



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA**

JARDEL CAVALCANTE ROLIM DE ALMEIDA ANDRADE

**Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de milho (*Zea mays L.*)**

**LaFqMinC**

FORTALEZA - CE

2009

JARDEL CAVALCANTE ROLIM DE ALMEIDA ANDRADE

**Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulados em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo zeopônico de *Zea mays***

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, com área de concentração em Química Inorgânica.

Aprovada em \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva**  
**Universidade Federal do Ceará – UFC (orientador)**

---

**Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero**  
**Universidade Federal do Ceará – UFC (co-orientador)**

---

**Ismail Soares**  
**Universidade Federal do Ceará – UFC**

---

**Profa. Dr. Gisele Simone Lopes**  
**Universidade Federal do Ceará – UFC**

À minha mãe (Margarida Rolim).

## AGRADECIMENTOS

À minha MÃE, que plantou em mim a semente do amor e determinação.

À minha esposa ROSEANE (moreninha), que plantou em mim a semente da união, simplicidade, do perdão e da alegria.

À minha madrinha (Áurea) e ao meu primo (Raphael), família sempre presente.

A meus avós maternos, dos quais tenho a certeza que estariam contentes.

Ao professor e amigo LINDOMAR, pela oportunidade, dedicação e comprometimento com o trabalho.

Ao professor Ricardo, pela abertura das portas do Departamento de Ciências do Solo e pela colaboração científica.

Ao professor Ismail, pelos ensinamentos em Nutrição de Plantas e Química do solo, e à prof. Gisele.

À família do Laboratório de Físico-química de Minerais e Catálise - LaFQMinC: Adonay (pesquisador ícone), Cícero (Chico Bento, sempre do contra), Marcus (duplo-sentido), Gerson (advogado), Luelc (Tô liso, posso não...), Elayne (a criança), Jeann (Engenheiro), Daniel (clorofila), Prof. Luizão (-Opâ!) e Prof. Dias (-Rapazzz!); e os que já foram do LaFQMinC: Alice, Carmelinda, Elaine, Eutália, Giseli, Gregório, Hélio, Ingrid, Renato, Ribeiro, Sara, Wellington.

Aos amigos do Laboratório de raios-X, em especial ao Prof. José Marcos Sasaki.

Ao Laboratório de Análise Térmica, Tereza.

Ao Laboratório de Física do Solo, Franzé.

Ao Laboratório de Manejo de Solo, Georgia.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica: Aparecida, Arão, Elis, Marcos, Socorro e Solange.

Aos amigos da química: Archimedes Jr., Danielle, Jefferson, Regivaldo, Rose.

A toda minha família cristã, pelas orações.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

À UFC, pela infra-estrutura.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A DEUS, que plantou em mim a semente do Espírito Santo e me deu todos os nutrientes para crescer, fortalecer e resistir às provações.

“Nenhum sucesso na vida compensa o fracasso no lar, instituído por Deus”.

*(David O. McKay)*

## RESUMO

As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais em diversas aplicações. Estudos recentes têm demonstrado que as zeólitas são mais eficientes que as argilas na capacidade em reter água e exercer trocas iônicas de espécies iônicas importantes para a agricultura, além de permitir acomodar apreciável quantidade de sais que podem servir como fontes de nitrogênio e outros para vegetais. Tendo em vista a importância tecnológica das zeólitas, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar a zeólita 4A, através de uma nova metodologia baseada na diagênese acelerada envolvendo um metacaulim. Neste estudo foram avaliados também os aspectos quantitativos e termocinéticos aplicando o modelo de Osawa (estabilidade térmica), do nitrato de amônio ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ) ocluído na estrutura de uma zeólita 4A, a partir do qual pode vir a simular uma forma de cultivo com nitrogênio menos dispendioso.

A zeólita 4A foi obtida através de uma nova metodologia baseada na diagênese acelerada do metacaulim, com a caracterização dos precursores e produtos por meio de difração de raios-X (refinamento pelo Método de Rietveld).

O tratamento térmico para preparação da zeólita ocluída conduz inevitavelmente à mistura na qual a zeólita fica com sua estrutura saturada pelo nitrato de amônio. Este sal interage com os vários poros da zeólita, de forma que esta característica irá estabelecer domínio sobre a propriedade de liberação, com o emprego de diferentes quantidades de energia, tornando-a controlável e lenta, comportamento desejável para o uso na agricultura.

Uma zeólita 4A foi sintetizada em escala piloto e usada como carreador de nitrogênio. Foram realizadas análises termogravimétricas para determinar a relação da energia de ativação com a massa residual, no qual foram estabelecidos parâmetros energéticos para disponibilidade de nitrogênio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) no substrato natural para cultivo de milho. A energia de ativação para 60% m/m de nitrogênio introduzido nos poros da zeólita 4A resultou em dois patamares de energia.

As características geoquímicas e físico-químicas do solo favorecem seu uso como suporte para a zeólita ocluída com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A produção de matéria seca no cultivo com diferentes concentrações de nitrogênio ocluído na zeólita se mostrou mais eficiente do que o fertilizante tradicional, demonstrando haver melhor aproveitamento de nitrogênio com redução das perdas por lixiviação, mostrando-se a viabilidade de sua aplicação como uma alternativa de cultivo eficiente e menos dispendioso a baixas concentrações de nitrogênio.

*Palavras-chaves:* caulim, zeólita, oclusão, nitrato de amônio, milho, *Zea mays* L.

## ABSTRACT

Synthetic zeolites presented a series of advantages over the natural ones in several applications. Recent works have shown that zeolites are more efficient than clay regarding to their ability to retain water and to allow ionic exchange of important substances for agriculture use as well as to lodge large amounts of salts which can be useful as nitrogen and other compounds source for vegetables. Due to the technological importance of zeolites, this work aims to synthesize 4A zeolite by means of a new methodology based on fast diagenesis involving a metakaolin. This study also evaluates the quantitative and thermokinetic aspects by means of Ozawa method (thermal stability) of the ammonium nitrate ( $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ ) occluded within the 4A zeolite structure, from which one could simulate a new and low-cost way of cultivation.

4A zeolite was obtained by a new methodology based on the fast diagenesis of kaolin, with the characterization of their precursors and products carried out by X-ray diffraction measurements (refined by Rietveld Method).

The thermal treatment necessary for the preparation of occluded zeolite gives rise inevitably to a mixture in which the zeolite remains within its structure saturated with ammonium nitrate. This salt interacts with the several pores of the zeolite in such a way that this property will dominate the salt liberation process, by using different amounts of energy and making it to be controllable and slow, which is the desired behaviour for agriculture purposes.

A 4A zeolite has been synthesized in pilot scale and it was used as nitrogen carrier. Thermogravimetric analysis were carried out in order to determinate the relationship between the activation energy and residual mass, in which the energetic parameters have been established for the nitrogen in the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  form within the natural substrate during the corn cultivation. The activation energy for 60% w/w of the nitrogen introduced in the 4A zeolite pores resulted in two energy platforms.

The geochemical and physical-chemical soil characteristics favoured its use as support for the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  occluded zeolite. The production of dry matter in the cultivation with different concentrations of the occluded nitrogen turned out to be more efficient than the traditional fertilizers; allowing one to conclude there is a better performance of nitrogen with a reduction of losses by lixiviation so that its application is feasible as an economic form of cultivation, at low nitrogen concentrations.

*Keywords:* kaolin, zeolite, occlusion, ammonium nitrate, corn, *Zea mays* L.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	11
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	12
JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS .....	13
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	14
1.1. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
1.2. ARGILAS.....	16
1.3. ZEÓLITAS.....	19
1.4. OCLUSÃO DE $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	22
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A .....	24
2.2. OCLUSÃO DE $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	25
2.3. CULTIVO DE MILHO EM CASA DE VEGETAÇÃO.....	26
2.3.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO.....	26
2.3.2. DETERMINAÇÃO DO pH E CONDUTIVIDADE DO SOLO.....	27
2.3.3. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE TOTAL .....	27
2.3.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E ARGILA DISPERSA EM ÁGUA.....	28
2.3.5. PREPARO, CONDUÇÃO E FINALIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CULTIVO.....	30
2.3.6. DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA SECA E DE NITROGÊNIO.....	33
2.4. TÉCNICAS UTILIZADAS.....	34
2.4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (REFINAMENTO) .....	34
2.4.2. ANÁLISE TÉRMICA .....	35
2.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA .....	36
2.4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A .....	37
3.2. OCLUSÃO DE $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	45

3.3.	CULTIVO DE MILHO .....	55
4.	CONCLUSÕES .....	61
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	62

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura lamelar Argila 1:1 (Caulim) .....	17
Figura 2. Metacaulinização: eliminação estrutural dos grupos hidroxilas .....	18
Figura 3. Zeólitas naturais: Mordenite (a); Ammonioleucite (b); Natrolite (c); Erionite (d); Analcime (e); Bellbergite (f) .....	19
Figura 4. Sistema de poros da zeólita A (LTA): sítios I,II e III, cavidade alfa e canais tridimensionais (a); volume interno da cavidade alfa e do anel de 4 membros (a'); cavidade beta (b); volume interno da cavidade beta (b'); anel de 8 membros, entrada do canal tridimensional (c); posição dos átomos do anel de 8 membros (c').....	21
Figura 5. Processo de formação da zeólita 4A a partir de metacaulim e hidróxido de sódio (sol-gel).....	22
Figura 6. Interação entre $\text{NH}_4\text{NO}_3$ e a zeólita .....	23
Figura 7. Autoclave usado na síntese da zeólita.....	25
Figura 8. Sistema de separação areia-argila-silte .....	29
Figura 9. Experimentos zeopônicos realizados em casa de vegetação para cultivo da cultura de milho.....	31
Figura 10. Difratoograma de raios-X do a) caulim e b) metacaulim.....	38
Figura 11. Análise Termogravimétrica do caulim da Paraíba (caulim branco): termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b). .....	39
Figura 12. Raios-X dos produtos das sínteses a partir de metacaulim usando diferentes massas: agitação orbital (a); 1,0 (b); 1,5 (c); 2,0 (d); 2,5 (e); 3,0 (f); e 50,0g (g).....	40
Figura 13. Difratoograma de raios-X da zeólita 4A obtida (pontos preto) e difratograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (linha contínua cinza).....	41
Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do caulim branco, ampliação de x1000 (a); metacaulim, ampliação de x1000 (b); e da zeólita 4A , ampliação de x10000 (c).....	42
Figura 15. TG, DTG E DSC da zeólita na forma sódica (b) e amoniacal (a) ( $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ). .....	43
Figura 16. Espectro de infravermelho: zeólita 4A (a), metacaulim (b) e caulim (c).....	44
Figura 17. Espectros na região do infravermelho de amostras com e sem $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : (a) nitrato de amônio 98% m/m de pureza; (b) zeólita NaA; (c) após mistura física no moinho com zeólita; (d) depois da fusão do sal na zeólita; (e) e após a lavagem para retirada do sal excedente. ....	45
Figura 18. Análise termogravimétrica da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (representadas em porcentagem da massa de zeólita usada na oclusão).....	46

Figura 19. Análise termogravimétrica da amostra 60%N-NaA sem lavagem (com excesso de N) do sólido resultante da etapa de fusão do sal nos poros zeolíticos (a); e com lavagem (b).	48
Figura 20. Curvas termogravimétricas da zeólita ocluída com 60% de nitrogênio (60%N-NaA) em diferentes razões de aquecimento .....	50
Figura 21. Logarítmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra 60%N-NaA.....	50
Figura 22. Curvas termogravimétricas da zeólita ocluída com 40% de nitrogênio (40%N-NaA) em diferentes razões de aquecimento .....	52
Figura 23. Logarítmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra 40%N-NaA.....	52
Figura 24. Massa versus energia de ativação para os processos termodegradativos da amostra 40%N-NaA e 60%N-NaA .....	53
Figura 25. Termogravimetria do solo (a) e Derivada da Termogravimetria do solo (b).....	55
Figura 26. Difratoograma de raios-X do solo fração argila (a), fração silte (b) e in nature (c)..	56
Figura 27. Foto das plantas cultivadas utilizando diferentes tratamentos: cultivo com zeólita ocluída com nitrogênio em excesso (a) e sem excesso (b); cultivo com fertilizante comercial, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (c); e a testemunha, sem nitrogênio (d).....	58

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Proporções de $\text{NH}_4\text{NO}_3$ e zeólita NaA usadas no moinho.....	26
Tabela 2. Nutrientes, fontes e doses aplicadas no experimento em casa de vegetação.....	32
Tabela 3. Análise Química do caulim após perda ao fogo. ....	37
Tabela 4. Perdas de massa observadas nos ensaios (variação da concentração de nitrogênio ocluído) e suas respectivas temperaturas máximas de decomposição.....	47
Tabela 5. Médias <sup>1</sup> da produção de matéria seca (MS) para diferentes fertilizantes nitrogenados e quantidade de nitrogênio <sup>2</sup> aplicado no solo, presente na parte aérea e lixiviado de cada tratamento (38 dias de cultivo). ....	59

## SIGLAS E ABREVIATURAS

100%N-NaA – Zeólita NaA ocluída com 100% de nitrogênio

20%N-NaA – Zeólita NaA ocluída com 20% de nitrogênio

40%N-NaA – Zeólita NaA ocluída com 40% de nitrogênio

60%N-NaA – Zeólita NaA ocluída com 60% de nitrogênio

80%N-NaA – Zeólita NaA ocluída com 80% de nitrogênio

AIPEA – Association Internacionale pour L'Etude dês Argilles

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CAULISA S/A – Comércio e Beneficiamento de Minérios Ltda.

CMS – Clay Minerals Society

CV – coeficiente de variância

DMS - diferença mínima significativa

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

DTG – Derivada da Termogravimetria

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

FAQ – Food and Agriculture Organization

FAU – Símbolo Estrutural da Zeólita Faujazit

FT-IR – Espectroscopia molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier

FWHM – Largura de Pico a Meia Altura

IPR – Incremento de Produção Relativa

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LTA – Tipo de estrutura (Linde Type A) da Zeólita A

MS – Matéria Seca

Ne-NaA – zeólita 4A com excesso de nitrogênio.

N-NaA – zeólita 4A sem excesso de nitrogênio.

NRFA – National Road Freighters Association

TG – Termogravimetria

UFC – Universidade Federal do Ceará

USDA – United States Department of Agriculture

## JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais em diversas aplicações, como também sua síntese a partir de fontes naturais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta vantagens de ordem econômica. As argilas são bem conhecidas por exercerem efeitos benéficos aos solos, devido a sua capacidade em reter água e exercer troca iônica de espécies importantes para a agricultura, como sódio, potássio, cálcio, nitrogênio, entre outros. Entretanto, as zeólitas são mais eficientes que as argilas como trocadores iônicos, além de permitir acomodar uma quantidade apreciável de nutrientes que pode servir como uma boa fonte para plantas.

