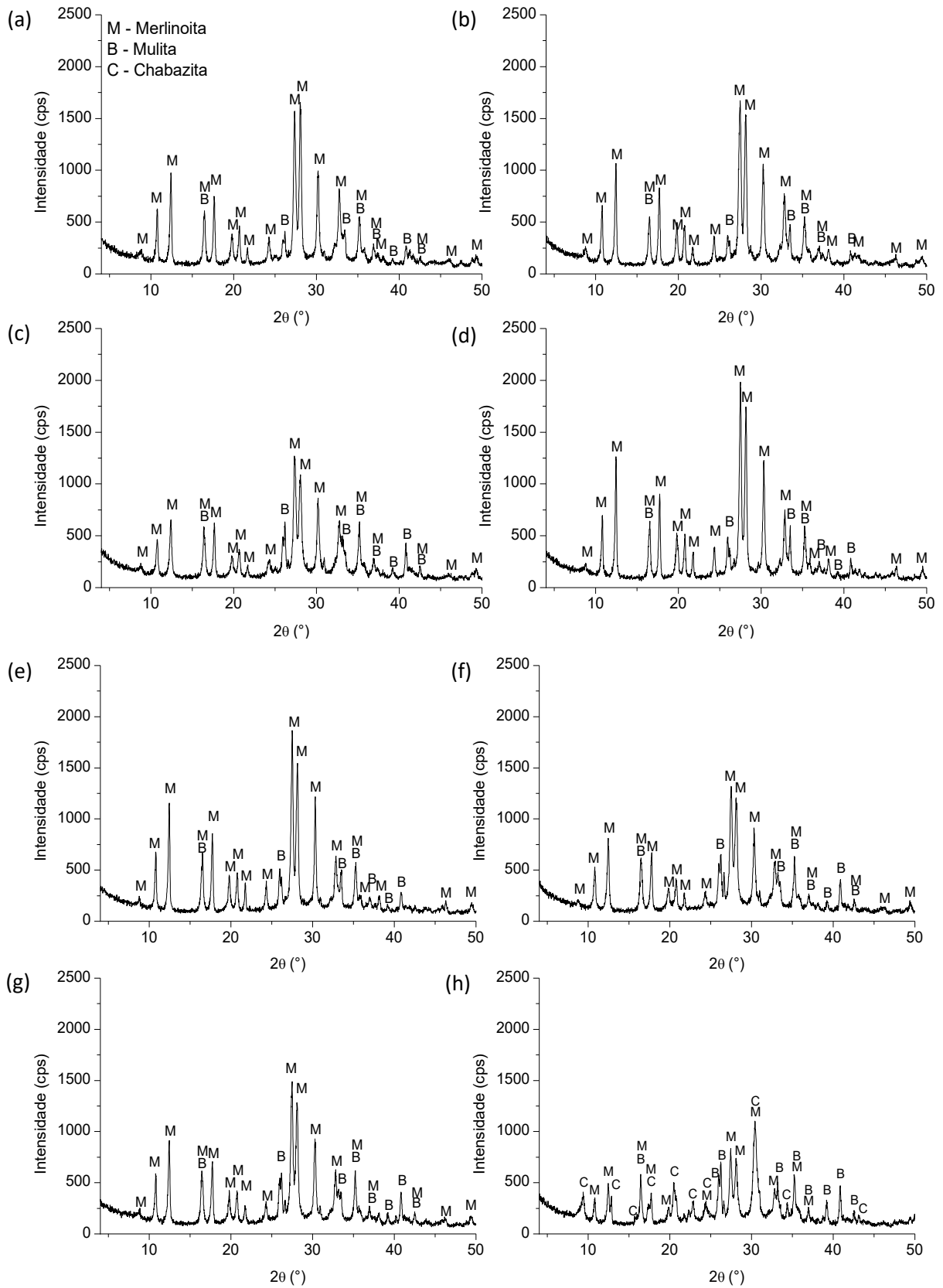
fase Mulita em todas as amostras e da fase Chabasita na amostra de menor conteúdo de K e menor temperatura de reação.

De acordo com Aono et al. (2020), zeólitas do tipo Chabazita são normalmente preparadas com o uso de direcionadores de estrutura, mas também podem ser obtidas, segundo Liu et al. (2019) e Imai et al. (2014), sem direcionadores, pela presença de determinados cátions de metais alcalinos (como o K) ou na presença de Fluor. Além disso, os autores também comentam que esta zeólita apresenta maiores relações Si/Al. Assim, o aparecimento da fase Chabazita na amostra 8 pode estar associado a uma variação da composição do gel de reação, que pode ter sido ocasionada pela variação da disponibilização dos reagentes nas condições de reação (menor temperatura de reação e menor tempo de envelhecimento).

Como pode ser observado, a maioria das amostras obtidas a 170 °C apresentaram maiores intensidades de difração do que as amostras obtidas a 150 °C, independente da relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ou do tempo de envelhecimento, com exceção para a amostra de relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$, mantendo o comportamento verificado nos resultados prévios de síntese. Outros trabalhos de síntese de zeólitas com a realização de planejamento experimental, como o de Bortollato (2014) e Souza (2011), mostram que a temperatura de cristalização é uma das variáveis de maior influência na cristalização de zeólitas, além de outras variáveis que podem determinar o tipo de zeólita a ser obtida, como a concentração do meio reacional.

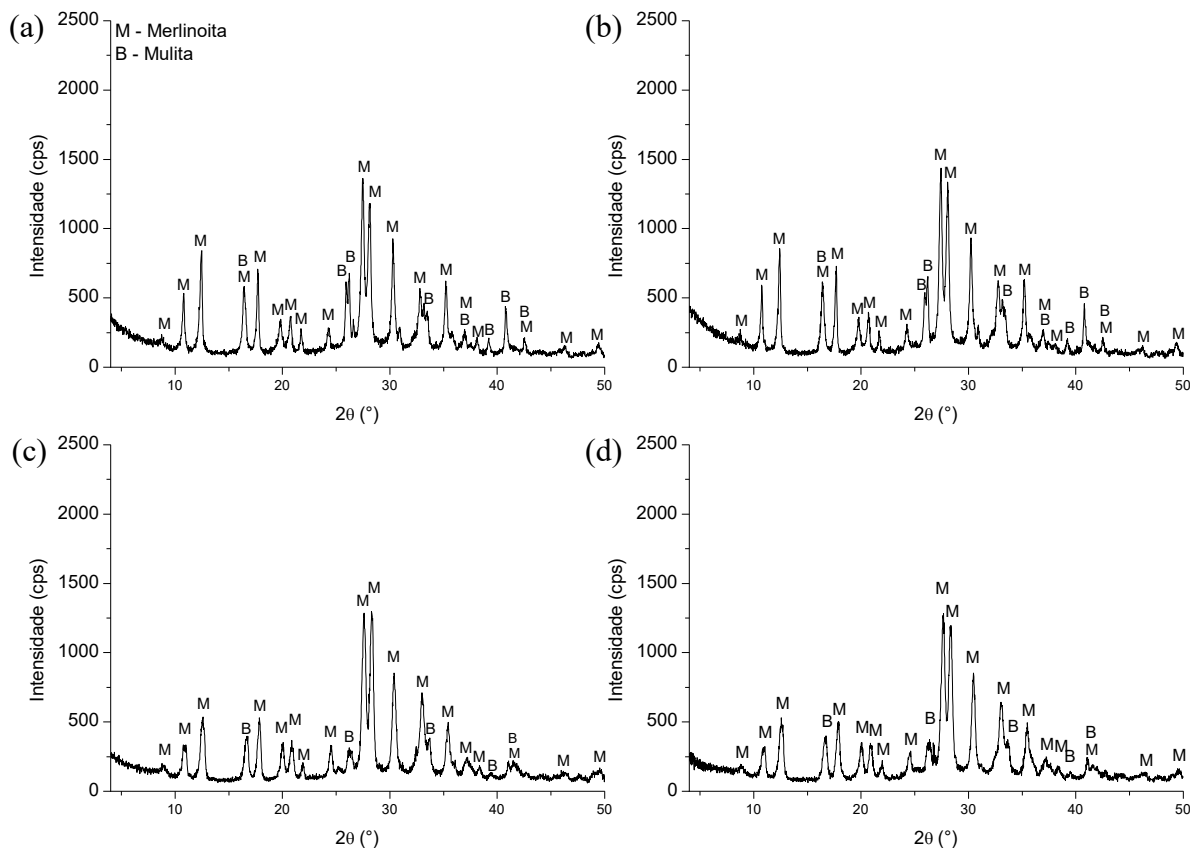
Em relação a aplicação das zeólitas como fertilizantes, não é possível indicar uma melhor amostra ou amostras, sendo necessárias outras análises para indicar a condição mais adequada. Essa discussão é melhor explorada no item de resultados de capacidade de troca catiônica.

Figura 20 – Difratogramas das amostras obtidas no planejamento experimental: (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5, (f) P6, (g) P7 e (h) P8.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 21 – Difratogramas das amostras dos pontos centrais e das amostras acrescentadas no planejamento experimental: (a) P9, (b) P10, (c) P11 e (d) P12.



Fonte: Da autora (2020).

4.4.2 Análises químicas das zeólitas

As análises químicas das amostras sintetizadas são apresentadas nas Tabelas 17 e 18. Todas as amostras apresentam relação molar final de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2,78 e 4,02, o que resulta em uma relação molar Si/Al entre 1,39 e 2,01. De acordo com Skoftefand et al. (2001), para a zeólita Merlinoíta, a relação Si/Al normalmente gira em torno de 1,7 – 2,3. Já para as relações molares de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, seis amostras permaneceram entre 3,0 – 4,74, que é a faixa de obtenção típica de outros estudos (FERRET, 2004; FLORES et al., 2017b; HAOUAS et al., 2014; IZA SYNTHESIS COMMISSION, 2001; LIU et al., 2016; SKOFTELAND; ELLESTAD; LILLERUD, 2001).