No presente trabalho foram realizados estudos sistemáticos dos meios extra e intra zeolíticos para melhor compreensão das potencialidades das zeólitas contendo compostos nitrogenados usados como fertilizantes e condicionadores de solos. Foram avaliados os aspectos quantitativos da oclusão de nitrogênio na estrutura da zeólita, a partir do comportamento térmico, buscando uma forma de cultivo menos dispendiosa. Foi avaliada a produção de matéria seca com um mês de cultivo, bem como as quantidades de nitrogênio absorvido, retido e perdido por lixiviação, já que tanto a escassez como o excesso de nutrientes podem ser prejudiciais às plantas.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. REVISÃO DA LITERATURA

A síntese de zeólitas utilizando minerais como substratos (fonte natural de silício e alumínio), apresenta vantagens de ordem econômica (Akolkar *et al.*, 1997; Chandrasekhar & Pramada 1999; Girão *et al.*, 2002) e tem sido amplamente reportada (Huang *et al.*, 2000; Mohammadi & Pak 2002; Lounis *et al.*, 2006; Khatamian & Irani 2009; Yang *et al.*, 2009), até mesmo em escala piloto (Querol *et al.*, 2001). O caulim, por exemplo, é o mineral mais importante, devido ao teor de silício e alumínio serem suficientemente similares, e por isso é bastante utilizado como matéria prima (Costa *et al.*, 1988; Akolkar, *et al.* 1997; Chandrasekhar & Pramada 1999; Alkan *et al.*, 2005; Covarrubias *et al.*, 2006). O primeiro registro que se tem da utilização de caulins como fonte de silício é datado de 1956 (Breck *et al.*, 1956). Diversos trabalhos com este objetivo tem sido apresentados, porém, não há relatos de que se tenha obtido uma fase pura de zeólita (Huang, *et al.* 2000; Bebon *et al.*, 2002; Esposito *et al.*, 2004; Alkan, *et al.* 2005; Shang & Meng 2007; Tan *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2007; Anuwattana & Khummongkol 2009; Khatamian & Irani 2009; Kovo *et al.*, 2009; Shen *et al.*, 2009). Acredita-se que isto possa estar relacionado com a presença de minerais não argilosos e substâncias húmicas que poderiam impedir a reprodutibilidade dos resultados para a síntese de um único tipo de estrutura.

A estrutura tridimensional da zeólita (peneira molecular) possui uma densidade de carga negativa resultante da introdução de  $Al^{3+}$  em sítios de  $Si^{4+}$ . Esta carga é neutralizada por cátions ou complexos catiônicos (Nassar *et al.*, 1998). Na forma sódica é denominada zeólita 4A (Jewur 1985), e trata-se de uma zeólita da classe LTA (tipo de estrutura Linde Type A), sendo esta a forma mais viável da obtenção a partir de caulins (Boukadir *et al.*, 2002; Alkan, *et al.* 2005; Covarrubias, *et al.* 2006). Quanto às condições de síntese, a temperatura, pressão e tempo de reação são fatores importantes na obtenção da zeólita 4A (Ferchiche *et al.*, 2001; Bebon, *et al.* 2002; Cundy & Cox 2005; Ju *et al.*, 2006), pois a mesma é metaestável, ou seja, caso as condições termodinâmicas de síntese sejam alteradas, outras zeólitas podem ser obtidas, e pequenas variações poderiam fazer com que o produto desejado fosse impuro por meio de co-cristalização de outras fases com uma composição similar, mas com propriedades completamente diferentes.

A síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico é um dos mais empregados, tendo um sol-gel como precursor (Breck 1974; Thoma & Nenoff 2000; Cundy & Cox 2003; Bayati *et al.*, 2008; Anuwattana & Khummongkol 2009; Tsai *et al.*, 2009). Outras técnicas de síntese envolvendo microondas e ultra-som têm sido citadas em alguns trabalhos (Kim *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2009). A literatura apresenta uma revisão acerca da síntese hidrotérmica de zeólitas, bem como dos mecanismos propostos e dos modelos estudados por diversos autores (Cundy & Cox 2005).

Os especialistas em síntese de zeólitas têm sido particularmente criativos: basta verificar que mais de 130 zeólitas já foram sintetizadas, enquanto que na natureza só foram encontrados cerca de quatro dezenas. As primeiras zeólitas sintéticas (X, Y e A) encontraram rapidamente aplicações em Adsorção, Catálise e Troca Iônica. Uma das vantagens essenciais das zeólitas sintéticas sobre as naturais é precisamente a de permitir um ajuste exato de suas propriedades, tais como: dimensão dos cristais, composição, polaridade entre outras (Guisnet & Ribeiro 2004).

Zeólitas têm sido muito utilizadas como trocadores iônicos na agricultura, na produção de detergentes, no tratamento de água e efluentes, no manejo de licores radioativos, em processos catalíticos ou adsorptivos seletivos entre outros (Weitkamp 2000; Luna & Schuchardt 2001). A aplicação de zeólitas naturais como trocadoras de cátions para a recuperação de metais e a proteção ambiental foi descrita em artigos de revisão (Pansini 1996; Curkovic *et al.*, 1997; Fungaro & Da Silva 2002; Dal Bosco *et al.*, 2004; Pergher *et al.*, 2005), bem como, o enriquecimento da mesma com N, P e K para produção de alface (Bernardi *et al.*, 2005).

O trabalho dos químicos tem sido fundamental na produção de fertilizantes. O nitrogênio, por exemplo, é encontrado em abundância na natureza, mas, na forma como se apresenta as plantas não conseguem absorvê-lo. Por isso, foram desenvolvidos compostos químicos que passaram a ser a principal forma de fixação do nitrogênio disponível para os vegetais (Perin *et al.*, 2004; Ambrosano *et al.*, 2005; Alves *et al.*, 2006; Kubota *et al.*, 2008; Pelegrin *et al.*, 2009). Disponível pode ser definido como facilmente assimilado pelas plantas dentro do ciclo de vida ou do ano agrícola. Considera-se, comumente disponível, a soma das frações solúvel e fracamente adsorvida, também chamada “lábil”.

Quando as zeólitas são tratadas com sais, estes no estado sólido ou fundido, podem ser introduzidos nos poros da zeólita por substituição da água de adsorção (Carvalho *et al.*, 2003). Dependendo do tamanho da janela dos poros da zeólita, o sal introduzido pode ser estabilizado através de ajuste geométrico e/ou interação eletrostática com a zeólita.

Igualmente, poderiam ser ocluídos quase todos os tipos de sais, inclusive componentes nutricionais para planta como  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ou componentes biologicamente ativos como  $\text{KClO}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  (Park *et al.*, 2003).

Zeólitas ocluídas com sais possuem dois tipos diferentes de fontes de nutrientes para plantas, cátions trocáveis e o próprio sal ocluído. Suas estruturas acomodam muito mais nutrientes no estado sólido, do que através de troca catiônica em solução aquosa. Com isso, estudos sistemáticos das propriedades de sais ocluídos são necessários para melhor compreensão das potencialidades de zeólitas como fertilizantes e condicionadores de solos (Park *et al.*, 2001; Park, *et al.* 2003; Park *et al.*, 2005; Bernardi *et al.*, 2007; Bernardi *et al.*, 2008).

## 1.2. ARGILAS

Segundo os Comitês de Nomenclatura da AIPEA (Association Internationale pour L'Etude des Argilles) e da CMS (Clay Minerals Society) existem vários conceitos de argila, adaptados em função da formação profissional, técnica ou científica dos que por ela se interessam (Geólogo Pedólogo Agrônomo Mineralogista Petrólogo Sedimentólogo Ceramista) – quer pela sua gênese, quer pelas suas propriedades, quer ainda pelas suas aplicações com base em alguma ou em algumas das propriedades específicas da argila. Todavia, o conceito de argila que reúne aceitação mais geral considera a argila como sendo um produto natural terroso que apresenta geralmente comportamento plástico e que endurece após secagem ou cozedura, constituído por componentes de grão muito fino ( $<2\mu\text{m}$ ), e facilmente dispersáveis em água, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os chamados minerais argilosos, os quais são essencialmente filossilicatos compostos basicamente por sílica, alumina e água (Gomes 2002; Santos *et al.*, 2002).

O termo argila teve origem, inicialmente, na palavra grega *argilos* cuja raiz *Argos* significa branco e, mais tarde, na palavra latina *argilla*. Filossilicatos, em grego, *phyllos* significa ‘folha’, ou lamela. A estrutura dos filossilicatos consiste na combinação de folhas octaédricas e tetraédricas que, não sendo perfeitas, permitem a existência dos vários politipos de mesma composição química e cristalinidade variada (Luna & Schuchardt 1999).

Os *planos atômicos* compreendem os átomos que na estrutura do mineral argiloso se dispõem complanarmente. As *folhas estruturais* são agrupamentos de átomos distribuídos por vários planos atômicos, átomos que constituem configurações poliédricas, *tetraedro* ou *octaedro*, que por sua vez se associam e formam *folhas estruturais tetraédricas* e *folhas*

*estruturais octaédricas.* As camadas estruturais são agrupamentos de determinado número de folhas estruturais, tetraédricas e octaédricas, e são os elementos construtores básicos das estruturas dos diversos minerais argilosos.

O alinhamento infinito no plano x/z dos elementos tetraédricos ou octaédricos recebem o nome de folha. A junção de folhas, estabelecida por átomos de oxigênio, forma a camada que se ligam através de ligações de hidrogênio entre átomos  $O^{2-}$  e grupos hidroxilas de planos atômicos justapostos (Figura 1).

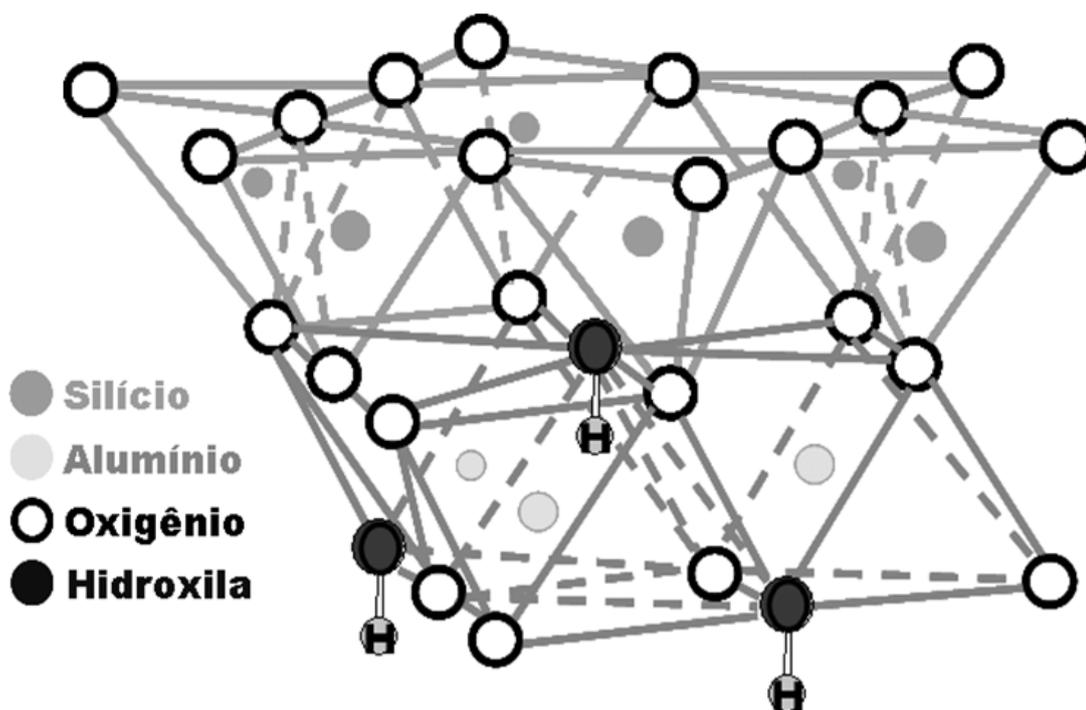


Figura 1. Estrutura lamelar Argila 1:1 (Caulim)

A *unidade estrutural* é o motivo básico que por repetição simétrica e periódica origina toda a estrutura, que motivo que compreende a representação da camada estrutural básica e o conteúdo do espaço quando este exista, intercamadas estruturais. À unidade estrutural corresponde a fórmula química unitária. O mineral caulim é representado quimicamente por:



À composição química teórica de um cristal de caulinite, corresponde a seguinte relação ponderal: 39,59  $Al_2O_3$ ; 46,54%  $SiO_2$  e 13,96%  $H_2O$ . Em média, um cristal de caulinite possui 40-50 camadas estruturais.

Representando os grupos OH água estrutural, sempre que esta for removida, a estrutura colapsa e proporciona o desenvolvimento de um estado amorfo ou criptocristalino chamado metacaulinite. Na folha octaédrica dos minerais do subgrupo do caulino só 2/3 das posições catiônicas coordenadas estão preenchidas por Al, daí dizer-se que as espécies deste subgrupo são dioctaédricas. A energia de ligação é variável de espécie para espécie, mas para todas elas, entre 500°C e 700°C todos os grupos hidroxilas são eliminados, como ilustrado na Figura 2 a seguir (Gomes 1996; Gomes 2002; Gardolinski *et al.*, 2003; Pérez *et al.*, 2004):

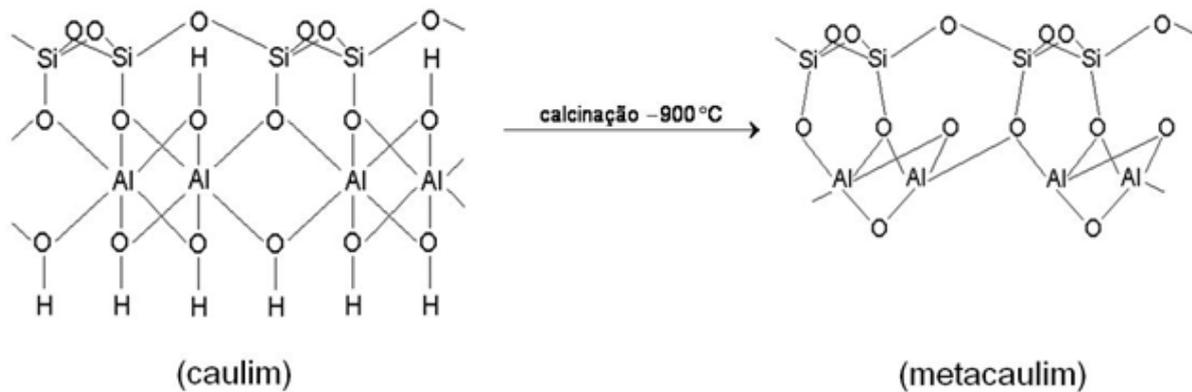


Figura 2. Metacaulinização: eliminação estrutural dos grupos hidroxilas

O espaçamento periódico ou espessura da camada estrutural básica dos minerais do grupo de caulinite é 7Å (1 angstrom =  $10^{-10}$ m) ou 0,7 nm (1 nanômetro =  $10^{-11}$ m), aproximadamente.

De entre todos os produtos naturais e minerais, a argila é o tem maior número e diversidade de aplicações e, para ela, vão sendo ainda encontradas novas e variadas utilizações. Entre os campos de aplicação industrial mais importantes da argila destacam-se os seguintes: a cerâmica, o papel, os plásticos, as tintas, o cimento e as lamas utilizadas em perfurações para pesquisa e exploração de água, de petróleo ou de gás. As argilas, como recursos minerais que são grande interesse industrial, pertencem ao grupo dos *minerais industriais*, indispensáveis para o desenvolvimento das sociedades e da qualidade de vida do Homem.

A argila funciona como um filtro e um substrato para a vida, e sendo ela, essencialmente, o resultado da atuação de processos químicos, as suas características refletem a natureza e o grau dos processos químicos que presidiram à sua formação em ambientes diversificados, num passado mais ou menos longínquo ou mesmo recente.

### 1.3. ZEÓLITAS

A história das zeólitas começou com a descoberta, pelo mineralogista sueco Crönstedt, há 253 anos atrás, do mineral estilbite, que intumescia quando aquecido. A este novo tipo de mineral, Crönstedt deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólita: a pedra que “ferve”) (Guisnet & Ribeiro 2004).

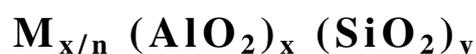
As zeólitas são formadas por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob a ação da água em altas temperaturas (Barrer 1982). O termo hidrotérmico é usado em amplo sentido e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contenham os componentes químicos imprescindíveis à sua formação. Zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais, como ajuste da dimensão dos cristais, composição, e polaridade entre outras (Guisnet & Ribeiro 2004). A Figura 3 apresenta algumas imagens de cristais de zeólita natural.



Figura 3. Zeólitas naturais: Mordenite (a); Ammonioleucite (b); Natrolite (c); Erionite (d); Analcime (e); Bellbergite (f)

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos microporosos, hidratados, termicamente estáveis e de cadeia aberta, cuja estrutura é constituída de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{AlO}_4^{5-}$ . Com o avanço das pesquisas, hoje se admite tetraedros de outros elementos ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{GaO}_4$ , etc). Cada tetraedro se une através de seus átomos de oxigênio formando redes tridimensionais, e finalmente enormes redes constituídas por blocos idênticos – malhas elementares, em que íons e moléculas pequenas podem entrar e sair através da rede da zeólita, desta maneira podem ser separadas de acordo com seu tamanho, por isso estes materiais são conhecidos como peneiras moleculares (Obregón *et al.*, 2004).

A composição das malhas elementares das zeólitas é:



, onde n é a valência do cátion M, x+y o número de tetraedros ( $\text{TO}_4$ ) por malha elementar e y/x a razão Si:Al.

Conforme o arranjo dos tetraedros na estrutura cristalina formam-se os poros pequenos (abertura com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30-0,45nm), médios (abertura com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45-0,60nm) ou grandes (abertura com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60-0,80nm) (Corrêa *et al.*, 1996). Zeólitas possuem poros de tamanho uniforme, determinados unicamente pela estrutura unitária do cristal.

Existem diferentes tipos de poros (Figura 4) na estrutura das zeólitas, a qual possui elevada área superficial determinada pelos microporos e em pequena parte pela superfície externa de suas partículas: janelas (anéis que definem as faces de um poro poliedral); grades (poro poliedral em que as janelas são muito estreitas para serem penetradas por uma espécie maior que a água); cavidades (poro poliedral, que tenha pelo menos uma face definida por um anel largo o suficiente para ser penetrado por espécies hospedeiras, mas não infinitamente extenso); canais (infinitamente extenso em uma dimensão e que é largo o suficiente para permitir que espécies hospedeiras possam se difundir ao longo de seu comprimento); largura de poro (largura efetiva de um canal - descreve a acessibilidade de um sistema poroso a espécies hospedeiras) (Breck 1974; McCusker *et al.*, 2003). Os íons  $\text{Na}^+$  que estão nas faces hexagonais das cavidades  $\alpha$  e podem ser intercambiados, este fenômeno pode alterar o diâmetro do poro.

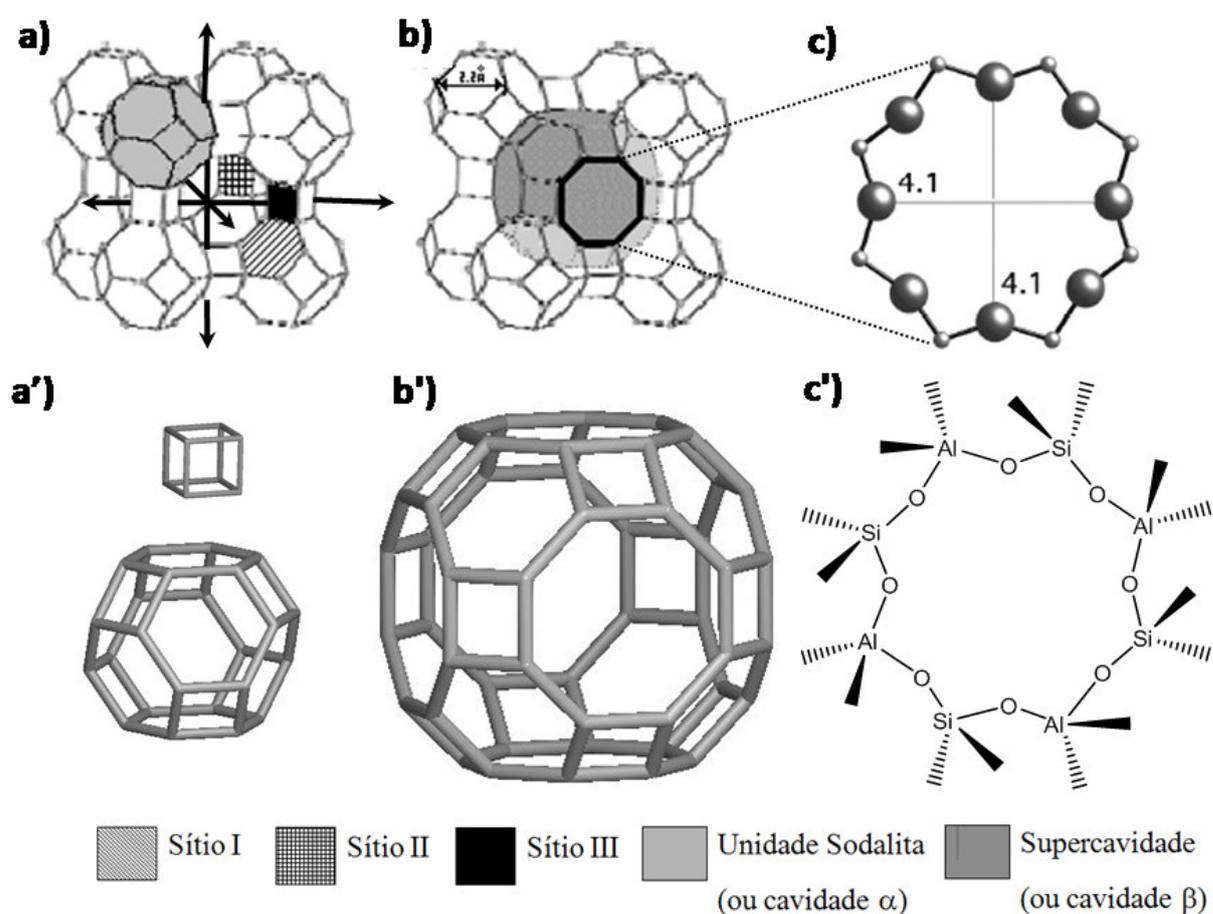


Figura 4. Sistema de poros da zeólita A (LTA): sítios I,II e III, cavidade alfa e canais tridimensionais (a); volume interno da cavidade alfa e do anel de 4 membros (a'); cavidade beta (b); volume interno da cavidade beta (b'); anel de 8 membros, entrada do canal tridimensional (c); posição dos átomos do anel de 8 membros (c')

Visando o entendimento do processo de síntese (sol-gel como precursor), para possibilitar algumas vantagens como otimização da produção industrial de zeólitas e desenvolvimento de novas técnicas de produção, torna-se importante estudar a cinética da reação com álcali e os mecanismos de cristalização de zeólitas (Figura 5). Neste método de síntese, a estrutura do gel é despolimerizada com o “ataque” dos íons  $\text{OH}^-$ , produzindo espécies solúveis, enquanto que o cátion hidratado atua como um molde (*template*) para a formação da unidade sodalita, precipitando na forma de cristais (requer a formação de um núcleo - cristal de fase metaestável) de zeólita A. Análises termodinâmicas têm mostrado que a criação de uma interface sólido-líquido deve causar uma barreira de energia livre para a formação do núcleo. Um determinado tempo, chamado de período de indução, é requerido para a formação do núcleo. A nucleação e a separação dos componentes líquidos e sólidos da mistura reacional levam à cristalização das zeólitas. O tamanho e carga do cátion hidratado que serve como um sítio de nucleação para a unidade de estrutura poliedral também influencia no processo de nucleação. O envelhecimento das misturas reacionais favorece a

despolimerização das partículas sólidas de sílica. Este é definido como o período entre a mistura dos reagentes e o início do aquecimento para a cristalização. Tem sido largamente aceito que o envelhecimento proporciona diminuição na duração da cristalização a uma dada temperatura e também diminuição no tamanho dos cristais nos produtos finais (Breck 1974; Li *et al.*, 2004; Loiola 2006).

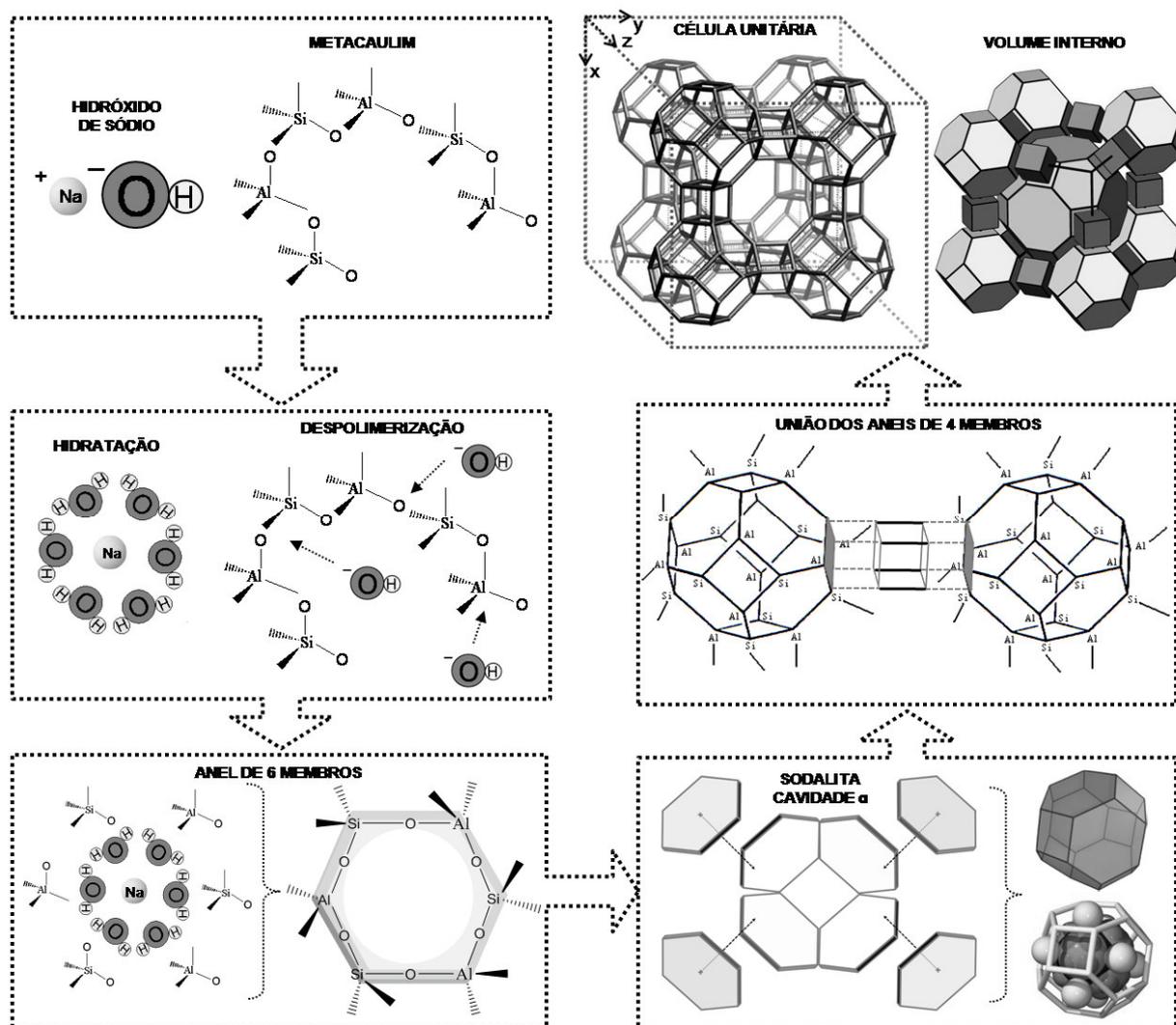


Figura 5. Processo de formação da zeólita 4A a partir de metacaulim e hidróxido de sódio (sol-gel)

#### 1.4. OCLUSÃO DE $\text{NH}_4\text{NO}_3$

As plantas encontram no ar o carbono e o oxigênio necessários ao seu crescimento. O mesmo, contudo, não ocorre com o nitrogênio, o potássio, o fósforo e outros elementos. Para suprir a necessidade desses nutrientes e aumentar a produção agrícola, foram

desenvolvidos os fertilizantes. Além de fornecer os elementos, eles podem conter produtos que corrigem o índice de acidez do solo, que é outro fator que influi bastante no crescimento dos vegetais (Macias *et al.*, 2007; Ahmed *et al.*, 2008).