O conteúdo de K final das amostras não apresenta uma linearidade entre os conteúdos iniciais do gel de reação, as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ de 1,2 (P1, P2, P3, P8 e P12) seriam as que apresentariam maiores percentuais finais de K, em relação as amostras de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2$, porém, este comportamento não é observado em todas as amostras, o que

novamente mostra que as condições de reação também possuem influência sobre esta variável.

Mantendo o ocorrido dos testes preliminares, o percentual de K_2O das amostras permaneceu entre 33,87 % e 17,71 %, sendo maiores do que outros reportados na literatura para a zeólita Merlinoíta, como Ferret (2004) que obteve 13,00 %, Flores et al. (2017a) que obtiveram 14,60 % e Li et al. (2014) que obtiveram 14,40 %.

Dos elementos majoritários presentes nas amostras, além do K, o Fe, Ca, S e Si são elementos já citados como macro e micronutrientes importantes para o desenvolvimento de culturas agrícolas (os dois últimos para algumas culturas). Tanto o Ti como o Al não são macro ou micronutrientes, mas também não são citados na Instrução Normativa SDA N° 27 de 2006 (alterada e republicada em 2016 do Ministério da Agricultura (2016)) como agentes fitotóxicos, patogênicos ou metais pesados tóxicos.

Tabela 17 – Análise química referente aos elementos majoritários das zeólitas sintéticas obtidas pelo planejamento experimental

Elemento	P1	P2	P3	P4
SiO ₂	31,27	36,71	35,53	39,81
Al ₂ O ₃	16,30	16,37	21,74	18,20
K ₂ O	20,30	24,04	19,38	21,24
Fe ₂ O ₃	6,07	6,19	6,40	5,10
CaO	1,83	1,74	1,99	1,79
SO ₃	1,08	1,62	0,12	---
TiO ₂	1,39	1,63	1,71	1,40
Outros	0,59	0,41	0,36	0,32
PF	21,16	11,28	12,77	12,14
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,290	3,846	2,802	3,752
SiO ₂ /K ₂ O	2,415	2,395	2,875	2,939
Elemento	P5	P6	P7	P8
SiO ₂	41,13	39,10	39,82	35,90
Al ₂ O ₃	17,53	22,21	20,32	22,13
K ₂ O	19,99	17,71	18,71	17,99
Fe ₂ O ₃	5,90	6,37	6,46	7,13
CaO	1,65	1,81	1,71	1,98
SO ₃	0,59	---	---	---
TiO ₂	1,44	1,56	1,59	1,65
Outros	< 0,28	< 0,37	< 0,41	< 0,40
PF	11,50	10,87	10,98	12,82
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,025	3,020	3,361	2,782
SiO ₂ /K ₂ O	3,226	3,461	3,337	3,128

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 18 – Análise química referente aos elementos majoritários das amostras dos pontos centrais e das amostras acrescentadas no planejamento experimental.

Elemento	P9	P10	P11	P12
SiO ₂	37,06	38,01	35,44	30,54
Al ₂ O ₃	21,79	21,51	19,23	16,32
K ₂ O	19,32	18,65	22,40	33,87
Fe ₂ O ₃	6,83	6,02	4,46	4,88
CaO	2,17	1,95	1,72	1,65
SO ₃	---	---	---	---
TiO ₂	1,82	1,61	1,65	0,82
Outros	0,42	0,32	0,18	0,21
PF	10,59	11,94	14,93	11,71
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,918	3,031	3,161	3,209
SiO ₂ /K ₂ O	3,007	3,196	2,481	1,414

Fonte: Da autora (2020).

Novamente, como já comentado em seções anteriores, atenção especial deverá ser dada ao Al, pois em suas formas solúveis este elemento pode provocar toxicidade no solo, podendo ser uma fonte produtora de íons H⁺ que pode levar a acidificação do solo. No entanto, espera-se que este elemento esteja em formas não disponíveis e, quando aplicado, permaneça com pH entre 5,5 e 7,5, tendo menor disponibilidade e deixando de ter efeito tóxico (GARCÍA; GARCÍA, 2014; MIGUEL et al., 2010; WENDLING, 2012).

A análise química de uma amostra de zeólita Clinoptilolita comercial também foi realizada, obtendo-se as seguintes concentrações para os principais óxidos: SiO₂ = 66,43; Al₂O₃ = 9,83; K₂O = 4,97; CaO = 4,68; Fe₂O₃ = 2,53; PF = 10,84; Outros < 0,71. Conforme já comentado, a zeólita Clinoptilolita já tem sido utilizada comercialmente, como agente condicionador de solo e também é indicada, por fornecedores, como um potencializador de nutrientes de fertilizantes químicos. Comparado as zeólitas sintetizados neste trabalho com a comercial Clinoptilolita, também se evidencia a possibilidade de substituição desta pelos produtos sintéticos, em aplicações já comerciais.

4.4.3 Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das zeólitas

Na Tabela 19 são apresentadas as propriedades de poros das amostras sintetizadas, das cinzas e de uma zeólita natural comercial Clinoptilolita, para comparação. Estas propriedades são de grande importância na verificação da aplicação dos materiais, visto que muitas aplicações, como captura de gases, captura de metais pesados de efluentes e catálise,

por exemplo, necessitam de materiais com altas áreas superficiais e volumes de poros (AQUINO, 2018; BERTOLINI, 2014).

Tabela 19 – Propriedades de poros das amostras sintetizadas.

Material	Área superficial específica (m² g⁻¹)	Volume total de poros (cm³ g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
*Cinzas	0,59	0,002047	138,8
Clinoptilolita	27,10	0,1384	102,1
P1	20,75	0,08477	163,4
P2	22,13	0,07578	136,9
P3	29,00	0,1285	177,2
P4	23,38	0,07479	133,7
P5	19,05	0,06580	138,1
P6	33,75	0,1175	139,3
P7	31,69	0,08507	107,4
P8	30,55	0,1257	164,6
P9	36,54	0,1331	72,8
P10	32,76	0,09277	56,6
P11	13,49	0,05550	82,3
P12	15,73	0,08977	114,1

Fonte: Da autora (2020) e *Aquino (2018)

Em comparação com suas cinzas precursoras, os produtos obtidos apresentam áreas superficiais maiores, este fato se deve ao estágio de cristalização das zeólitas, que ocorre sobre as partículas esféricas das cinzas durante o tratamento hidrotérmico (BERTOLINI, 2014). Em comparação com a zeólita comercial Clinoptilolita, os valores obtidos apresentam a mesma ordem de grandeza, o que indica que esta propriedade está condizente com um agente fertilizante comercial. Além disso, para este tipo de zeólita, as áreas superficiais obtidas estão condizentes com outros dados obtidos na literatura, como Flores et al. (2017a) que obtiveram 23,37 m².g⁻¹ e Algoufi e Hameed et al. (2014) que obtiveram 24,7 m².g⁻¹.

Em comparação com outros tipos de zeólitas, as áreas superficiais da Merlinoíta são baixas. Zeólitas do X e Y, por exemplo podem apresentar áreas superficiais de até 525 m².g⁻¹ e 758 m².g⁻¹, respectivamente (AQUINO, 2018; BORTOLLATO, 2014). Entretanto, zeólitas

do tipo A, por exemplo, que apresentam áreas superficiais em torno de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, são também amplamente aplicadas em estudos de adsorção de gases e tratamento de efluentes (HAUCHHUM; MAHANTA, 2014; MELO, 2009; RIGO et al., 2009).

No caso da aplicação das zeólitas como fertilizantes, estudos como o de Souza (2016) e Paiva et al. (2004) têm atribuído maior importância à área superficial e ao volume de poros das zeólitas para a aplicação destas no controle da liberação de nutrientes adsorvidos na estrutura, visto que a porosidade pode gerar maior espaço interno para os nutrientes se alojarem. Entretanto, trabalhos relacionando as propriedades de poros com o desempenho de fertilizantes cujos nutrientes se encontram ligados à estrutura, como é o caso deste trabalho, não foram encontrados.

4.4.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Na Tabela 20 são apresentados os resultados de CTC obtidos com CaCl_2 . A CTC foi escolhida como a principal variável de resposta para a análise do planejamento experimental proposto.

Tabela 20 – Capacidade e troca iônica das amostras sintetizadas no planejamento experimental.

Amostra	CTC Ca^{2+}	Amostra	CTC Ca^{2+}
P1	227,93	P7	189,03
P2	182,04	P8	271,32
P3	255,36	P9	309,73
P4	171,57	P10	346,63
P5	190,52	P11	234,41
P6	184,54	P12	342,09
Clinoptilolita	53,37	Cinzas	12,14

Fonte: Da autora (2020).

A CTC anteriormente apresentada para as cinzas foi de 12,14 cmol/kg. Claramente, o processo de obtenção das zeólitas ocasionou um aumento considerável desta propriedade no produto final obtido, alcançando valores maiores que o apresentado pela zeólita natural Clinoptilolita, que já é utilizada comercialmente como um aditivo de solos/fertilizantes.

Assim como ocorrido para as amostras obtidas nos testes prévios, as CTC verificadas são condizentes com outros valores encontrados na literatura para zeólitas do tipo Merlinoíta sintetizadas a partir de cinzas de carvão Li et al. (2014) – entre 60 e 340 cmol/kg; Flores (2016) - entre 123 e 254 cmol/kg; e Ferret (2004) - 55 cmol/kg. Nas literaturas citadas, os produtos apresentaram bons resultados após a aplicação no crescimento de culturas, o que indica que as zeólitas obtidas neste trabalho se mostram apropriadas para o uso como fertilizantes de liberação lenta de nutrientes.

4.4.4.1 Avaliação estatística dos dados de CTC

Para a avaliação estatística dos dados de CTC, foi utilizado o software Action Stat, primeiramente sem os pontos extras. A avaliação dos efeitos lineares foi realizada, porém nenhum fator se mostrou significativo ao processo empregando um nível de significância $\alpha = 0,5$ (50 %) e o R^2 obtido apresentou um valor de 0,296479.

De acordo com Montgomery (2001), um planejamento fatorial de dois níveis assume uma linearidade nos efeitos dos fatores, porém um modelo de resposta de segunda ordem, representando efeitos de segunda ordem (efeitos quadráticos) em alguns casos pode apresentar maior concordância com os dados obtidos. Nestes casos, o autor comenta que é possível a adição de pontos extras a um planejamento de dois níveis.

Assim, dois testes a mais foram adicionados na tabela de experimentos, conforme comentado na seção 3.4. Com estes dados extras, a avaliação de efeitos quadráticos na variável de resposta pôde ser realizada, sendo apresentada na Tabela 21. O diagrama de Pareto dos efeitos também foi obtido e é apresentado na Figura 22.

Para um nível de significância $\alpha = 0,25$ ($p \leq 0,25$) verifica-se que o fator A (relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) linear e os efeitos quadráticos de B (Temperatura de reação), se mostram significativos para o processo estudado sendo, portanto, os maiores influenciadores do processo. Além disso, o efeito quadrático da temperatura se mostra significativo mesmo em níveis de significância abaixo de 10 %, o que mostra a forte influência deste fator no resultado obtido.

O R^2 encontrado foi de 0,984576, o que indica que cerca de 98,46 % da resposta (CTC) pode ser predita por um modelo quadrático, sendo assim este tipo de modelo se mostra adequado para a avaliação dos efeitos causados pelas variáveis estudadas.

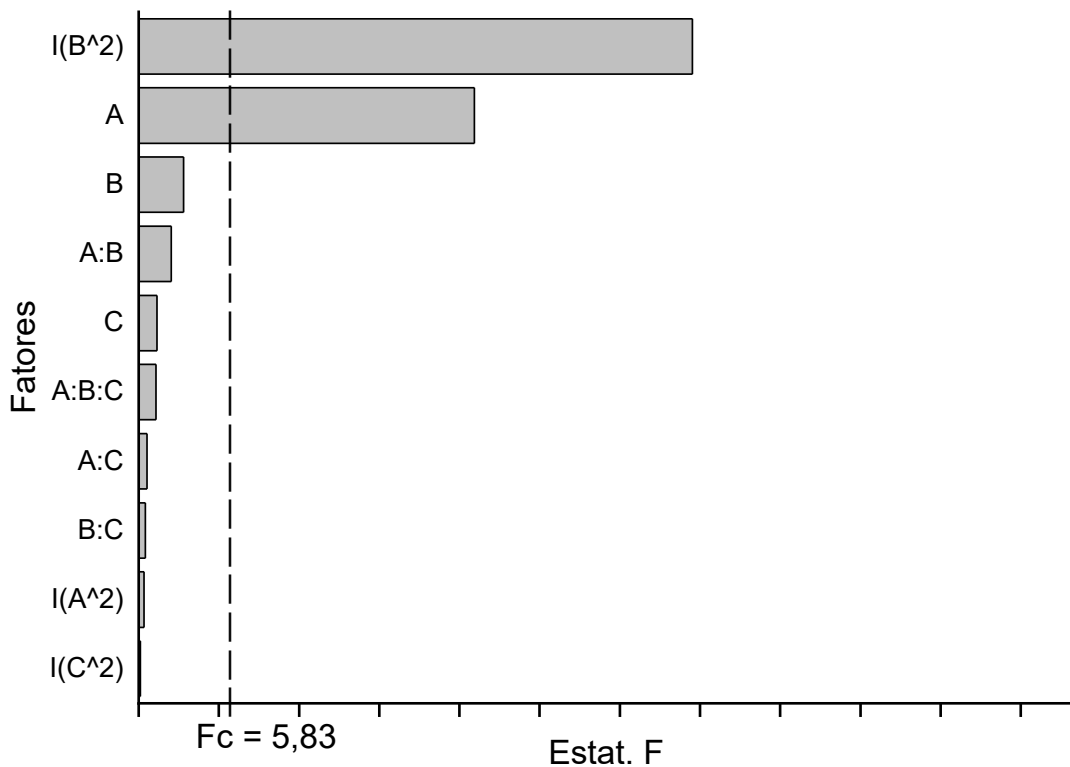
Tabela 21 – Valores da análise de variância (ANOVA) para efeitos lineares, quadráticos e interações, com correlação quadrática (R^2) de 0,984576.

Fatores	G.L.	SS	MS	Estat. F	P-valor
<i>Efeitos Principais</i>					
A	1	14248,6135	14248,6135	20,9203004	0,137029985
B	1	1898,737782	1898,737782	2,787791583	0,343536615
C	1	769,5819846	769,5819846	1,129926522	0,480570885
I(A ²)	1	230,9904072	230,9904072	0,339147995	0,664277915
I(B ²)	1	23513,31946	23513,31946	34,52305773	0,107320808
I(C ²)	1	67,97617368	67,97617368	0,099804937	0,805196371
<i>Interações</i>					
A:B	1	1384,350844	1384,350844	2,032551132	0,3894073
A:C	1	355,9990299	355,9990299	0,52268992	0,601489864
B:C	1	280,6263643	280,6263643	0,412025201	0,636710262
A:B:C	1	727,8872644	727,8872644	1,068708912	0,489425893
Resíduos	1	681,0902917	681,0902917		

Onde: G.L. = Graus de liberdade; SS = Soma dos quadrados; MS = Quadrado médio; Estat. F = Valor da estatística F; P-valor = Valor de P da estatística F.

Fonte: Da autora (2020).

Figura 22 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o modelo de capacidade de troca catiônica, para $\alpha = 0,25$ e F_c (F crítico) = 5,83.



Fonte: Da autora (2020).

De acordo com Montgomery (2001), para a determinação de um modelo de regressão de segunda ordem a Equação (8) pode ser aplicada:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (8)$$

Onde: y = resposta; β_0 = Coeficiente de regressão estimado da intersecção da curva; β_1 , β_2 e β_3 = coeficientes de regressão dos efeitos principais; β_{12} , β_{13} , β_{23} , β_{123} , β_{11} , β_{22} e β_{33} = coeficientes de regressão das interações; x_1 , x_2 e x_3 = variáveis que representam os fatores.

Partindo dos dados dos coeficientes estimados para os fatores e suas interações, mostrados na Tabela 22, e ainda com base na Equação (8), a equação quadrática que representa a CTC de resposta do processo estudado, com um R^2 de 98,46 %, pode ser descrita pela Equação (9). Com base nesta equação, o gráfico de valores observados *versus* valores preditos pôde ser obtido, sendo apresentado na Figura 23. A partir do gráfico, é possível confirmar visualmente a baixa dispersão dos dados de resposta, confirmando o bom ajuste do modelo quadrático.

$$y = -35844,77 - 2761,57 x_1 + 482,74 x_2 - 184,07 x_3 + 11,81 x_1 x_2 + 104,25 x_1 x_3 + 1,26 x_2 x_3 - 0,68 x_1 x_2 x_3 + 271,71 x_1^2 - 1,58 x_2^2 - 0,38 x_3^2 \quad (9)$$

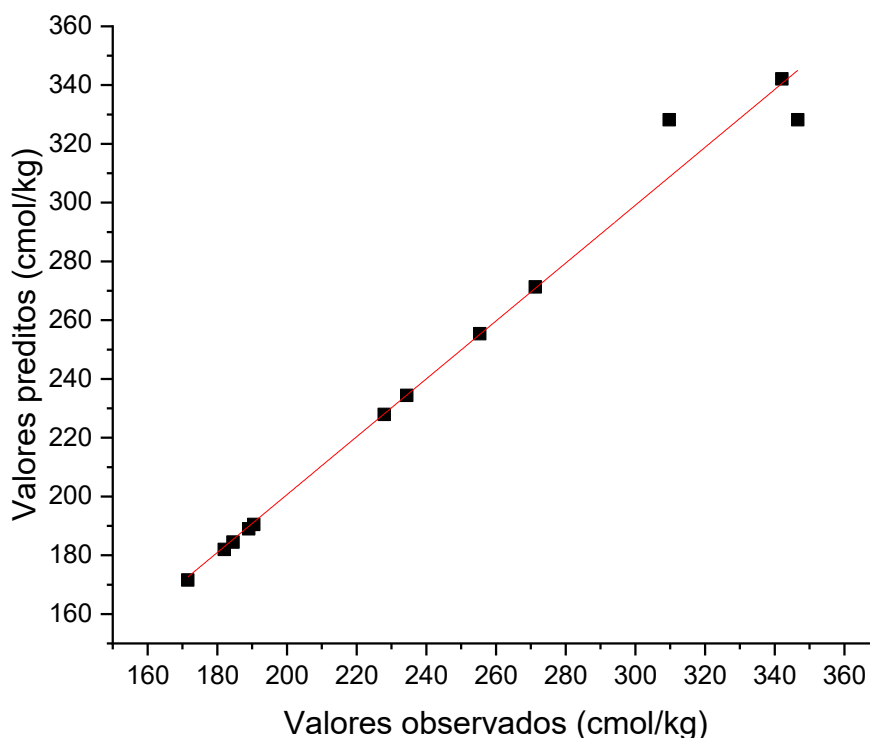
Onde: y = CTC (cmol/kg); x_1 = relação SiO₂/K₂O (adimensional) (fator A); x_2 = temperatura de reação (°C) (fator B); x_3 = tempo de envelhecimento (h) (fator C).

Tabela 22 – Coeficientes de regressão estimados.