Como um componente essencial das proteínas, o nitrogênio é encontrado nas células de todos os organismos vivos, sendo continuamente reciclado pelas plantas e animais. A contaminação ambiental pelo nitrato é resultado da sua lixiviação em solos, causada pelo uso de fertilizantes. Além disso, efluentes urbanos podem contribuir com até 40% dos nitratos presentes em águas superficiais (Rozic *et al.*, 2000).

Com a tendência de crescimento do mercado agrícola, os produtores têm adotado novos sistemas de cultivo, como os protegidos (túneis e estufas) e o hidropônico, em alternativa ao sistema tradicional do campo.

Existe uma nova possibilidade de cultivo, que é o zeopônico, no qual plantas são cultivadas em substrato artificial composto pelo mineral zeólita (Rehakova *et al.*, 2004), e que funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes para as plantas (Li 2003; Park, *et al.* 2005). Este mineral apresenta três propriedades principais que conferem grande interesse para uso na agricultura, devido à alta capacidade de troca de cátions, alta capacidade de retenção de água livre nos canais e alta habilidade na adsorção (Larsen 2007). Assim, a zeólita pode atuar na melhoria da eficiência do uso de nutrientes quanto à sua disponibilidade, na melhora do aproveitamento do N ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ) e redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis (Macias, *et al.* 2007), especialmente  $\text{K}^+$ , e também como um fertilizante de liberação lenta (Bansiwal *et al.*, 2006). A qualidade final de um produto agrícola é resultado de diversos fatores, entre estes os níveis de fornecimento de nutrientes (Mohammad *et al.*, 2004; Bernardi, *et al.* 2005).

A Interação entre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e a zeólita pode ser esquematizada como mostra a Figura 6 (Park, *et al.* 2001).

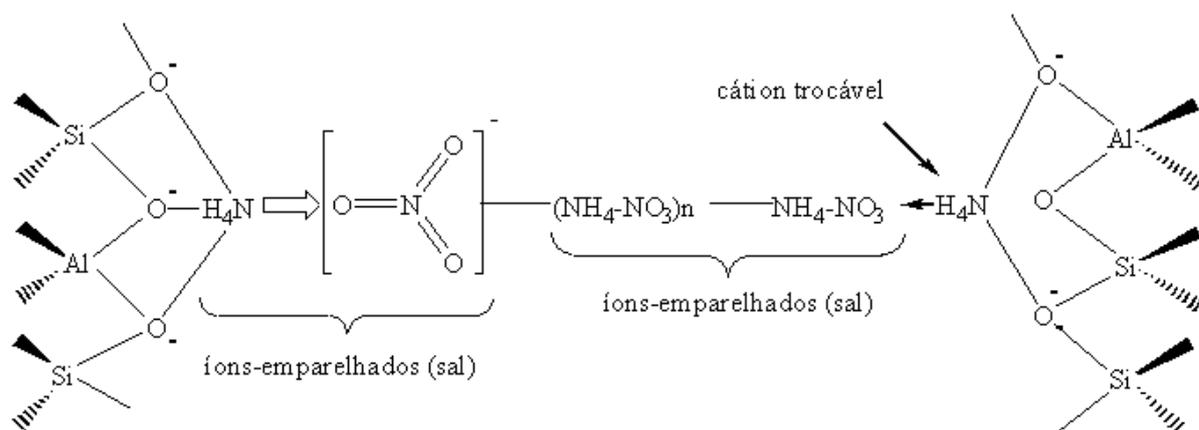


Figura 6. Interação entre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e a zeólita

O que ocorre é o emparelhamento do nitrato com o íon amônio, que interage com o sistema poroso da zeólita (Park & Komarneni 1998).

A literatura relata além do nitrato de amônio, diversos sais com possibilidade de oclusão em estruturas zeolíticas (Liquorni & Marcus 1968; Park & Komarneni 1997; Lexa 1999; Lexa *et al.*, 2000; Trigueiro *et al.*, 2002; Park, *et al.* 2003; Choi *et al.*, 2005; Zendejdel *et al.*, 2005) e argilas (Carvalho, *et al.* 2003; Komarneni *et al.*, 2003).

O Brasil necessita desenvolver tecnologias próprias para obtenção de matérias-primas e novos fertilizantes voltados às condições geoclimáticas de nossos solos. Neste contexto, os minerais industriais têm uma importância significativa na agricultura, podendo ser aplicados como condicionador de solos ou carreador de nutrientes. No universo dos minerais industriais cabe ressaltar as zeólitas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A

O caulim e sua respectiva análise química foi fornecido pela Empresa de Mineração CAULISA S/A, PB-Brasil. Por meio da difração de raios-X foi possível verificar a fase cristalográfica do caulim.

O caulim teve sua estrutura analisada também por espectroscopia molecular na região do infravermelho, e por análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 15°C/min.

Uma amostra de caulim foi previamente calcinada, em uma mufla QUIMIS M25032 XP, para obtenção da metáfase da argila (metacaulim). Em um reator de teflon revestido com alumínio (Figura 7), colocou-se metacaulim adicionando solução aquosa de NaOH. Em seguida o sistema foi submetido a um fluxo constante de água em banho termostático ThermoHaake modelo B3 C10) à 70°C por uma hora sob agitação mecânica horizontal (LABORTECHNIK tipo THYS 2). A etapa de envelhecimento se deu pela imersão do reator em um banho termostatizado da marca TECNAL, a 30°C durante 18 horas, seguida pela cristalização em uma estufa (ODONTOBRÁS 1.1) a 90°C por cinco horas. O material foi lavado 5 vezes com água deionizada seguido de centrifugação (Centrífuga Ciclo C da marca REVAN) e secado na estufa a 80°C/22h (Costa, *et al.* 1988; Lucas *et al.*, 1992).



Figura 7. Autoclave usado na síntese da zeólita

Essencialmente, foram realizadas cinco sínteses a partir do metacaulim, variando as massas: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; e 50,0g, se fará referência a esta última como síntese em escala piloto (baseada na proporção de 2,5g de metacaulim : volume do reator). Para a síntese usando 2,5g de metacaulim, realizou-se também outra síntese com agitação orbital. O material zeolítico sintetizado a partir do metacaulim foi analisado através de difração de raios-X, e com os resultados da análise raios-X realizou-se o refinamento da estrutura, conforme item 2.4.1 que será descrito posteriormente.

## 2.2. OCLUSÃO DE $\text{NH}_4\text{NO}_3$

O procedimento foi realizado com base na literatura pertinente (Park, *et al.* 2005) com algumas modificações, consistindo em mistura a zeólita NaA e o nitrato de amônio (reagente analítico da DINÂMICA) através de misturas físicas em Moinho (FRITSCH modelo *Planetary Mono “pulveresette 6”*) a 370 rpm durante 10min, contendo 6 esferas de diâmetro 1cm em (Equipamento operando entre 31 e 40°C com umidade relativa variando linearmente de 80% a 50% em placas de aço carbono 1400, 0,4% de C, cimentado e cromado), seguido de aquecimento da mistura, em cadinho de teflon, a 185°C durante 8h em estufa previamente aquecida. Depois de resfriado, o material resultante (N-NaA) foi lavado oito vezes, para assegurar a remoção completa de sal livre, utilizando 30mL água desionizada em cada centrifugação de 4.000 rpm/5min, e seco na estufa a 105°C/4h.

Estudos para obter a melhor proporção  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  / NaA foram realizados conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e zeólita NaA usadas no moinho.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (g)	NaA (g)	$\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaA}$	Rendimento N-NaA / NaA
3,0	3,0	1,00	0,35
2,4	3,0	0,80	0,28
1,8	3,0	0,60	0,21
1,2	3,0	0,40	0,14
0,6	3,0	0,20	0,07

As amostras de zeólita ocluída com 20, 40, 60, 80 e 100% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  receberam a seguinte denominação, 20%N-NaA, 40%N-NaA, 60%N-NaA, 80%N-NaA, 100%N-NaA, respectivamente, as quais foram analisadas por termogravimetria (TG/DTG). Com as amostras 40%N-NaA e 60%N-NaA, foram realizados estudos cinéticos de termodegradação nas razões de aquecimento de 2, 5, 10, 15 e  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , nos quais pode-se calcular as energias de ativação para os processos termodegradativos a partir do método de Osawa (Osawa 1981).

A oclusão foi realizada novamente com a amostra 60%N-NaA, usando 70g de zeólita e 42 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ao fim de cada etapa de oclusão (moinho, fusão e lavagem) foi retirada uma porção da amostra 60%N-NaA para análise de infravermelho, assim como análise de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , e para as amostras ao fim da etapa de fusão e lavagem, ou seja, amostras não lavada e lavada, respectivamente, analisadas por termogravimetria (TG/DTG).

## 2.3. CULTIVO DE MILHO EM CASA DE VEGETAÇÃO

### 2.3.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O latossolo vermelho diastrófico, usado para cultivo da cultura de milho, de características argilosas foi coletado com 0-20cm de profundidade no período de novembro, no Cercado do Meio – Quixeré (CE),  $5^\circ06'S$  e  $37^\circ57'O$ , numa área de clima semi-árido (Serra do Apodi região leste). O solo foi seco em casa de vegetação e peneirado utilizando peneira de 2mm e novamente posto para secar por 120h (5 dias). Como no procedimento de coleta do solo não foi conservado o estado natural de organização dos poros, a amostra é dita deformada.

Foram realizadas análises de termogravimetria, difração de raios-X e fluorescência de raios-X de uma amostra de solo *in nature*, bem como as determinações físicas e químicas que se segue nos subitens 2.3.

### 2.3.2. DETERMINAÇÃO DO pH E CONDUTIVIDADE DO SOLO

Para determinação do pH e condutividade do solo foram realizadas três suspensões aquosa, cada uma em triplicata, de aproximadamente 70g do solo em água ( $H_2O$ ,  $d = 1,00g/cm^3$ ), cloreto de potássio 1N (KCl,  $d = 0,997g/cm^3$ ) e cloreto de cálcio 0,01M ( $CaCl_2$ ,  $d = 0,835g/cm^3$ ), resultando em uma razão solo:líquido 2,5, ou seja, 175mL, 174mL e 146mL de solução, respectivamente, permanecendo em repouso por 1h.

A medição do potencial foi realizada por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo: líquido (Silva 1999). O pHmetro da marca TECNAL modelo Tec-3MP foi ligado 30 minutos antes de começar a ser usado e aferido com as soluções padrão pH 4,69 e pH 6,98.

A medida de condutividade foi realizada usando condutivímetro TECNAL Tec-4MP de coeficiente de variância / °C = 2,10% e constante de célula (K) registrada experimentalmente igual a 1,06262195 a 25°C, calibrado com célula padrão 146,9  $\mu S/cm$ .

### 2.3.3. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE TOTAL

#### Densidade do solo

Foi obtida pelo método da proveta, enchendo-se uma proveta de 100mL com solo, na proporção 35:35:30mL de cada vez, compactando-se o solo com 10 batimentos sequenciais da proveta em lençol de borracha de 50mm de espessura com uma distância de queda de mais ou menos 10cm . A operação foi repetida por mais duas vezes, até que o nível da amostra ficou nivelado com o traço de aferimento da proveta. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar (QUIMIS Q-314M242) a uma temperatura de  $105 \pm 5^\circ C$  até peso constante, depois foram levadas ao dessecador e posterior pesagem. A densidade solo ( $g/cm^3$ ) é definida como a relação entre a massa do solo seco e o volume total do solo (volume de espaço ocupado pelas partículas sólidas mais o espaço poroso); é função do arranjo das partículas sólidas e relacionada diretamente à estrutura do solo, representando, portanto, uma medida da sua compactação. Foi calculada através da fórmula:  $\rho_s = m_s / V_s$ , onde  $\rho_s$  = densidade do solo ( $g/cm^3$ );  $m_s$  = massa do solo seco a  $105^\circ C$  (g); e  $V_s = 100cm^3$  (volume total do solo) (Cajazeira 2007).

### Densidade das partículas

É definida como a relação entre a massa total das partículas sólidas de uma determinada amostra de solo e o volume ocupado exclusivamente por essas partículas. É de grande importância no cálculo de porosidade total e da velocidade de sedimentação.

A densidade das partículas foi determinada seguindo a metodologia do balão volumétrico que consiste na determinação do volume de álcool etílico gasto para aferir um balão de 50mL com 20g de solo seco ao ar em seu interior. Para tal, foram pesados 20g de solo, colocado em recipiente de alumínio (8cm de diâmetro e 6cm de altura) de peso conhecido e levado à estufa com circulação a uma temperatura de 105°C até peso constante. Depois, levou-se ao dessecador e em seguida, transferiu-se o conteúdo de solo para o interior do balão com o auxílio de um funil. Aferiu-se homogeneizando com álcool etílico até a ausência de bolhas de ar e anotou-se o volume gasto na bureta (calibrada) de 50mL. Foi calculada pela fórmula:  $\rho_p = m_s / (50 - V_a)$ , onde  $\rho_s$  = densidade do solo ( $\text{g/cm}^3$ );  $m_s$  = massa do solo seco a 105°C (g); e  $V_s$  = volume gasto de álcool ( $\text{cm}^3$ ) (Chaves 2005).

### Porosidade Total (Microporosidade e Macroporosidade)

Caracteriza o espaço apenas em relação ao volume total de poros do solo. Algumas técnicas já foram testadas e usadas na determinação da porosidade de vários materiais porosos, porém apenas poucas delas foram adequadamente avaliadas e aceitas para uso em solo (Amaro Filho *et al.*, 2008). A porosidade total (volume total de poros - VTP) foi calculada usando-se volumes da densidade do solo e da densidade das partículas, através da equação (Cajazeira 2007):  $\alpha = 1 - (\rho_s / \rho_p)$ , em que,  $\alpha$  = porosidade total.

Para estimar o volume de microporos, adotou-se uma relação percentual de 50:50 da porosidade total correspondente a microporo ( $\phi < 50\mu\text{m}$ ) e macroporo ( $\phi > 50\mu\text{m}$ ). O volume de microporos satisfaz à quantidade de água disponível para a planta realizar seu ciclo de vida, capacidade de campo. Já o volume de macroporos está associado ao ar intersticial.

### 2.3.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E ARGILA DISPERSA EM ÁGUA

É a medida da distribuição por tamanho das partículas individuais de uma amostra de solo. É de suma importância, pois indica o risco de erosão, disponibilidade de água para as plantas, a mecanização adequada e qual a cultura a ser implantada.

A análise granulométrica foi determinada pelo método da pipeta, descrita por (Santos *et al.*, 2005), que se baseia na velocidade de queda das partículas e *dispersão química*

(agitação manual do solo com 10mL da solução de NaOH 1mol/L usando bastão de vidro, seguido de 12-16h de repouso), *dispersão física* (agitador mecânico MARCONI mod. MA147; 12.000rpm/10min (“stirrer”) e escala textural do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), com dispersão de 20g de solo.