Preditor	Coefficiente Estimado	Desvio Padrão
Intercepto	-35844,77549	6282,735926
A	-2761,569025	1669,786104
B	482,7434558	82,38676588
C	-184,0666192	167,542259
I(A ²)	271,7090369	139,4455112
I(B ²)	-1,579217003	0,27323819
I(C ²)	-0,382971144	0,57119107
A:B	11,80530816	8,555182303
A:C	104,2483078	105,6564166
B:C	1,259351621	1,086960514
A:B:C	-0,681332383	0,659066619

Fonte: Da autora (2020).

Figura 23 – Gráfico dos valores observados e dos valores preditos.



Fonte: Da autora (2020).

4.5 RESULTADOS DAS PROPRIEDADES FERTILIZANTES

A seguir são apresentados os resultados das análises especificamente voltadas às propriedades fertilizantes dos materiais sintetizados.

4.5.1 Testes de solubilidade

Segundo a Instrução Normativa N° 39, publicada pelo Ministério da agricultura pecuária e abastecimento (2018), a solubilidade de fertilizantes de K_2O deve ser avaliada de acordo com o tipo de fertilizante. De acordo com Martins et al. (2015), extratores ácidos, como o ácido cítrico a 2 %, podem ser utilizados para quantificar a liberação do K de amostras minerais, em virtude da facilitação da intemperização pela formação de compostos mais disponíveis de K.

As zeólitas ainda são consideradas materiais aditivos (corretivos) portanto não possuem uma solubilidade definida, porém, levando-se em consideração o teor solúvel para fertilizantes do tipo fonolito (rochas vulcânicas), que possuem composições químicas

semelhantes a zeólita, podemos fazer uma comparação com os materiais sintetizados. Na Tabela 23 são apresentados os resultados de solubilização das amostras P1, P4 e P10 em água e em solução de ácido cítrico 2 % e seus teores totais, além disso, são também apresentados os teores totais e solúveis citados na Instrução normativa N° 39 para o fonolito. Estas três amostras foram escolhidas por apresentarem CTC bem distintas, uma mais baixa (P4), uma intermediária (P1) e uma mais alta (P10).

Diferente dos fertilizantes de alta solubilidade, como o KCl (340 g/L a 20 °C) e KNO₃ (316 g/L a 20 °C), que são aplicados na forma de soluções (via fertirrigação, aplicação foliar ou cultivo hidropônico), a aplicação de fertilizantes de baixa solubilidade deve ser preferencialmente realizada diretamente via solo (BORGES; SILVA, 2011). Deste modo, como pode ser observado, as amostras sintetizadas possuem teores de K₂O total e teores solúveis em ácido cítrico em concordância com o exigido para um fertilizante mineral simples para este tipo de aplicação.

Tabela 23 – Teores totais e solúveis de K₂O das amostras de zeólita Merlinoíta sintetizadas.

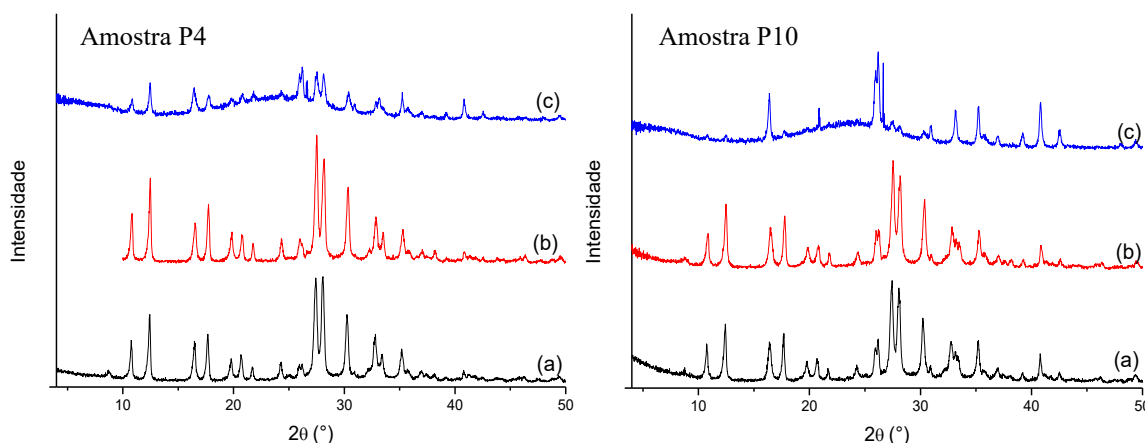
Material	% K₂O Total	K₂O solúvel em água (%)	K₂O solúvel em ácido cítrico 2 %
Fonolito	8,0	---	> 1
P1	20,30	3,23	14,22
P4	21,24	1,09	18,57
P10	18,65	0,89	16,83

Fonte: Da autora (2020).

Além disso, os valores obtidos no presente trabalho são condizentes com outros encontrados na literatura. Silva et al. (2016) caracterizaram uma amostra de verdete (rocha ardósia) da região do Cedro do Abaeté, encontrando 7 % de K₂O total e 0.175 % (máx.) de K₂O solúvel em ácido cítrico 1 M. Dias et al. (2015) realizaram testes com uma amostra de rocha potássica, chegando a valores máximos de 2,01 % de K₂O solúvel em ácido cítrico 1 M e 9,2 % de K₂O total. Ferret (2004) obteve valores de 2,4 % e 3,01 % de K solúvel em água para zeólitas do tipo Merlinoíta e Chabazita sintetizadas a partir de cinzas de carvão e acidificadas com HNO₃ 0,5 M e utilizou estes dados como base para os testes de aplicação das zeólitas em solo, modificando as doses aplicadas com referência ao teor de “K solúvel em água / ha”.

A fim de se verificar o impacto destes procedimentos na estrutura das zeólitas, análises de DRX após os testes foram realizadas para as amostras de CTC mais extremos (P4 e P10), os resultados obtidos são apresentados na Figura 24. As amostras solubilizadas em água praticamente não apresentaram alteração em sua estrutura, enquanto que nas amostras solubilizadas em ácido cítrico 2 % tiveram suas estruturas parcialmente destruídas, o que explica o alto grau de solubilização encontrado, tendo em vista que o K da estrutura foi forçadamente removido da mesma. Considerando a aplicação proposta, a destruição da estrutura da zeólita não se apresenta como um problema, visto que o objetivo principal é a disponibilização do nutriente para as culturas.

Figura 24 – Difratogramas das amostras P4 e P10 (a) antes da solubilização, (b) após solubilização com água e (c) após a solubilização com ácido cítrico 2 %.



Fonte: Da autora (2020).

4.5.2 Testes de liberação de K

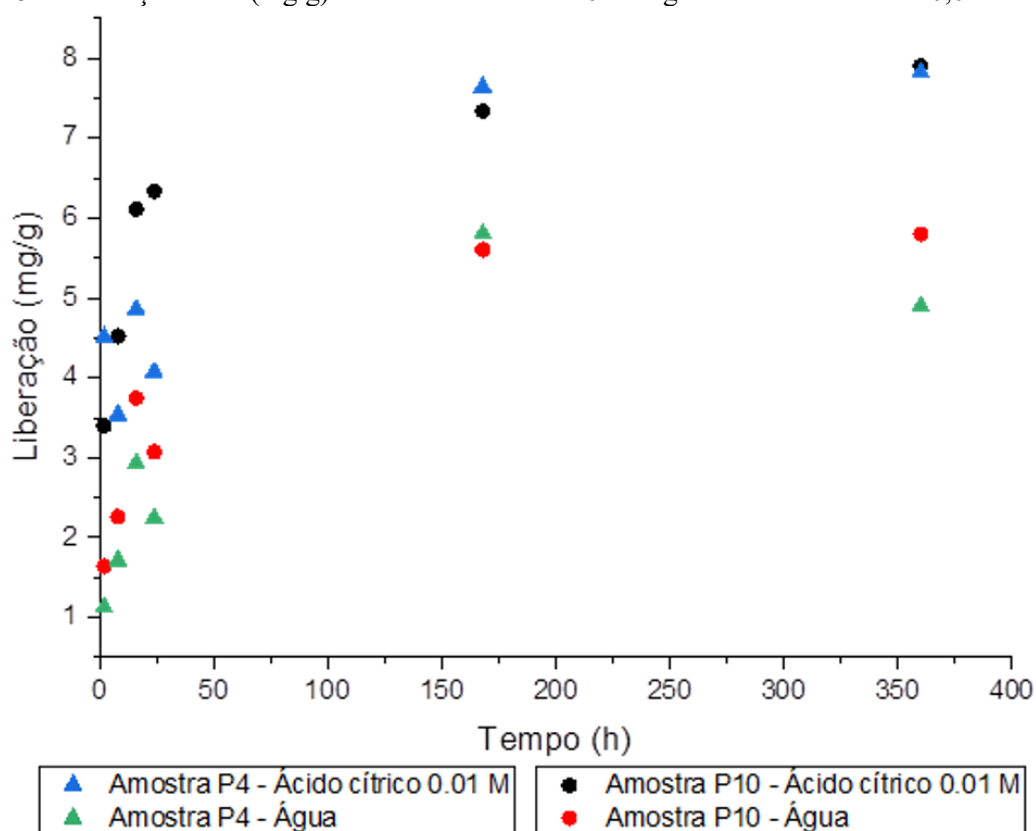
De modo a simular uma intemperização de minerais presentes em amostras fertilizantes, alguns autores realizam testes de liberação de nutrientes em água ou em soluções extratoras de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, que são naturalmente produzidos pelas plantas (FRANÇA; SILVA; RONCONI, 2013; VALLADARES et al., 2001).

Apesar de muitos autores geralmente partirem do princípio de que maiores valores de CTC sejam os mais indicados para a posterior utilização do material como fertilizante, como Flores (2016) e Li et al. (2014) que escolheram as amostras de maior CTC para serem aplicadas em estudos de cultivo de culturas agrícolas, nenhuma explicação prática e/ou teórica comprova que maiores CTC sejam de fato mais indicadas para a liberação lenta de nutrientes. Deste modo, neste trabalho uma amostra de CTC mais baixa (P4 – 244,38 cmol/kg) e outra de

CTC alta (P10 – 425,20 cmol/kg) foram escolhidas para a realização de testes de liberação do K. Os testes foram realizados sem agitação por diferentes períodos de tempo, conforme descrito na seção 3.6.2. Os resultados obtidos para a liberação do K são apresentados na Figura 25.

Primeiramente, comparando-se os teores liberados em água e em ácido cítrico, o K teve maior liberação no ácido para ambas as amostras. Além disso, as duas amostras apresentam um comportamento de liberação muito semelhante em ambas as soluções, mesmo com a grande diferença observada em suas CTC. O que corrobora com a falta de informações teóricas que indiquem valores adequados de CTC para a aplicação proposta.

Figura 25 – Liberação do K (mg/g) das amostras P4 e P10 em água e em ácido cítrico 0,01 M.



Fonte: Da autora (2020).

No estudo realizado por França et al. (2013), a liberação do K foi avaliada para uma rocha potássica (flogopitito) com 8,26 % de K₂O total. Os experimentos foram feitos por 4 horas. A liberação do elemento em água foi menor que 0,050 mg/g e em ácido cítrico cerca de 0,100 mg/g, muito menores que os valores obtidos no presente trabalho. No trabalho de Silva et al. (2013) a liberação de K também foi estudada a partir de rochas de flogopitito em diferentes soluções extratoras. Usando ácido cítrico 0,01 M, os autores obtiveram liberações

de até 350 mg/kg (0,35 mg/g) em 168 h. Já a liberação em água foi estudada em até 4 h, chegando a valores de cerca de 20 mg/kg (0,02 mg/g) de K liberado. Estes valores também se mostram bem inferiores aos obtidos no presente trabalho.

Na Tabela 24 são apresentados os valores máximos de K liberados pelas amostras em até 15 dias de liberação e também os valores de K solúvel obtidos pelo teste de solubilidade, neste caso para a água e para uma solução de ácido cítrico 0,01 M. Pelos valores, verifica-se que em 15 dias de liberação apenas uma parcela do K é liberada em ambos os extratores. Na extração com água a amostra P4 chega a liberar 65,49 % do seu conteúdo de K solúvel em água e a amostra P10 libera 82,35 %. Já na extração com o ácido cítrico 0,01 M, o conteúdo percentual extraído é bem menor, chegando a 37,64 % para a amostra P4 e 51,53 % para a P10.

Tabela 24 – Teores máximos de K solúveis em água e em ácido cítrico 0,01 M em até 15 dias de liberação e total solúvel.

Amostra	P4		P10	
	Água	A.C. 0,01 M	Água	A.C 0,01 M
K (máx., mg/g), 15 dias	5,940	8,134	6,119	8,194
K (mg/g), solúvel*	9,07	21,61	7,43	15,90
T_{15 dias} (mg/ g.h)	0,0165	0,0226	0,0170	0,0228

*Refere-se ao teor total solubilizado pela metodologia de solubilização usando o extrator indicado.

Fonte: Da autora (2020).

Comparando os dois fertilizantes, a taxa média de liberação do nutriente é muito semelhante, tendo maior variação em relação ao extrator em si e em relação ao conteúdo máximo extraído por estes. Assim, percebe-se que a amostra P10 (CTC maior) teria seu conteúdo extraível de K “esgotado” mais rapidamente que a amostra P4.

Um fato importante, citado na seção anterior, é que o teor máximo de K liberado das amostras seria o quantificado pela extração do mesmo na solução de ácido cítrico 2 % (MARTINS et al., 2015). Onde os valores obtidos foram de 185,7 mg/g para a amostra P4 e 168,3 mg/g para a P10. Em relação a estes dados, uma parcela muito grande do K das amostras ainda poderia ser disponibilizada para o solo, podendo manter uma reserva por muito mais tempo.

Na Tabela 25 são apresentados os teores de K mínimos adequados para algumas culturas. Considerando o seu ciclo de cultivo médio, podemos estimar uma taxa de consumo do nutriente pelo tempo. Este valor pode apresentar variações em função do ciclo de consumo

das culturas durante seu desenvolvimento, porém é um bom indicativo de uma taxa mínima de absorção. Estes dados nos mostram que as culturas de grãos apresentam grande exigência de K em seu desenvolvimento, o que condiz com o apresentado na literatura (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2016).

Tabela 25 – Teor de K presente em algumas culturas.

Cultura	Teor de K (mg/g)			Ciclo de cultivo (médio) (dias)	Taxa média de consumo (mg/ g.h)
	Folha	Parte colhida	Total		
Algodão	15	18.1	33.1	153	0,00901
Amendoim	15	46.7	61.7	114	0,02255
Arroz	20	2.3	22.3	121	0,00768
Batata	28	2.5	30.5	103	0,01234
Feijão	20	22	42	86	0,02035
Milho	20	7	27	96	0,01172
Soja	17	19	36	120	0,01250
Trigo	23	4	27	127	0,00886

Fonte: Rajj (2011), Embrapa [s.d.], Instituto Agrônômico de São Paulo [s.d.], Emater Minas Gerais [s.d.].

Comparando-se os valores com os conteúdos máximos de K liberados pelas amostras P4 e P10 (Tabela 24), verifica-se que, para as culturas mais exigentes, como o amendoim e o feijão, em 15 dias a taxa de liberação chega a um valor muito próximo ao exigido pelas culturas, o que pode indicar que, para estes cultivares, os fertilizantes sintéticos sozinhos já não poderiam suprir as necessidades nutricionais das plantas por muito mais tempo. Já para as outras culturas, a taxa de liberação média ainda se encontra superior ao exigido, o que mostra que os fertilizantes ainda poderiam suprir o nutriente por períodos de tempo mais longos. Assim, podemos afirmar que os materiais sintetizados estão cumprindo seu papel de liberação lenta do nutriente, tendo grande potencial de aplicação como fertilizantes de K.

Considerando que a disponibilização do K em solos pode apresentar um comportamento variado, em função das interações entre os constituintes do mesmo e o fertilizante, a continuidade dos estudos, com a realização de testes com diferentes solos é de grande importância. Além disso, testes de aplicação no crescimento de culturas também são essenciais para a confirmação dos dados apresentados.

4.5.2.1 Acompanhamento do Arsênio e do Alumínio

A lixiviação do As e do Al também foram verificadas durante os testes de liberação de K. Os valores máximos liberados para cada um destes elementos para ambas as soluções extratoras são apresentados na Tabela 26.

Considerando os valores de referência para solos citados na seção 2.1 (Tabela 3), para o As, o VRP (valor de referência de prevenção) é 15 µg/g (0,015 mg/g) e o VRI (valor de referência de intervenção) é 35 µg/g (0,035 mg/g). Considerando que os valores máximos liberados se encontram bem abaixo do VRP, após uma eventual aplicação destes materiais no solo haverá ainda uma diluição destes valores em função da massa do solo. Sendo assim, o resultado indica que a lixiviação do As não será um limitante na aplicação dos materiais como fertilizantes. Entretanto, estudos posteriores de aplicação direta dos materiais sintetizados em solos, são de grande importância para melhor caracterizar a interação entre eles.

Tabela 26 – Teores máximos de As e Al solúveis em água e em ácido cítrico 0,01 M em até 15 dias de liberação.

Amostra - Solução extratora	As (máx., mg/g)	Al (máx., mg/g)
P4 – Água	0,0044	0,1967
P4 – Ácido cítrico 0,01 M	0,0070	0,2155
P10 - Água	0,0039	0,2449
P10 – Ácido cítrico 0,01 M	0,0049	0,1264

Fonte: Da autora (2020).

Em relação ao Al, valores de referência não são encontrados, visto que este elemento pode ser facilmente neutralizado pela calagem do solo (correção de pH) e, além disso, mesmo em valores de pH um pouco abaixo de 5,5, onde a disponibilidade do Al aumenta, algumas culturas ainda podem não sofrer danos, em virtude de suas tolerâncias a certas doses deste elemento. Para solos com pH próximo de 5,5 a saturação por Al é de quase 0, para pH em torno de 5,0 este valor sobe para cerca de 20 % (200 mg/g) e em pH em torno de 4,5 este valor pode chegar a 80 % (800 mg/g). Para culturas de grãos, por exemplo, correções por calagem são previstas para saturações de Al acima de 30 % (300 mg/g), já para cultivos de hortaliças, tubérculos, raízes, plantas frutíferas, espécies florestais, plantas medicinais, plantas aromáticas e outras, são previstas correções para saturações acima de 10 % (100 mg/g) (RAIJ, 2011; SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2016).

Considerando que os teores de Al liberados pelas amostras são da ordem de 100 vezes menores que os valores de correção, provavelmente a liberação deste elemento das amostras sintéticas, após a devida correção do solo, não afetará negativamente as culturas. Porém, assim como dito para o As, estudos de aplicação das zeólitas em solos, são muito importantes para melhor caracterizar estas interações.

4.5.3 Caracterização dos fertilizantes sintetizados

Seguindo a Resolução Normativa N° 39 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2018), no Quadro 3 são apresentadas as principais características das duas zeólitas avaliadas em termos de um fertilizante.

Quadro 3 – Principais características dos fertilizantes sintetizados.