Após a dispersão química e física, a suspensão foi submetida a um processo de separação da areia por peneiramento em peneira de malha de 0,053mm (270mesh) de diâmetro, com auxílio de uma proveta de 1L e funil (sistema representado pela Figura 8)

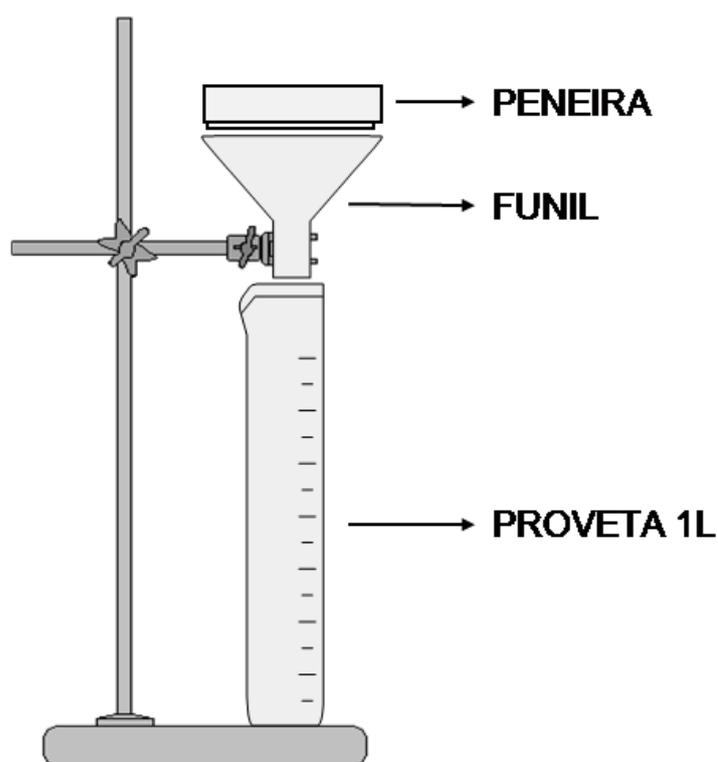


Figura 8. Sistema de separação areia-argila-silte

A areia retida na peneira foi colocada em recipiente de alumínio, eliminando pequenas partículas escuras (matéria orgânica), juntamente com o excesso de água usado para retirar a areia da peneira. O silte e argila foram separados por sedimentação das partículas com diâmetro igual ou inferior a 0,053mm por 3h 15min (calculado considerando a densidade das partículas igual a  $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) a  $29^\circ\text{C}$ , conforme a Lei de Stokes, retirando com um pipeta 25mL da suspensão na zona de 5cm da superfície, passando para becker removendo os resíduos da pipeta, e em seguida, a amostra foi posta para secar por 24h e pesada com precisão de 0,1mg. O teste do branco foi realizado com 10mL de hidróxido de sódio

(dispersante químico) em água na proveta de 1L. A classificação textural foi determinada seguindo o sistema adotado pela Sociedade Brasileira de Ciências do Solo (Santos, *et al.* 2005).

### **2.3.5. PREPARO, CONDUÇÃO E FINALIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CULTIVO**

O experimento foi realizado em Fortaleza-CE (3°44'S; 38°34'O), em casa de vegetação. A cultura de milho (*Zea mays*) foi implantada em abril de 2009, sendo que os resultados apresentados foram obtidos nos meses de maio e junho de 2009.

Foram utilizados em cada vaso de polietileno de capacidade para 3Kg (3L = 3dm<sup>3</sup>), 2,5Kg de solo. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos inteiramente casualizados, com quatro repetições por tratamento. A adubação nitrogenada foi realizada nas proporções de 700, 511 e 323mg de nitrogênio para cada fertilizante (N-NaA com e sem excesso de nitrogênio; e adubação convencional usando NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). A análise de variância foi realizada pelo programa Sisvar, versão 5.1 (Departamento de Ciências Exatas da Universidade Federal de Lavras – DEX/UFLA; 1999-2007) e baseou-se nas médias das eficiências do aproveitamento de nitrogênio e produção de matéria seca, submetidas ao teste Tukey, a 5% de probabilidade. A solução nutritiva foi adicionada de acordo com as proporções dos macro e micronutrientes expressos na Tabela 2 (Carolino 1995), além água deionizada, a fim de que o solo adquirisse a capacidade de campo. O fertilizante nitrogenado foi adicionado nas proporções mostradas na Figura 9. A semeadura foi feita com 6 sementes (Embrapa BR 5011 sertanejo) a aproximadamente 3 cm de profundidade. O experimento foi conduzido por 38 dias, a contar da data de germinação, com adições de água deionizada a fim de que os vasos permanecessem em capacidade de campo. Nos primeiros 21 dias a adição de água foi conduzida de forma alternada, e a partir do 21° dia se sucedeu diariamente até o fim do experimento. As coletas de lixiviação foram realizadas 5 vezes, uma vez por semana. Foram realizados três desbastes, o primeiro com 7 dias de germinação (permanecendo 4 plantas por vaso), o segundo com 15 dias (permanecendo 2 plantas por vaso), e o terceiro (último) com 38 dias. As plantas do 2° e 3° desbaste foram colocadas em estufa a 60°C com circulação de ar por uma semana. Quando secadas, foram colocadas em dessecador e após resfriar foram pesadas.

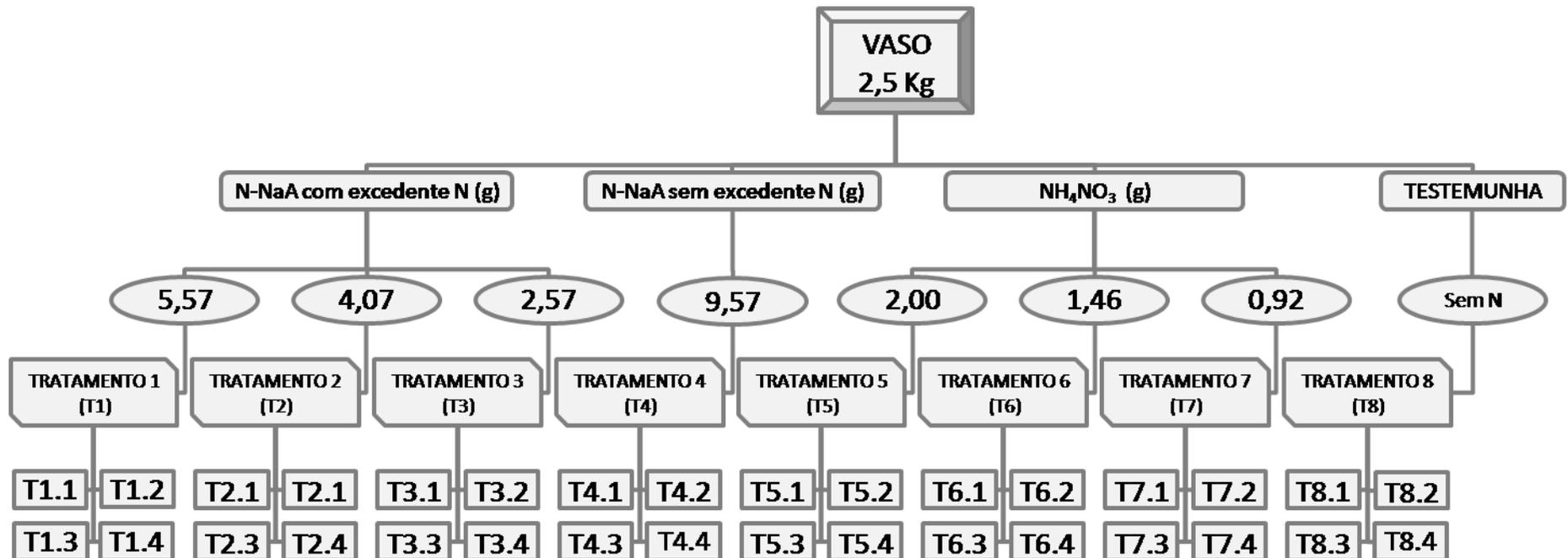


Figura 9. Experimentos zeopônicos realizados em casa de vegetação para cultivo da cultura de milho

Tabela 2. Nutrientes, fontes e doses aplicadas no experimento em casa de vegetação.

Nut.	PA	Nut. (mg/vaso)	Fertilizante	Solubilidade em H <sub>2</sub> O a 25°C (g/100mL)	PM (g/mol)	Nut. / Fert. (%)	Fert. (mg/vaso)	Total Fert. (g)	Nut. / Fert. (mg/vaso)	
K1	39,098	1014,0	<b>KCl</b>	35	74,55	52,44	<b>1485,8</b>	47,54	779,21	1014,0
K2	39,098		<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	-	136,08	28,73	234,8	-	234,78	-
N	14,007	700,0	<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	205	80,04	35,00	<b>2000,1</b>	64,00	700,0	700,0
Ca	40,078	600,0	<b>CaCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O</b>	100	147,01	27,26	<b>2201,0</b>	70,43	600,0	600,0
P	30,974	186,0	<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	20	136,08	22,76	<b>817,2</b>	26,15	186,0	186,0
Mg	24,305	72,0	MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	-	246,47	9,86	730,1	-	72,0	72,0
S1	32,066	94,99	<b>MgSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O</b>	50	246,47	13,01	<b>730,1</b>	23,36	94,99	96,67
S2	32,066	0,70	MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	-	169,01	18,97	3,77	-	0,700	-
S3	32,066	0,025	CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O	-	249,68	12,84	0,20	-	0,025	-
S4	32,066	0,95	ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	-	254,23	12,61	7,53	-	0,950	-
Mn	54,938	1,20	<b>MnSO<sub>4</sub> . H<sub>2</sub>O</b>	4	169,01	32,50	<b>3,69</b>	0,12	1,200	1,20
Cu	63,546	0,05	<b>CuSO<sub>4</sub> . 5H<sub>2</sub>O</b>	32	249,68	25,45	<b>0,20</b>	0,0063	0,050	0,05
B	10,811	1,00	<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	5	61,83	17,48	<b>5,72</b>	0,183	1,000	1,00
Mo	95,94	0,20	<b>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> . 2H<sub>2</sub>O</b>	84	241,94	39,65	<b>0,50</b>	0,0161	0,200	0,20
Fe	55,847	7,50	<b>Fe-Aminoácido*</b>	-	1,25	5,00	<b>0,12</b>	0,0038	0,006	0,006
Zn	65,392	1,71	<b>ZnSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O</b>	57	287,56	22,74	<b>7,53</b>	0,241	1,713	1,713

\* solução concentrada.

Outra semeadura, desta vez com 10 sementes, foi realizada após 7 dias do fim do primeiro plantio, nas mesmas condições de cultivo por 30 dias, no entanto, não foi adicionado nenhum nutriente dos utilizados na primeira semeadura (Freitas *et al.*, 2006).

### 2.3.6. DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA SECA E DE NITROGÊNIO

O estado nutricional das plantas foi avaliado por meio de amostragens da parte aérea da planta seca em estufa. As amostras de matéria seca foram coletadas em junho e trituradas em Moinho tipo WILLYE da marca TECNAL modelo R-TE 650, e analisadas quanto ao teor de nitrogênio.

A produção de matéria seca (MS) da parte aérea do milho (g/vaso) em todos os tratamentos foi obtida após secagem em estufa com circulação de ar a 60°C, até peso constante. A produção relativa (PR) e o incremento de produção relativa (IPR) da matéria seca do milho foram obtidos para o solo pelas fórmulas:

$$PR = \frac{\text{Produção de MS do tratamento sem N} \times 100}{\text{Produção de MS do tratamento com N}}$$

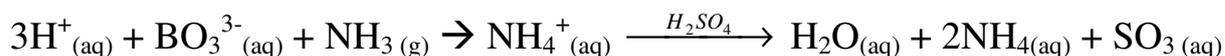
$$IPR = 100 - PR$$

A análise de tecidos vegetais é uma medida direta da disponibilidade de nutrientes no substrato de cultivo, pois os resultados correspondem à quantidade de nutriente absorvida pelas plantas. Desta forma, o teor de nutrientes nos tecidos vegetais reflete sua real disponibilidade, pois existe uma relação entre o fornecimento de um nutriente pelo substrato de cultivo ou por um fertilizante e a concentração nas folhas, e uma relação entre essa concentração e a produção da cultura.

A determinação de nitrogênio proveniente da amônia foi realizada por destilação, utilizando um microdestilador de Kjeldahl da marca TECNAL modelo TE-0363, e subsequente titulação do destilado com solução de ácido sulfúrico 0,01N. As amostras da parte aérea de cada vaso e a solução de lixiviação dos tratamentos foram analisadas quanto ao teor de nitrogênio por microdestilação de Kjeldahl.

O procedimento de destilação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl (Khan *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2006) consiste na digestão da amostra para transformação de todo o nitrogênio em íons amônio, usando uma solução de catalisadora de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.) (com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para elevar o ponto de ebulição e CuSO<sub>4</sub> para promover um aumento da velocidade de oxidação da matéria orgânica) em um bloco digestor aquecido até 400°C. Uma solução de NaOH 40% m/v (+fenolftaleína) é dosada durante procedimento para alcalinizar o meio,

produzindo amônia, que é destilada por arraste de vapor d'água e recolhida em solução de ácido bórico 2% m/v contendo os indicadores verde de bromo-cresol e vermelho de metila para detecção do ponto final na retrotitulação dos íons borato formados, com solução padronizada de ácido sulfúrico (ver reação a seguir).



O destilado foi titulado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01mol/L (parte aérea da planta) ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,001mol/L (solução do lixiviado) para posterior quantificação de amônia presente na amostra seguindo a seguinte reação global:

## 2.4. TÉCNICAS UTILIZADAS

### 2.4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (REFINAMENTO)

As análises foram realizadas no laboratório de cristalografia do Departamento de Física da UFC em um difratômetro de raios-X (método do pó) usando uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de  $0,5^\circ.\text{min}^{-1}$  da marca Philips (Cu  $K\alpha$  ;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  ; tubo operando a 40KV e 40mA).

Esta técnica pode gerar informações valiosas sobre as características estruturais de um composto (Santos 1989; Albers *et al.*, 2002). Quando um cristal é exposto a um feixe monocromático de raios-X (ondas eletromagnéticas), cada célula unitária da sua rede cristalina produz um efeito de difração dos raios-X. Dessa forma, resulta que o caminho seguido pela radiação X difratada deve ter o mesmo comprimento para todos os átomos de um plano ( $h k l$ ) da estrutura cristalina. Generalizando a noção de planos estruturais cristalinos, Bragg deduziu a seguinte relação:  $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $n$  o número de planos de átomos e  $d$  a distância interplanar, fazendo-se corresponder a um dado plano de índices ( $h k l$ ) um único ângulo  $\theta$ .