Característica	Classificação	
	Amostra P4	Amostra P10
Natureza física	Sólida	
Natureza química	Mineral (Inorgânico)	
Natureza mineral	Mineral Simples	
Quantidade de nutrientes	Mononutriente	
Tipo de aplicação	Direta (via solo)	
Tipo de nutriente	Macronutriente primário (K ₂ O)	
Teor total de K ₂ O	20,24 %	18,65 %
Teor de K ₂ O solúvel em água	1,09 %	0,89 %
Teor de K ₂ O solúvel em ácido cítrico 2 %	18,57 %	16,83 %
Origem	Sintética	
Macronutrientes secundários	CaO (Teor total = 1,79 %)	CaO (Teor total = 1,95 %)
pH (água)	10,4	10,9
Cor	Cinza	

Fonte: Da autora (2020).

5 CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos e apresentados no presente trabalho as seguintes conclusões podem ser pontuadas:

1 - A partir dos dados de caracterização das cinzas foi possível verificar o grande potencial de aplicação das mesmas na síntese de zeólitas do tipo Merlinoíta (rica em potássio). Altos conteúdos de Si e Al amorfos foram verificados o que possibilitou a determinação dos parâmetros de variação para os diferentes processos testados. A caracterização química das cinzas mostrou que o elemento As se encontra acima do valor fixado para fertilizantes, o que levou a um acompanhamento do comportamento de liberação deste elemento em testes posteriores.

2 - Os dois métodos de síntese testados (método hidrotérmico clássico e método com fusão prévia) apresentaram uma boa formação da zeólita Merlinoíta (DRX), em temperaturas elevadas. Em temperaturas baixas (90-95 °C) não houve a formação da zeólita. A aplicação ou não da etapa de fusão mostrou uma influência direta no tempo necessário para a etapa de envelhecimento antes da reação. A utilização de um destes métodos, para esta zeólita, deve ser melhor avaliada em relação aos custos energéticos envolvidos para cada processo. Com uma etapa de fusão, o tempo de envelhecimento pode ser diminuído, porém mais energia é necessária para a fusão da amostra.

3 - A variação na relação molar de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ também mostrou uma influência na etapa de envelhecimento. Soluções mais concentradas auxiliaram esta etapa, diminuindo o tempo necessário para a realização da mesma. Entretanto, relações abaixo de 1,2 (maior conteúdo de KOH inicial) ocasionaram um maior desperdício do elemento fertilizante (K), que não fica totalmente disponível no produto final.

4 - A análise química das amostras comprovou a obtenção de zeólitas com relações molares $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ entre 1,41 – 3,46, próximas de valores típicos encontrados para a zeólita Merlinoíta. Além disso, o percentual de K_2O das amostras se manteve maior do que outros reportados na literatura. A partir das relações estudadas, foi verificado que o uso da relação molar $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2$ (18g de cinzas para 8,24 g de KOH) é suficiente para a obtenção da zeólita, com alta concentração de K_2O no produto (> 17 %).

5 - Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental do método clássico de síntese, mostraram que a temperatura de reação (efeito quadrático) e a relação $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (efeito linear) são significativos para a CTC final das zeólitas. A temperatura de reação se mostrou, dentre os fatores estudados, o de maior influência, sendo significativo com níveis de

significância abaixo de 10 %. Um modelo quadrático foi definido para a predição da CTC de resposta com um R^2 de 0,984576.

6 - As amostras obtidas também apresentaram valores de CTC condizentes com outros reportados em literatura (171,57 – 346,63 cmol/kg) e maiores que o verificado para uma amostra de zeólita natural Clinoptilolita (53,37 cmol/kg), que já é utilizada comercialmente como aditivo de solos/fertilizantes para liberação lenta de nutrientes. Estes valores de CTC são considerados apropriados para a aplicação dos materiais em agricultura.

7 - Em relação às análises texturais, os valores obtidos apresentaram a mesma ordem de grandeza dos valores verificados para a Clinoptilolita comercial, indicando que esta propriedade está condizente com um agente aditivo fertilizante comercial. Além disso, para este tipo de zeólita, as áreas superficiais obtidas também foram condizentes com outros dados obtidos na literatura.

8 - As zeólitas sintetizadas possuem baixa solubilidade, sendo apropriadas para aplicação direta via solo. Os teores de K_2O total (18,65 – 20,3 %) e solúveis em água (0,89 – 3,23 %) e em ácido cítrico (14,22 – 18,57 %) verificados estão em concordância com o exigido para um fertilizante mineral simples para este tipo de aplicação. Os valores obtidos também se mostram condizentes com outros reportados em literatura para fertilizantes minerais pouco solúveis.

9 - Nos testes de liberação de K em água e ácido cítrico 0,01 M, os valores máximos obtidos em 15 dias de liberação para a amostra P4 (CTC = 171,57 cmol/kg) foram de 5,94 mg/g e 8,134 mg/g, respectivamente. Para a amostra P10 (CTC = 346,63 cmol/kg) os valores foram 6,119 mg/g e 8,194 mg/g, respectivamente. Para ambas as amostras, maior liberação é verificada com o uso da solução de ácido cítrico 0,01 M. Considerando a taxa de liberação média do nutriente, ambos os produtos se mostram muito semelhantes. Assim, dado o conteúdo total solúvel neste extrator para ambas as amostras, a amostra P10 (CTC maior) teria seu conteúdo extraível de K “esgotado” mais rapidamente que a amostra P4. Entretanto, testes adicionais em solos são necessários para melhor caracterizar o comportamento das amostras em ambiente de campo.

10 - Ainda em relação à taxa de liberação, em comparação com dados de absorção média do K por diferentes culturas, verifica-se que as zeólitas fertilizantes mostram grande potencial de suprimento do elemento fertilizante 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. Assim, é possível afirmar que ambos os materiais sintetizados cumprem seu papel de liberação lenta do nutriente, tendo grande potencial de aplicação como

fertilizantes de K. Com destaque especial para a amostra P4 (menor CTC) que apresenta taxa de liberação semelhante á amostra P10 (maior CTC), porém maior conteúdo de K₂O (20,24 %), o que levaria a um período de liberação de nutriente mais estendido.

11 - A partir dos testes de liberação também foi verificado que possíveis efeitos de toxicidade por Al ou As, causados pelo uso das cinzas como material de base para os fertilizantes, se mostram muito baixos. Além disso, o Al pode ser facilmente neutralizado por meio de práticas de calagem do solo e o As apresenta valores de liberação muito inferiores aos valores de prevenção pré-estabelecidos. Entretanto, estudos posteriores de aplicação direta dos materiais sintetizados em solos, são de grande importância para melhor caracterizar as interações destes elementos no solo e nas culturas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos estudos realizados no presente trabalho, algumas atividades podem ser sugeridas para a continuidade dos estudos:

1 – Avaliar economicamente a melhor rota de síntese da zeólita Merlinoíta (síntese clássica ou com fusão prévia), considerando as diferenças entre os tempos necessários à etapa de envelhecimento e, conseqüentemente, a agilidade do processo.

2 – Realizar mais testes de liberação do nutriente nos extratores testados (água e ácido cítrico 0,01 M) e em outros tipos de extratores. Buscar maior número de réplicas, de modo a definir o desvio padrão dos dados, e mais pontos experimentais, a fim de se realizar um ajuste dos dados e obter equações matemáticas que representem o comportamento de liberação do nutriente.

3 – Realizar testes de aplicação das zeólitas obtidas, tanto a de menor quanto a de maior CTC, em diferentes tipos de solos, de modo a caracterizar as interações entre o elemento fertilizante e o solo. Além disso, considerando a alta basicidade das zeólitas, a verificação da diminuição da necessidade de calagem dos solos pode ser também verificada.

4 – Realizar testes de eco toxicidade e de aplicação das zeólitas no cultivo real de plantas em escala de laboratório (estufa de pequeno porte) e, em caso de bons resultados, escala de campo. Culturas menos exigentes e mais exigentes em potássio podem ser verificadas, de modo a conhecer o comportamento real dos fertilizantes para os diversos tipos de cultura.

5 – Verificar a possibilidade de dopagem de um segundo macronutriente na zeólita Merlinoíta, ou de nutrientes secundários e micronutrientes, buscando a obtenção de um fertilizante binário, misto ou complexo, com característica de liberação lenta.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, Alcídio. **Operações de troca iônica**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2014. Disponível em: <http://200.136.52.103/bitstream/handle/123456789/26453/22355.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- ADAMS, Curtis; FRANTZ, Jonathan; BUGBEE, Bruce. Macro- and micronutrient-release characteristics of three polymer-coated fertilizers: Theory and measurements. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, [S. l.], v. 176, n. 1, p. 76–88, 2013. DOI: 10.1002/jpln.201200156. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jpln.201200156>.
- ALGOUFI, Y. T.; HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], 2014. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.04.004.
- ANDRADE, Jardel Cavalcante Rolim de Almeida; LOIOLA, Adonay Rodrigues; SILVA, Lindomar Roberto Damasceno Da; ROMERO, Ricardo Espíndola. Avaliação da liberação de NH₄NO₃ ocluído em zeólita 4A a partir de soluções salinas. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 33, n. 8, p. 1692–1697, 2010.
- AONO, Hiromichi; TAKEUCHI, Yuta; ITAGAKI, Yoshiteru; JOHAN, Erni. Synthesis of chabazite and merlinoite for Cs⁺ adsorption and immobilization properties by heat-treatment. **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 100, n. November 2019, p. 106094, 2020. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106094. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106094>.
- 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**. 2018. Tese (Dourado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/198363/PENQ0776-T.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>.
- AQUINO, Thiago Fernandes et al. Síntese de Zeólitas do Tipo X a Partir de Cinzas Volantes e de Fundo de Carvão Mineral. *In*: ANAIS DO V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 2017, Criciúma. **Anais [...]**. Criciúma: SWGE, 2017. p. 1–12. DOI: 10.20906/CPS/CBCM2017-0111. Disponível em: <http://www.swge.inf.br/ANAIS/CBCM2017/PDF/CBCM2017-0111.PDF>.
- AZEEM, Babar; KUSHAARI, Kuzilati; MAN, Zakaria B.; BASIT, Abdul; THANH, Trinh H. **Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer**. **Journal of Controlled Release**, 2014. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020.
- BERNARDI, Alberto C. de Campos; OLIVIERA, Patrícia Peronti Anchão; MONTE, Marisa B. de Melo; SOUZA-BARROS, Fernando. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 167, p. 16–21, 2013. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.051. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.051>.

BERTOLINI, Tharcila Colachite Rodrigues. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, [S. l.], 2014.

BORGES, Ana Lúcia; SILVA, Davi José. Fertilizantes para fertirrigação. *In: Irrigação e fertirrigação em fruteiras e hortaliças*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2011. p. 253–264. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/915534>.

BORTOLLATO, Larissa Bento. **Síntese e caracterização de zeólita Y com fontes alternativas de silício e alumínio**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [S. l.], 2014.

BRECK, Donald W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. New York: John Wiley & Sons, 1974.

CARDOSO, Ariela M.; PAPROCKI, Alexandre; FERRET, Lizete S.; AZEVEDO, Carla M. N.; PIRES, Marçal. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. *Fuel*, [S. l.], v. 139, p. 59–67, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.016>.

CARDOSO, Ariela Milbrath. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para uso em detergente e descontaminação ambiental**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2012.

CARDOSO, Manuela Gomes. **Estudo da Adsorção do Íon Amônio Utilizando Zeólitas Naturais e Sintetizadas a Partir do Rejeito do Beneficiamento do Carvão**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2016. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/147531/000998745.pdf?sequence=1>.

CARVALHO, Maria da Conceição Santana; NASCENTE, Adriano Stephan; ALMEIDA, Laene Nepomuceno; FERREIRA, Miranda Karla; FERREIRA, Costa Lidiane. Volatilização de amônia proveniente de ureia comum e ureia com tecnologias agregadas em arroz de terras altas. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO 2015*, Natal. *Anais [...]*. Natal p. 4.

CETEM. Agrominerais para o Brasil. **Agrominerais para o Brasil**, [S. l.], p. 61–88, 2010.

DIAS, Ranielle Souza da Silva; SAMPAIO, João Alves; SILVA, Fernanda Arruda Nogueira Gomes Da; FELIX, Adriana de Aquino Soeiro. CARACTERIZAÇÃO DE ROCHA POTÁSSICA PARA USO COMO FERTILIZANTE ALTERNATIVO DE POTÁSSIO. **XXIII - Jornada de Iniciação Científica - CETEM**, [S. l.], p. 5, 2015.

DNPM. **Sumário Mineral 2014 - Potássio**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/potassio-sumario-mineral-2014>.

DNPM. **Informe mineral**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.nomos-shop.de/Jahn->

Schmitt-Leonardy-Schoop-Unternehmensstrafrecht-Alternativen/productview.aspx?product=23991.

ELLIOT, Ad; ZHANG, Dong-Ke. Controlled Release Zeolite Fertilisers: A Value Added Product Produced from Fly Ash. *In: WORLD OF COAL ASH (WOCA) 2005*, Lexington. **Anais [...]**. Lexington p. 1–32.

EMATER MINAS GERAIS. **Livraria Virtual: Culturas**. [s.d.]. Disponível em: http://www.emater.mg.gov.br/portal.do?flagweb=novosite_livraria_virtual. Acesso em: 16 jan. 2020.

EMBRAPA. **Cultivares**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/cultivares>. Acesso em: 16 jan. 2020.

FAO, Food and Agriculture organization of the United Nations. **World fertilizer trends and outlook to 2022**. Rome.

FERRARINI, Suzana; CARDOSO, Ariela; ALBAN, Luisa; PIRES, Marçal. Evaluation of the Sustainability of Integrated Hydrothermal Synthesis of Zeolites Obtained from Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 29, n. 7, p. 1464–1479, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20180017. Disponível em: http://jbc.sbc.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5142&nomeArquivo=2017-0432AR.pdf.

FERRARINI, Suzana F.; CARDOSO, Ariela M.; PAPROCKI, Alexandre; PIRES, Marçal. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 27, n. 11, p. 2034–2045, 2016. DOI: 10.5935/0103-5053.20160093. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20160093>.

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2004.

FERRETTI, Giacomo; KEIBLINGER, Katharina Maria; DI GIUSEPPE, Dario; FACCINI, Barbara; COLOMBANI, Nicolò; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, Sophie; COLTORTI, Massimo; MASTROCICCO, Micòl. Short-Term Response of Soil Microbial Biomass to Different Chabazite Zeolite Amendments. **Pedosphere**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 277–287, 2018. DOI: 10.1016/S1002-0160(18)60016-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002016018600165>.

FLORES, Camila Gomes. **Síntese De Zeólitas Potássicas a Partir De Cinza De Carvão E Aplicação No Cultivo De Trigo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2016.

FLORES, Camila Gomes; SCHNEIDER, Helena; FERRET, Lizete Senandes; MARCÍLIO, Nilson Romeu. Síntese de zeólita Merlinoíta a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo. *In: ANAIS DO V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 2017a*, Criciúma. **Anais [...]**. Criciúma: SWGE, 2017. p. 9. DOI: 10.20906/CPS/CBCM2017-0013. Disponível em: <http://www.swge.inf.br/proceedings/paper/?P=CBCM2017-0013>.

FLORES, Camila Gomes; SCHNEIDER, Helena; MARCILIO, Nilson Romeu; FERRET, Lizete; OLIVEIRA, João Carlos Pinto. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, [S. l.], v. 70, p. 263–271, 2017. b. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.08.039. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.039>.

FRANÇA, Sílvia Cristina Alves; SILVA, Adriana de Aquino Soeiro Da; RONCONI, Célia Maria Machado. Estudo Da Cinética De Liberação De Potássio Contido No Flogopitito Da Bahia. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM 2013, **Anais [...]**. [s.l.: s.n.] Disponível em: https://remineralize.org/wp-content/uploads/2015/10/CBR_39.pdf.

FUKASAWA, Tomonori; KARISMA, Achmad Dwitama; SHIBATA, Daiki; HUANG, An Ni; FUKUI, Kunihiro. Synthesis of zeolite from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment with pulverization process. **Advanced Powder Technology**, [S. l.], 2017. DOI: 10.1016/j.appt.2016.12.006.

GARCÍA, Ginés Navarro; GARCÍA, Simón Navarro. **Fertilizantes: Química e acción**. [s.l.] : Ediciones Mundi Prensa, 2014.

GHOLAMHOSEINI, Majid; HABIBZADEH, Farhad; ATAEL, Reza; HEMMATI, Parisa; EBRAHIMIAN, Elnaz. Zeolite and hydrogel improve yield of greenhouse cucumber in soil-less medium under water limitation. **Rhizosphere**, [S. l.], v. 6, n. November 2017, p. 7–10, 2018. DOI: 10.1016/j.rhisph.2018.01.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2018.01.006>.

GOVERNMENT OF CANADA. **Potash Facts**. 2018. Disponível em: <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/potash-facts/20521>. Acesso em: 12 jun. 2020.

HAOUAS, Mohamed; LAKISS, Louwanda; MARTINEAU, Charlotte; EL FALLAH, Jaafar; VALTCHEV, Valentin; TAULELLE, Francis. Silicate ionic liquid synthesis of zeolite merlinoite: Crystal size control from crystalline nanoaggregates to micron-sized single-crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 198, p. 35–44, 2014. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.07.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.011>.

HAUCHHUM, Lalhminganga; MAHANTA, Pinakeswar. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 349–356, 2014. DOI: 10.1007/s40095-014-0131-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s40095-014-0131-3>.

IMAI, Hiroyuki; HAYASHIDA, Nozomu; YOKOI, Toshiyuki; TATSUMI, Takashi. Direct crystallization of CHA-type zeolite from amorphous aluminosilicate gel by seed-assisted method in the absence of organic-structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 196, p. 341–348, 2014. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.043>.

INÁCIO, TAÍSI DAINE. **Estudo Sobre Zeólitas 4A De Liberação Lenta De Nutrientes**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de

Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2016.

INADA, Miki; EGUCHI, Yukari; ENOMOTO, Naoya; HOJO, Junichi. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. **Fuel**, [S. l.], v. 84, n. 2–3, p. 299–304, 2005. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.08.012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236104002479>.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE SÃO PAULO. **Centro de Grãos e Fibras: Cultivares**. [s.d.]. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/graos/cultivares.php>. Acesso em: 16 jan. 2020.

IZA COMMISSION ON NATURAL ZEOLITES. **Merlinoite**. [s.d.]. Disponível em: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Merlinoite/merlinoite.htm>.

IZA STRUCTURE COMMISSION. **Framework Type MER**. 2007. Disponível em: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MER>. Acesso em: 6 out. 2018.

IZA SYNTHESIS COMMISSION. **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**. 2. ed. [s.l.] : Elsevier, 2001. Disponível em: http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd_WWW.htm. Acesso em: 6 out. 2018.

IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Síntese de caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, [S. l.], 2013.

KIKUCHI, Ryunosuke. Application of coal ash to environmental improvement. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 333–346, 1999. DOI: 10.1016/S0921-3449(99)00030-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344999000300>.

KIM, Jae Kwan; LEE, Hyun Dong. Effects of step change of heating source on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], 2009. DOI: 10.1016/j.jiec.2009.09.055.

KONINGSVELD, Henk Van. **Compendium of zeolite framework types: building schemes and type characteristics**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

LACERDA, Luciane Venturini. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termelétrica de Candiota-RS**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2015.

LATEEF, Ambreen; NAZIR, Rabia; JAMIL, Nadia; ALAM, Shahzad; SHAH, Raza; KHAN, Muhammad Naeem; SALEEM, Murtaza. Synthesis and characterization of zeolite based nano–composite: An environment friendly slow release fertilizer. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 232, p. 174–183, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.06.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.020>.