Para o refinamento das análises de difração de raios-x, amostras com tamanho de partícula inferior a 200 mesh ( $>74 \mu\text{m}$ ) foram selecionadas. O refinamento, usando o método Rietveld (Rietveld 1967) foi feito com o padrão de difração de pó usando o software DBWS9807 (Young 1995). As larguras a meia altura (FWHM) de todos os picos, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e polinomiais da linha de fundo foram refinados. Os dados obtidos, FWHM, foram usados para calcular o tamanho de partícula

através da seguinte equação de Scherrer (Azároff 1968)  $L = (k\lambda) / \beta \cos\theta$ , onde  $k$  é o coeficiente de forma do ponto de rede recíproca ( $k \approx 1$  considerando uma forma esférica do ponto),  $\beta$  (em radianos) é a largura a meia altura (FWHM) do pico, e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

#### 2.4.2. ANÁLISE TÉRMICA

Através das técnicas de análise Termogravimétricas (TG e DTG) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas investigações sobre a estabilidade termodinâmica.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50H do Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, utilizando-se cadinho de platina, em uma atmosfera de ar sintético e razão de fluxo de  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para as amostras de zeólitas NaA e  $\text{NH}_4\text{A}$ . Para as amostras de zeólita com sal ocluído houve modificação na razão de aquecimento para  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em equipamento DSC Shimadzu com razão de aquecimento de  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio com fluxo de calor  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os estudos cinéticos de termodegradação foram realizados com a amostra (60%N-NaA,) submetida às razões de aquecimento de 2, 5, 10, 15 e  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O cálculo das energias de ativação para os processos termodegradativos foi realizado a partir do método de Osawa. Este método estabelece que o peso ponderal ( $W$ ) do material reagente é expresso como função da fração da quantidade estrutural, como um grupo, um constituinte ou uma quebra de ligação, representada por  $x$ , segundo a equação:  $W = f(x)$ , onde  $x$  varia de acordo com a equação cinética 1 (Mothé & Azevedo 2002):  $\int_{x_0}^x dx/g(x) = A \int_{t_0}^t \exp(-\Delta E/RT) dt$ , onde  $A$  é o fator pré-exponencial;  $E_a$ , a energia de ativação;  $R$  a constante dos gases; e  $T$ , a temperatura em kelvin.

Mediante à construção de um gráfico do logaritmo das razões de aquecimento versus o inverso da temperatura absoluta para os valores inerentes a cada fração de massa residual das análises termogravimétricas, os parâmetros cinéticos podem ser obtidos através da equação 2  $E_a = -(R/b) \cdot \Delta \log \beta / \Delta (1/T)$  (Ozawa 1981), seguida da integração da equação 1, onde  $E_a$  = energia de ativação (Arrhenius) estimada, J / mol;  $R$  = constante dos gases,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $b = 0,457 / \text{K}$  (grau de liberdade);  $\beta$  = razão de aquecimento, K / min;  $T$  = temperatura, K.

### **2.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA**

Consiste na análise da topografia da superfície da amostra, obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra.

As amostras sendo não condutoras de corrente elétrica foram analisadas no MEV com prévia metalização com ouro. Foi feita também uma análise química da zeólita por energia dispersiva de raios-X.

As análises morfológicas e químicas das amostras (partículas com granulometria de 200 mesh, preparadas sob fita de carbono e metalizadas com ouro na EMBRAPA - Fortaleza-CE) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo série LX-30 do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC.

### **2.4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

A radiação infravermelha é uma espécie de radiação eletromagnética caracterizada por um comprimento de onda compreendido entre cerca de 105 e 800 nm. Nas moléculas, os átomos e os grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares). Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado. Como não é possível a uma molécula vibrar de qualquer modo, mas apenas de alguns modos, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, valores estes que são característicos das moléculas. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras.

As amostras foram analisadas por espectroscopia molecular na região do infravermelho (FT-IR) utilizando espectrômetro Shimadzu IRprestige 21 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, usando pastilhas de KBr 5% prensadas em 10 t (Prensa Hidráulica Manual modelo TE-098).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

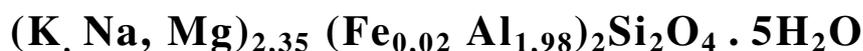
#### 3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A

A Tabela 3 apresenta a análise química do caulim (espectroscopia de emissão atômica), fornecida juntamente com material pela empresa CAULISA S/A, após “perda ao fogo”.

Tabela 3. Análise Química do caulim após perda ao fogo.

ARGILA	CONSTITUINTE (% peso)								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Perda ao fogo
Caulim da Paraíba	44,00	52,84	0,02	Traços	0,04	0,06	0,05	0,60	2,39

A fórmula química resultante que representa este caulim da Paraíba (caulim branco) é:



A razão Si:Al no caulim é aproximadamente igual a 1 (um). Esta proporção, que é mantida mesmo após calcinação, é essencial para síntese da zeólita A.

Tanto o material de partida (caulim), quanto a metafase (metacaulim), tiveram suas estruturas analisadas por difração de raios-X, cujos difratogramas são apresentados na Figura 10. A numeração apresentada nos espectros do caulim (Smrcok 1995) indicam os índices de Miller, que representam os parâmetros de rede da estrutura.

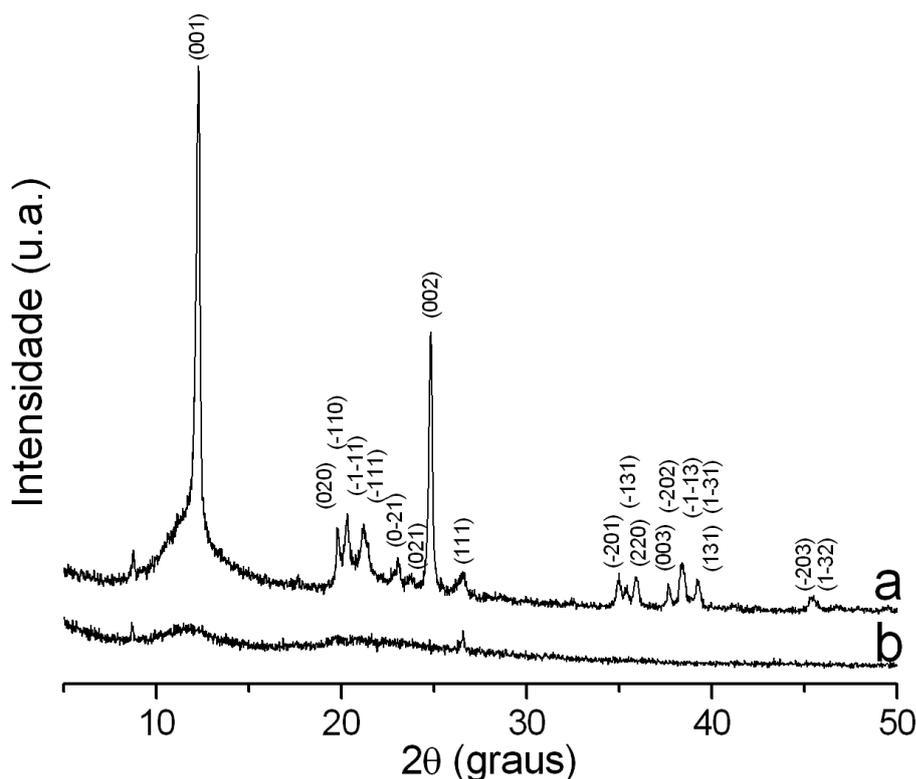
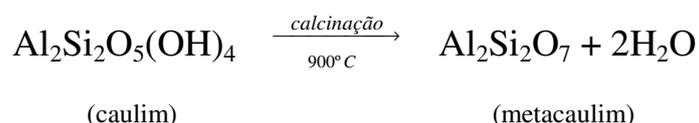


Figura 10. Difratoograma de raios-X do a) caulim e b) metacaulim

A primeira etapa do procedimento experimental, a calcinação, consistiu na desidratação do caulim por meio de um processo de desidroxilação (Santos 1989; Gomes 1996), resultando no produto metacaulim. A calcinação é uma etapa fundamental, pois não é possível obter uma zeólita A a partir do caulim (matéria-prima), onde os alumínios são octaédricos, e sua estrutura é mais rígida, fazendo-se necessário sua ativação térmica a fim de torná-lo tetraédrico (amorfização da sua estrutura), mantendo a forma de placas hexagonais do caulim original, e possibilitando assim, a solubilização do mesmo em álcali, e posterior formação do gel precursor da síntese. Este processo se baseia na eliminação estequiométrica da água (desidratação do caulim), como mostra a equação química a seguir:



Com a perda de hidroxilas há apenas uma diminuição de cristalinidade, como pode ser observado na Figura 10, com completa distorção na camada octaédrica, conseqüência da eliminação da energia de rede do caulim.

A análise termogravimétrica (TG) do caulim, bem como sua DTG, está disposta na Figura 11.

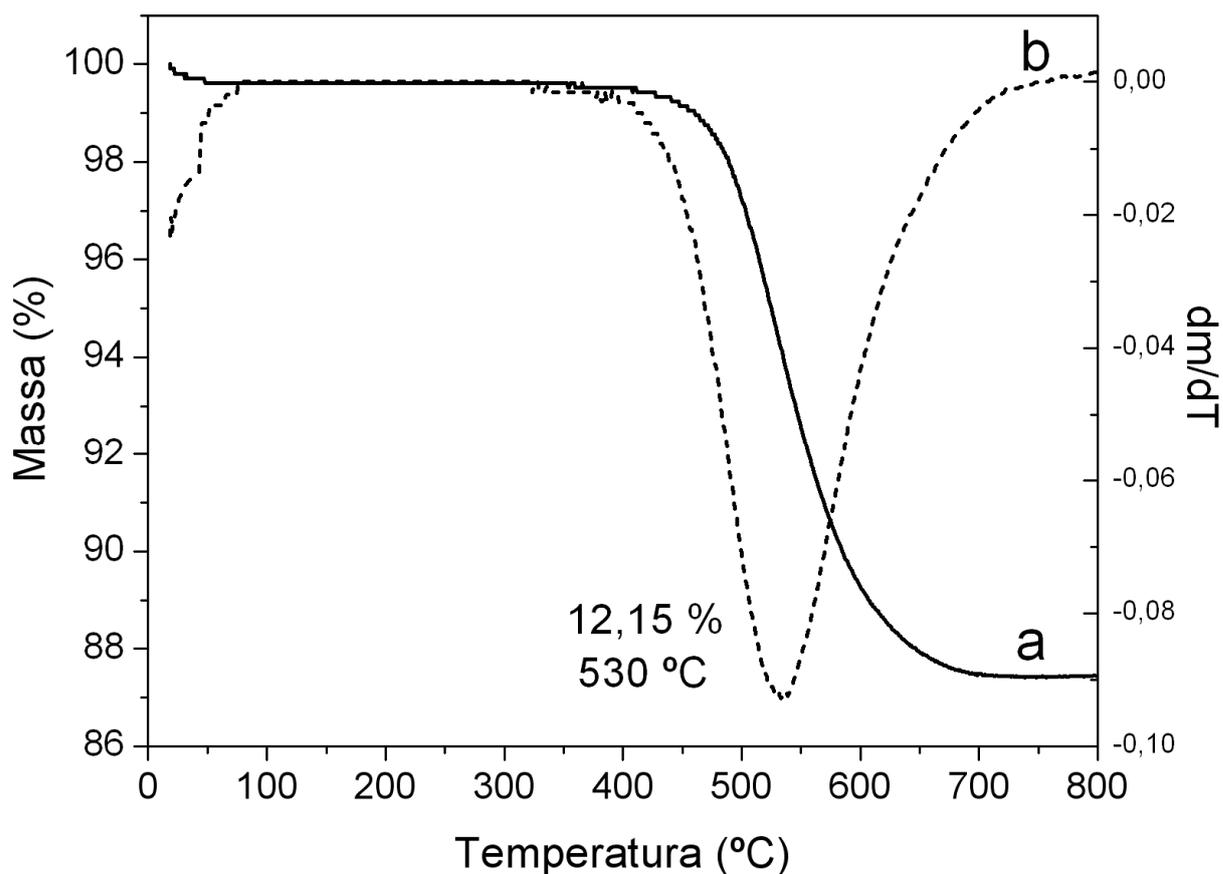


Figura 11. Análise Termogravimétrica do caulim da Paraíba (caulim branco): termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b).

Analisando a Figura 11 pode-se notar que no processo de metacaulinização, a perda de massa total é da ordem de 12%, referente às hidroxilas (água) ligadas ao alumínio, com temperatura máxima de perda de 530 °C.

As sínteses realizadas variando a massa de metaculim tiveram como finalidade a obtenção do máximo de massa possível, já que houve necessidade de uma massa significativa de zeólita para realizar a oclusão. As massas (em grama) obtidas estão representadas entre parênteses para a respectiva massa de metacaulim utilizada: 1,0 (0,9), 1,5 (2,4), 2,0 (1,8), 2,5 (3,4), 3,0 (3,1), e 50,0g (67,2). Os rendimentos das sínteses realizadas foram 38,1%, 45,2%, 38,6%, 54,8%, 53,0%, 53,7%, respectivamente. Análises de difração de raios-X dos produtos obtidos nas sínteses podem ser observadas na Figura 12.