LI, Jing; ZHUANG, Xinguo; FONT, Oriol; MORENO, Natalia; VALLEJO, V. Ramon; QUEROL, Xavier; TOBIAS, Aurelio. Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 265, p. 242–252, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.063. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.063>.

LIU, Bo; ZHOU, Rongfei; YOGO, Katsunori; KITA, Hidetoshi. Preparation of CHA zeolite (chabazite) crystals and membranes without organic structural directing agents for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 573, n. November 2018, p. 333–343, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.11.059. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.059>.

LIU, Changjiang; YANG, Jing; MA, Hongwen; ZHANG, Pan. Microwave-assisted and conventional hydrothermal synthesis of potassium merlinoite from K-feldspar. **Advanced Powder Technology**, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 2121–2127, 2016. DOI: 10.1016/j.apt.2016.07.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2016.07.025>.

MARQUES, Maicon André Pires. **Síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão com tratamento hidrotérmico alcalino**. 2017. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [S. l.], 2017.

MARTINS, Vanessa; GONÇALVES, Ana Stella Freire; MARCHI, Giuliano; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães; MARTINS, Éder de Souza. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 66–72, 2015. DOI: 10.1590/1983-40632015v4527917. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1983-40632015000100002&lng=pt&tlng=pt.

MARTOS, Lara Martholly Di. **Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados utilizando o eletrodo de filme de bismuto**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [S. l.], 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/123385>.

MAUES, Tamiris Cristina de Lima. **Síntese Hidrotérmica De Zeólitas a Partir De Cinza Volante**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Federal do Pará, Belém, [S. l.], 2015. Disponível em: <http://ppgep.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/Dissertacao2015-PPGEP-MP-TamirisCristinadeLimaMaues.pdf>.

MAXIMIANO, Elizabete M.; DE LIMA, Fábio; CARDOSO, Claudia A. L.; ARRUDA, Gilberto J. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 259, p. 66–76, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.162.

MELO, Carolina Resmini. **Síntese de Zeólita tipo 5A a partir de Caulim para a adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [S. l.], 2009.

l.], 2009.

MIGUEL, Paulo Sérgio Balbino; GOMES, Fernando Teixeira; ROCHA, Wadson Sebastião Duarte Da; MARTINS, Carlos Eugênio; CARVALHO, Caio Antunes De; OLIVEIRA, André Vicente De. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controle genéticos. **CES Revista**, Juiz de Fora, v. 24, n. 1, p. 13–29, 2010.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, Pecuária e abastecimento. Instrução normativa SDA N°27 **Instrução normativa**, Brasil, 2016. p. 4.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília: MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. INSTRUÇÃO NORMATIVA N° 39 Brasil, 2018. p. 49.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório Técnico 52: Perfil do potássio**. Brasil. Disponível em:

http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P29_RT52_Perfil_do_Potxssio.pdf/4971d20d-6612-4882-b131-450e15524ff8.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. Fifth Edit ed. Arizona: John Wiley & Sons, 2001. v. 1

MUSYOKA, Nicholas M.; PETRIK, Leslie F.; FATOBA, Ojo O.; HUMS, Eric. Synthesis of zeolites from coal fly ash using mine waters. **Minerals Engineering**, [S. l.], 2013. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.06.019.

OJHA, Keka; PRADHAN, Narayan C.; SAMANTA, Amar Nath. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, [S. l.], v. 27, n. 6, p. 555–564, 2004. DOI: 10.1007/BF02707285. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02707285>.

PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P.; SALIM, H.; BARROS, F. S. Aplicação De Zeólita Natural Como Fertilizante de Liberação Lenta. In: COMUNICAÇÃO TÉCNICA - CETEM 2004, Rio de Janeiro. **Anais** [...]. Rio de Janeiro p. 259–266.

PATRICIA HUBNER; NICOLY DONATI; LUCI KELIN DE MENEZES QUINES; ISABEL CRISTINA TESSARO; NILSON ROMEU MARCÍLIO. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE NÍQUEL EM ZEÓLITA SINTÉTICA MERLINOÍTA E ZEÓLITA COMERCIAL CLINOPTILOLITA PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES. In: ANAIS DO V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 2017, Criciúma. **Anais** [...]. Criciúma: SWGE, 2017. p. 11. DOI: 10.20906/CPS/CBCM2017-0070. Disponível em: <http://www.swge.inf.br/proceedings/paper/?P=CBCM2017-0070>.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, [S. l.], 2002. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00124-6.

RAIJ, Bernarndo Van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011.

REHÁKOVÁ, M.; ČUVANOVÁ, S.; DZIVÁK, M.; RIMÁR, J.; GAVAL'OVÁ, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [S. l.], v. 8, n. 6, p. 397–404, 2004. DOI: 10.1016/j.cossms.2005.04.004.

RESENDE, Nélio das Graças de Andrade da Mata; MONTE, Marisa Bezerra de Mello; PAIVA, Paulo Renato Perdigão De. Zeolitas Naturais. In: **Rochas e Minerais Industriais**. 2ª Ed ed. [s.l.] : Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2008.

RIGO, Reus T.; PERGHER, Sibebe B. C.; PETKOWICZ, Diego I.; SANTOS, João H. Z. Dos. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000100004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100004&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

RÍOS, Carlos A. R.; WILLIAMS, Craig D.; ROBERTS, Clive L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, [S. l.], v. 88, n. 8, p. 1403–1416, 2009. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.02.012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623610900074X>.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 28, n. 17, p. 4781–4786, 1993. DOI: 10.1007/BF00414272. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00414272>.

SILVA, Adriana Soleiro; MEDEIROS, Marta E.; SAMPAIO, João Alves; GARRIDO, Francisco M. S. EFEITO DA TEMPERATURA NA SÍNTESE DE FERTILIZANTES DO TIPO TERMOPOTÁSSIO. **Holos**, [S. l.], v. 1, p. 364, 2016. DOI: 10.15628/holos.2016.1874. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1874>.

SILVA, Adriana de A. S. Da; SAMPAIO, João A.; LUZ, Adão B. Da; FRANÇA, Sílvia C. A.; RONCONI, Célia M. Modeling Controlled Potassium Release from Phlogopite in Solution: Exploring the Viability of using Crushed Phlogopite Rock as an Alternative Potassium Source in Brazilian Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 1366–1372, 2013. DOI: 10.5935/0103-5053.20130173. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20130173>.

SILVA, Amanda Meira Da. **Caracterização Química e Mineralógica de Zeólitas Naturais com Potencial para Aplicação em Tratamento de Efluentes**. 2016. Monografia (Graduação em Química), Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Pato Branco, [S. l.], 2016.

SIVALINGAM, Sivamani; SEN, Sujit. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X. **Applied Surface Science**, [S. l.], 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.05.222.

SKOFTELAND, Birte Marie; ELLESTAD, Ole Henrik; LILLERUD, Karl Petter. Potassium merlinoite: crystallization, structural and thermal properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 61–71, 2001. DOI: 10.1016/S1387-1811(00)00347-4. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181100003474>.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de calagem e adubação: Para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 11. ed. Comissão de química e fertilizabilidade do solo: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016.

SOKOLOSKI, Adriane Regina. **Análises de micronutrientes-metals em fertilizantes agrícolas**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [S. l.], 1999.

SOUZA, Iane Maiara Soares De. **Desenvolvimento de carregadores ambientalmente amigáveis com propriedade liberação lenta de nitrogênio da ureia fertilizante**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, [S. l.], 2016.

SOUZA, Diana Nara Ribeiro. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, [S. l.], 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4070/3584.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

TANAKA, Hidekazu; FUJII, Atsushi; FUJIMOTO, Satoshi; TANAKA, Yoshiaki. Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash. **Advanced Powder Technology**, [S. l.], 2008. DOI: 10.1163/156855208X291783.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 5. ed. [s.l.] : Elsevier, 2007. Disponível em: http://www.iza-structure.org/books/Collection_5ed.pdf.

TRENKEL, M. E. **Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010.

TRINH, Thanh H.; KUSHAARI, Kuzilati; SHUIB, Anis S.; ISMAIL, Lukman; AZEEM, Babar. Modelling the release of nitrogen from controlled release fertiliser: Constant and decay release. **Biosystems Engineering**, [S. l.], v. 130, p. 34–42, 2015. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.12.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1537511014002116>.

TSINTSKALADZE, G.; EPRIKASHVILI, L.; MUMLADZE, N.; GABUNIA, V.; SHARASHENIDZE, T.; ZAUTASHVILI, M.; KORDZAKHIA, T.; SHATAKISHVILI, T. Nitrogenous zeolite nanomaterial and the possibility of its application in agriculture. **Annals of Agrarian Science**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 365–369, 2017. DOI: 10.1016/j.aasci.2017.07.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aasci.2017.07.006>.

WENDLING, Grazielle Feltrin Dias. **Formas de alumínio em solo submetido a diferentes**

manejos e rotações de culturas. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, [S. l.], 2012.

WERNECK, Carlos Guarino; BREDA, Farley Alexandre; ZONTA, Everaldo; LIMA, Eduardo; POLIDORO, José Carlos; BALIEIRO, Fabiano de Carvalho; BERNARDI, Alberto Carlos de Campos. Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeólita natural.

Pesquisa Agropecuaria Brasileira, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 466–470, 2012. DOI: 10.1590/S0100-204X2012000300020.

ZWINGMANN, Naoko; MACKINNON, Ian D. R.; GILKES, Robert J. Use of a zeolite synthesised from alkali treated kaolin as a K fertiliser: Glasshouse experiments on leaching and uptake of K by wheat plants in sandy soil. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 53, n. 4, p. 684–690, 2011. DOI: 10.1016/j.clay.2011.06.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.004>.