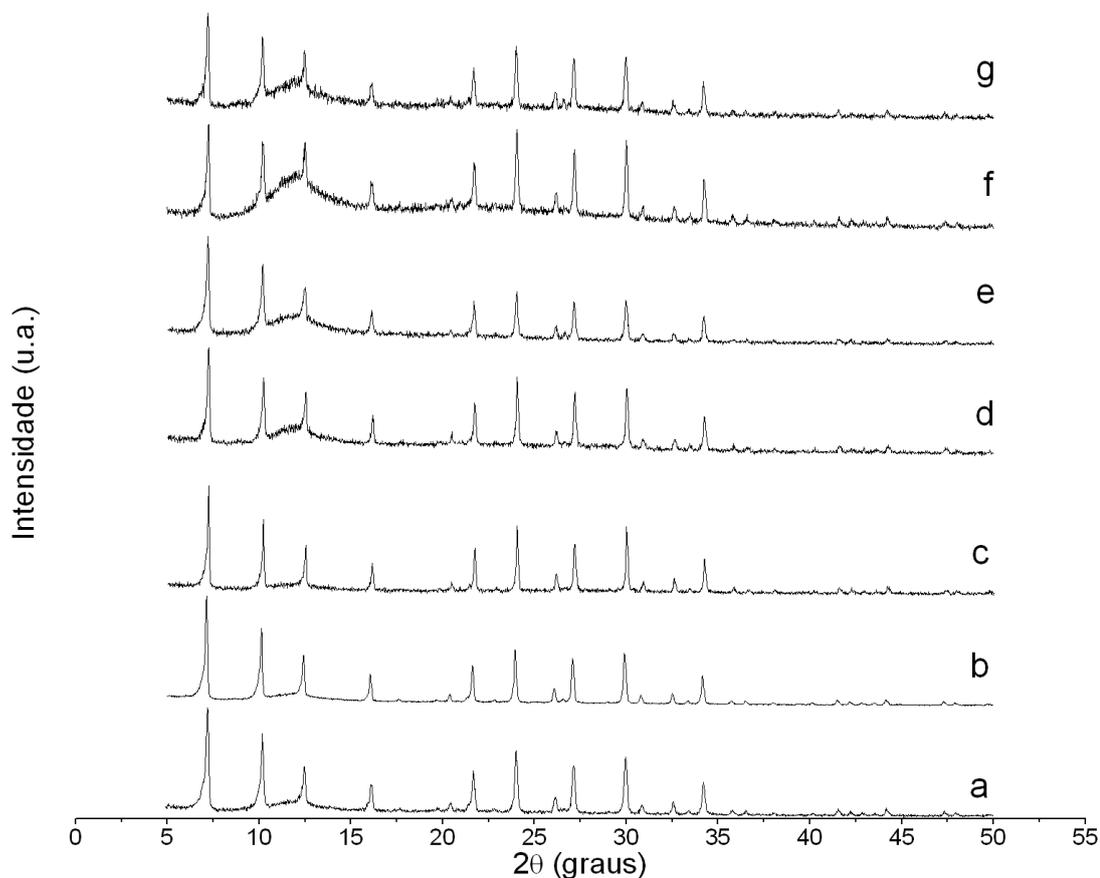
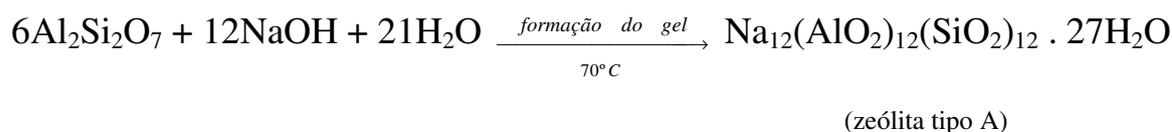


Figura 12. Raios-X dos produtos das sínteses a partir de metacaulim usando diferentes massas: agitação orbital (a); 1,0 (b); 1,5 (c); 2,0 (d); 2,5 (e); 3,0 (f); e 50,0g (g).

Todos os perfis de difratograma apresentados na Figura 12 resultaram na zeólita 4A, desta forma, dois aspectos são relevantes: o tipo de agitação (horizontal ou mecânica) não interfere na obtenção da zeólita (Figura 12a); e a viabilidade de realizar síntese em escala piloto.

A síntese com maior rendimento teve como partida 2,5g de metacaulim (Figura 12e), mantendo esta proporção para a síntese em escala piloto, não houve alteração significativa como pode ser observado na Figura 12g. A síntese a partir de 3,0g de metacaulim resultou em um rendimento de 53%, no entanto, o perfil do difratograma (Figura 12f), não foi satisfatório, pois de modo geral, os picos não apresentaram a proporção de intensidade esperada, principalmente na posição  $2\theta$  em 7, 10, 12,5, 24, 27 e 30. Decidiu-se, então, realizar a síntese em escala piloto mantendo a proporção de metacaulim da síntese que resultasse maior rendimento sem que houvesse alteração na estrutura zeolítica, ou seja, 2,5g de metacaulim.

A reação da metafase com uma solução de hidróxido de sódio (formação do gel) a  $70^{\circ}\text{C}$ , conforme apresentado nos procedimentos, pode ser representada pela reação a seguir:



As proporções molares e as condições diagenéticas pré-estabelecidas resultaram na obtenção da zeólita A, classificada como do tipo LTA.

Para verificar a eficiência do método, realizou-se a identificação da fase cristalográfica referente à zeólita A a partir do software “High-Score”, onde se constatou a presença de uma única fase.

O refinamento consiste basicamente em se calcular um gráfico mais similar possível ao gráfico dos resultados experimentais. Isto é feito partindo-se do difratograma padrão, disponível na literatura, no qual é realizado o ajuste de diversos parâmetros, tais como, a largura de pico a meia altura, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e parâmetros polinomiais de linha de fundo. Através do refinamento dos dados da análise de difração de raios-X é possível se obter informações mais seguras a respeito das características estruturais, com a confirmação de que a amostra apresenta uma única fase cristalográfica.

O gráfico que mostra os resultados do refinamento dos dados obtidos a partir da análise de difração de raios-X da zeólita 4A sintetizada (Figura 12b), aparece na Figura 13.

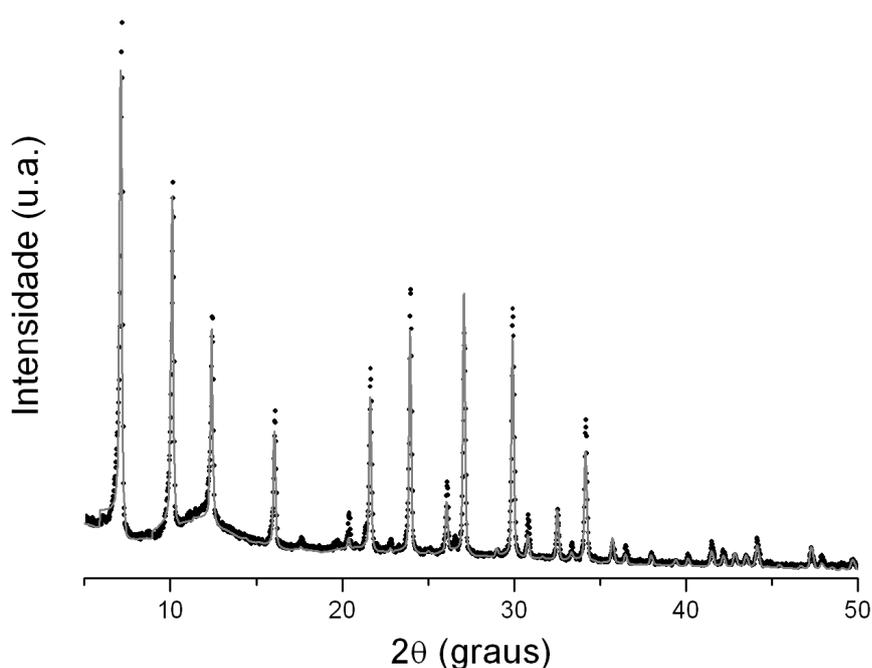


Figura 13. Difratograma de raios-X da zeólita 4A obtida (pontos preto) e difratograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (linha contínua cinza)

A zeólita A pertence ao sistema cristalino cúbico e ao grupo espacial Fm3c. Os dados provenientes do refinamento indicam os seguintes parâmetros cristalográficos:  $a = b = c = 24,61 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . O valor do erro esperado (R) foi de 4,05 % e o erro obtido (R-WP) foi de 13,45 %, sendo que a razão R-WP/R é igual a 3,31, um valor considerado ótimo para de uma amostra de elevado grau de cristalinidade como é o caso das zeólitas. Este erro pode ser interpretado como o difratograma calculado tendo 86,55 % de semelhança com o difratograma obtido experimentalmente.

A Figura 14 apresenta uma imagem de varredura eletrônica do caulim, metacaulim e dos cristais zeolíticos. O respectivo espectro de energia dispersiva de raios-X – EDX (semi-quantitativa), da zeólita 4A (ou zeólita NaA) resultou em uma análise química com as seguintes características: 13,16%, 12,68%, 10,93% e 63,23% de massa, e 8,73%, 8,76%, 8,86% e 73,65% de mol para os átomos de Si, Al, Na e O, respectivamente. A razão Si:Al permanece inalterada após a síntese (metacaulim: 1,03 ; e zeólita: 0,99), o que comprova a necessidade de um material de partida apresentar esta razão próxima ou igual a um, condizente com os resultados apresentados na literatura (Gramlich & Meier 1971; Gondim 2000), as razões Na:Si e OH:Na são igual a 1,0 e 6,0, respectivamente.

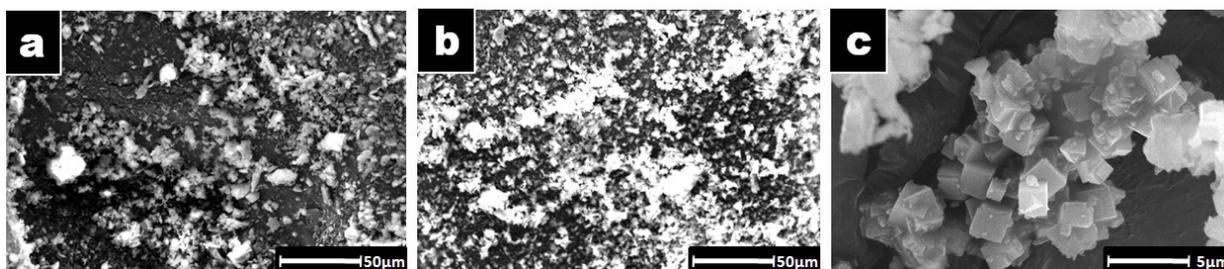


Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do caulim branco, ampliação de x1000 (a); metacaulim, ampliação de x1000 (b); e da zeólita 4A , ampliação de x10000 (c)

As curvas termogravimétricas (TG) da zeólita A na forma sódica e amoniacal, bem como suas derivadas (DTG) e análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentadas na Figura 15, obtidas em atmosfera de ar sintético.

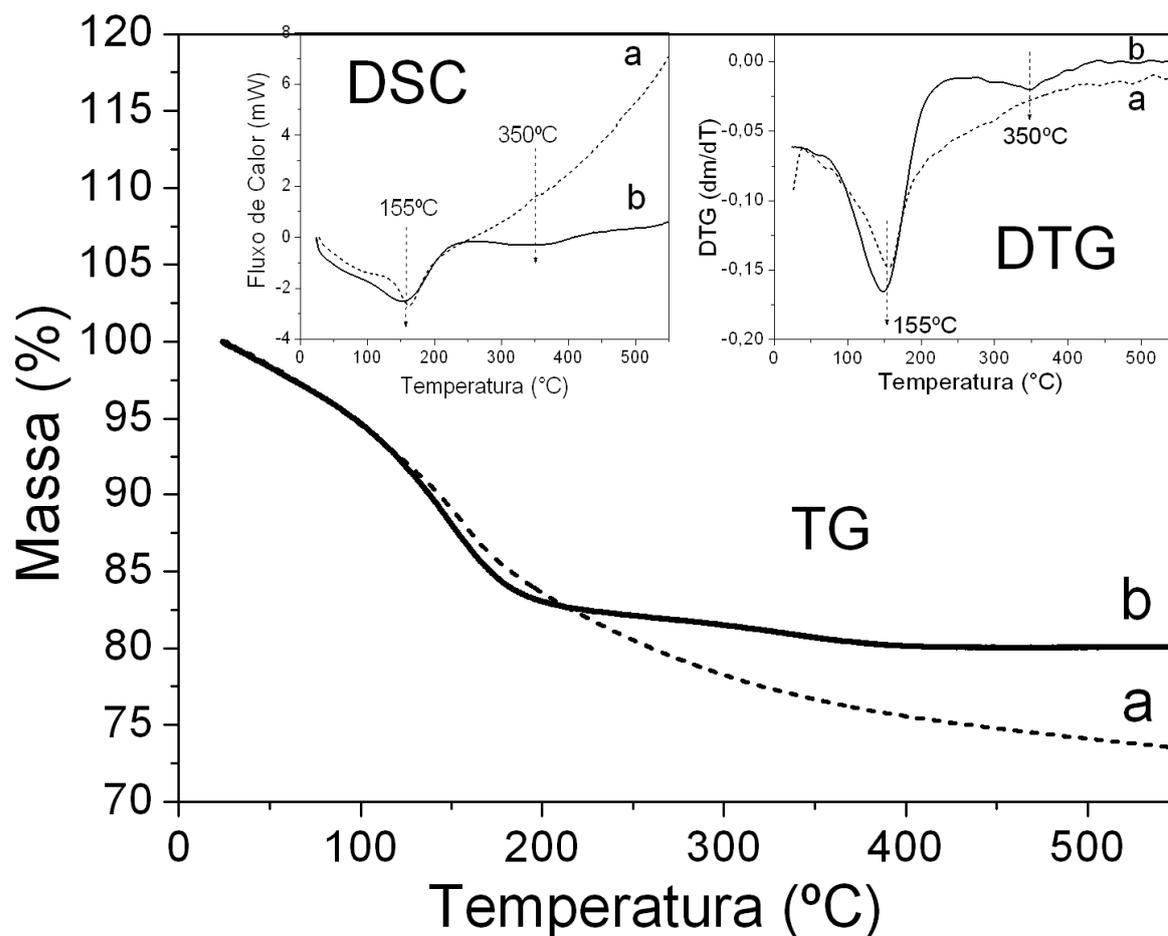


Figura 15. TG, DTG E DSC da zeólita na forma sódica (b) e amoniacal (a) (15°C/min).

A curva da derivada (DTG) da zeólita na forma sódica apresentou dois eventos envolvendo perda de massa (Figura 15). No primeiro, cuja temperatura de pico foi 148,2°C, a perda de massa foi de 16,6% m/m e se dá de forma acentuada. Tal comportamento estaria associado à perda de material com fracas forças de interação com a estrutura da zeólita, e tem sido atribuída a água contida nas supercavidades da estrutura. No segundo evento, em cerca de 350°C, foram determinados cerca de 2,2% m/m de massa perdida, a qual tem sido atribuído à água de hidratação do sódio (Majchrzak-Kuceba & Nowak 2004).

Na análise termogravimétrica (TG) da zeólita na forma amoniacal, Figura 15, verifica-se uma só perda massa. Analisando-se a DTG embutida na mesma figura, verifica-se que esta perda de massa ocorre em 154,7°C, estando relacionada à formação de vapores de amônia segundo a reação de decomposição térmica:  $\text{NH}_4^+(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+$

A zeólita NaA apresenta um evento exotérmico em 155 °C e outro em 350 °C. Já a zeólita NH<sub>4</sub>A apresenta um único evento em 163 °C, conforme as curvas de DSC (Figura 15), proporcionais, portanto, ao ocorrido na termogravimetria. O número de eventos observados

no DSC é compatível com os verificados na análise termogravimétrica (TGA), ou seja, todos os eventos térmicos estão associados a perdas de massa.

A Figura 16 nos mostra os espectros de infravermelho do caulim, metacaulim e da zeólita NaA.

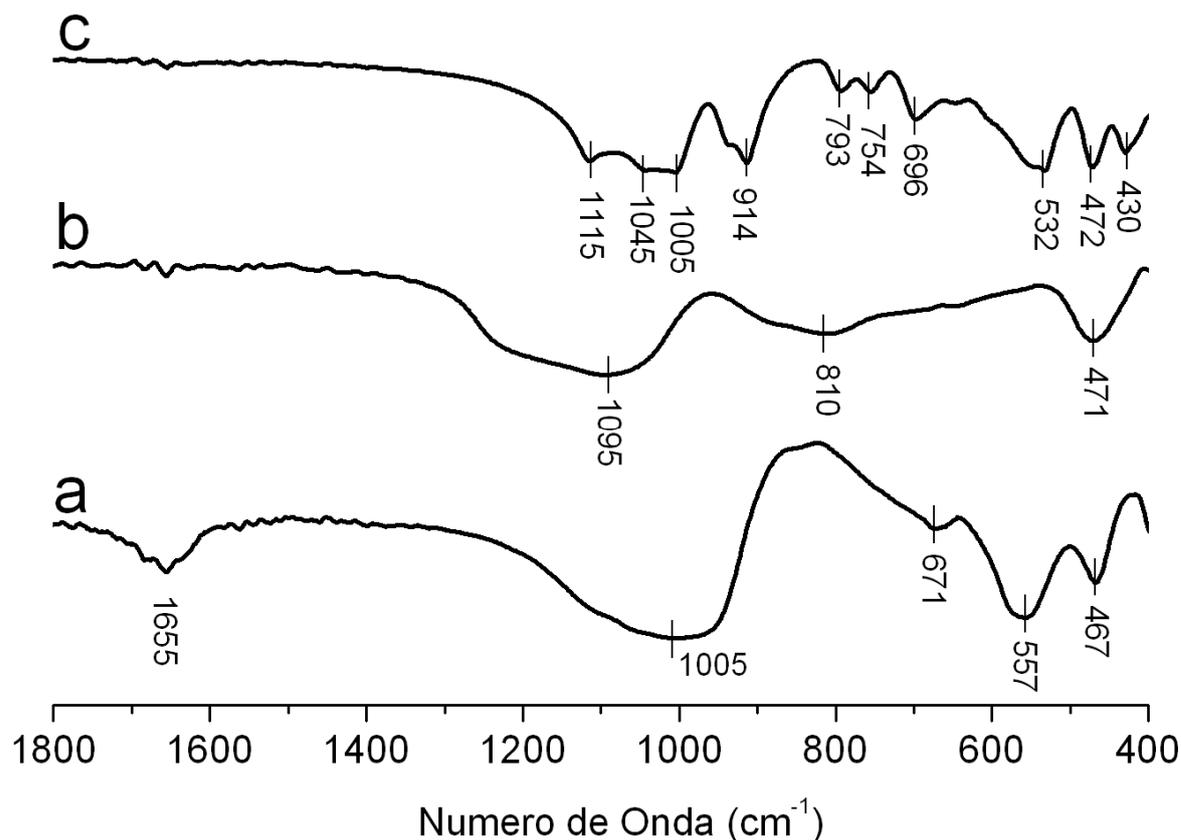


Figura 16. Espectro de infravermelho: zeólita 4A (a), metacaulim (b) e caulim (c).

Comparando os espectros (b e c) moleculares na região do infravermelho da Figura 16, podemos observar o desdobramento da banda em  $914\text{ cm}^{-1}$ , característico da reação de metacaulinização, que diz respeito à mudança de geometria do alumínio octaédrico para tetraédrico. Todas as outras bandas na Figura 16c são características do caulim, conforme cita a literatura (Breen *et al.*, 2007). A Figura 16a mostra uma banda de deformação da ligação OH da água em  $1655\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein *et al.*, 1979), em  $467\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações internas de deformações das ligações T—O (anéis duplos de quatro membros, D4-R), em  $557\text{ cm}^{-1}$  (vibrações externas do D4-R), em  $671\text{ cm}^{-1}$  (vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T(Si, Al)—O ) e em  $997\text{ cm}^{-1}$  (vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T(Si, Al)—O) (Huang & Jiang 1997).

### 3.2. OCLUSÃO DE $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Os espectro na região do infravermelho do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  98%, da zeólita 4A e das etapas de oclusão do mesmo em poros da zeólita NaA são apresentados na Figura 17.

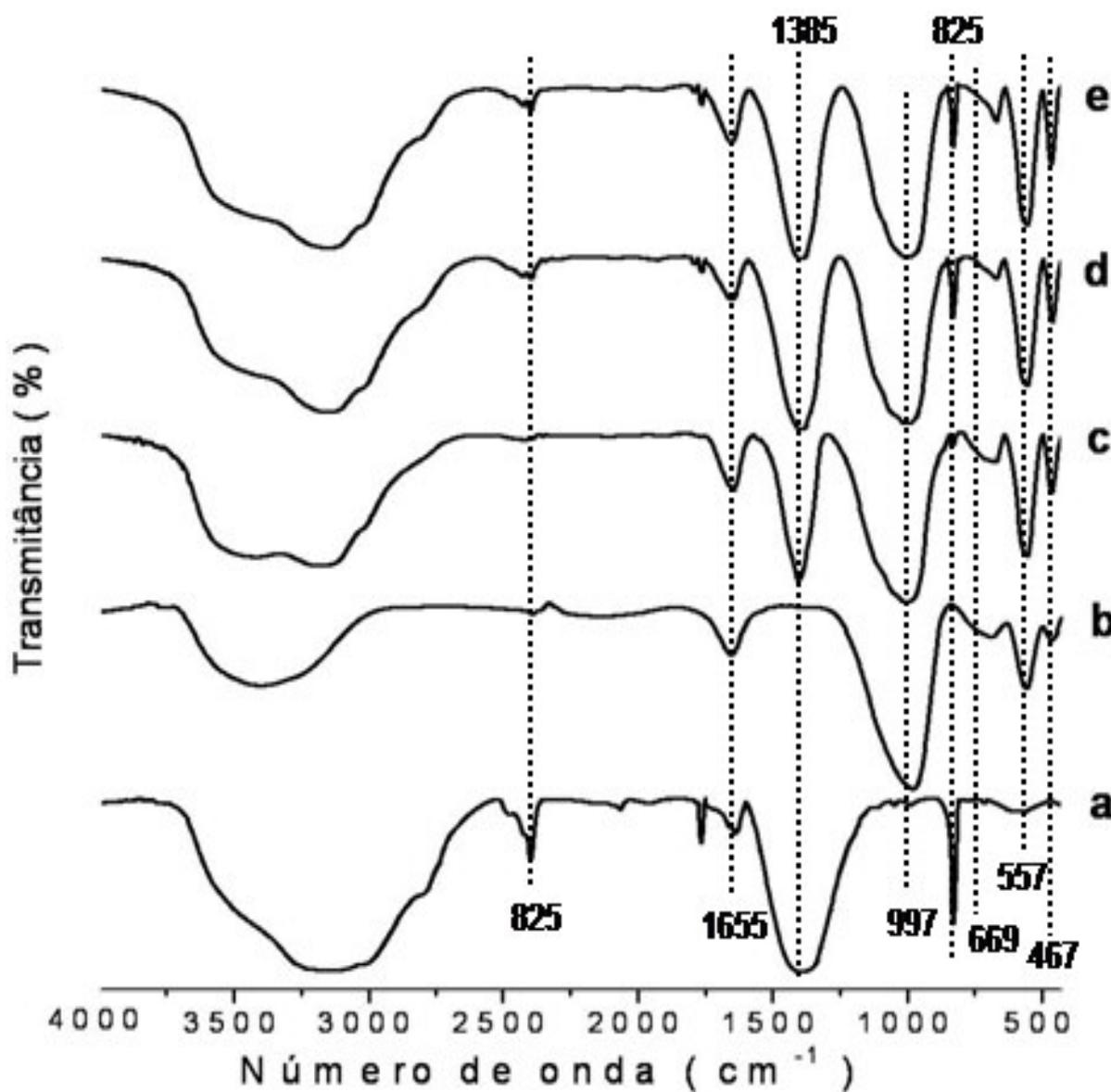


Figura 17. Espectros na região do infravermelho de amostras com e sem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : (a) nitrato de amônio 98% m/m de pureza; (b) zeólita NaA; (c) após mistura física no moinho com zeólita; (d) depois da fusão do sal na zeólita; (e) e após a lavagem para retirada do sal excedente.

Os espectros observados na Figura 17 comprovam que o processo de oclusão não provoca mudanças estruturais após o processo de troca iônica (Yamada *et al.*, 2005). Como pode ser observado nos espectros de infravermelho, as concentrações do íon amônio ( $1385\text{cm}^{-1}$ ) ocluído na estrutura da zeólita aumentam em cada etapa da oclusão quando comparado qualitativamente com a banda em  $1000\text{cm}^{-1}$ , que é referente à zeólita. Já em  $825\text{cm}^{-1}$ , são referentes aos estiramentos de nitrato, do qual a concentração também aumenta conforme o andamento das etapas de oclusão (Park, *et al.* 2001; Park, *et al.* 2005).

A Figura 18 representa análise termogravimétrica a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (20, 40, 60, 80 e 100% da massa de zeólita usada na oclusão). Na Tabela 4 estão os valores das respectivas perdas de massa a uma dada temperatura das amostras 20%N-NaA, 40%N-NaA, 60%N-NaA, 80%N-NaA, 100%N-NaA.

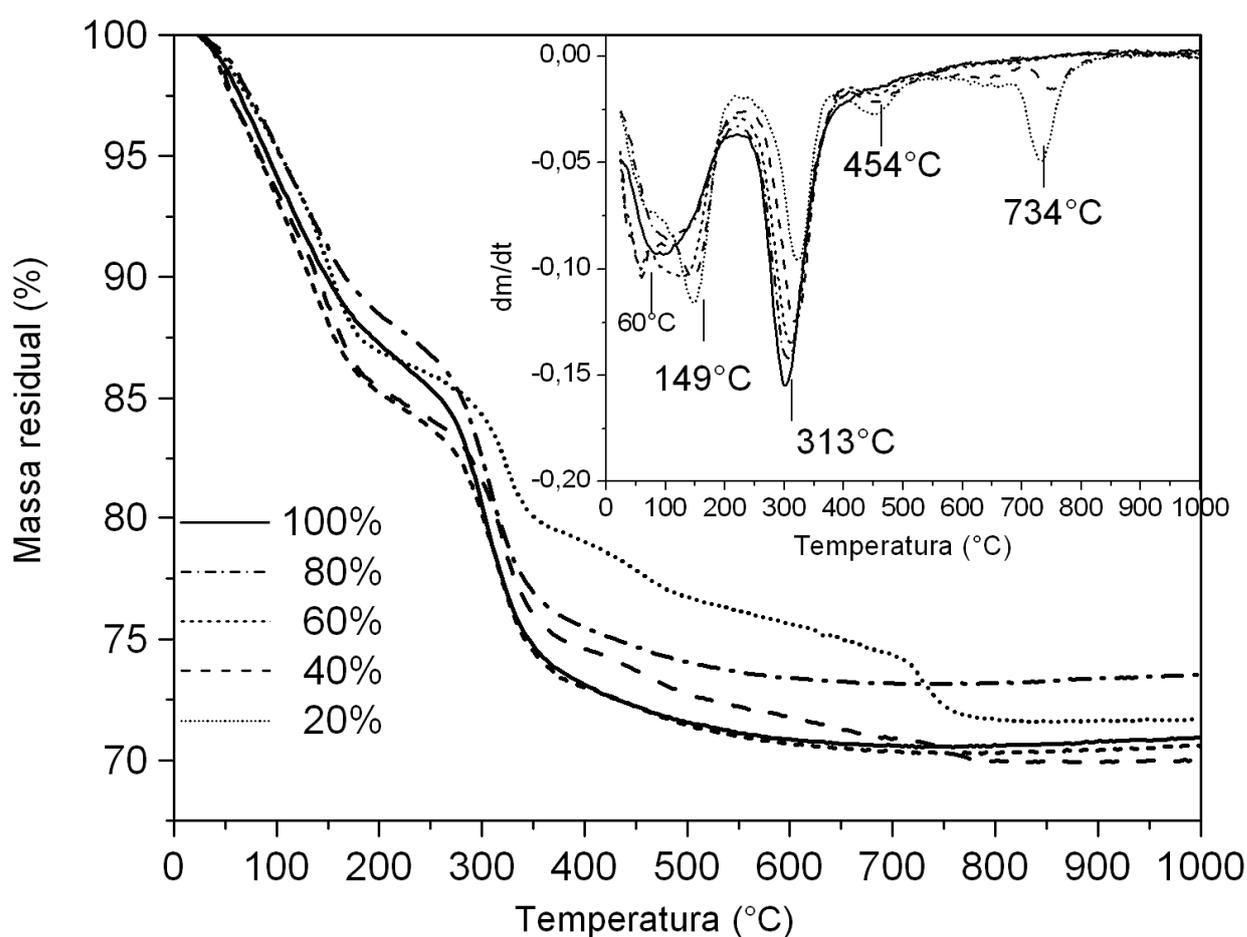


Figura 18. Análise termogravimétrica da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (representadas em porcentagem da massa de zeólita usada na oclusão)

Tabela 4. Perdas de massa observadas nos ensaios (variação da concentração de nitrogênio ocluído) e suas respectivas temperaturas máximas de decomposição.

<b>20%N-NaA</b>		<b>40%N-NaA</b>		<b>60%N-NaA</b>		<b>80%N-NaA</b>		<b>100%N-NaA</b>	
<b>T (°C)</b>	<b>Perda (%)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Perda (%)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Perda (%)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Perda (%)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Perda (%)</b>
147,00	13,60	50,10	3,00	45,34	3,24	89,60	12,02	93,50	13,04
321,50	6,90	153,00	12,20	136,00	12,74	310,00	14,60	296,00	15,01
452,00	3,50	321,50	12,73	316,60	14,10	-	-	-	-
729,00	4,50	748,30	2,20	-	-	-	-	-	-
<b>Perda Parcial (%) *</b>		<b>Perda Parcial (%) *</b>		<b>Perda Parcial (%) *</b>		<b>Perda Parcial (%) *</b>		<b>Perda Parcial (%) *</b>	
10,4		12,7		14,1		14,6		15,0	
<b>Rendimento de oclusão **</b>									
62,4		44,5		37,6		32,8		30,0	
<b>Perda Total (%)</b>		<b>Perda Total (%)</b>		<b>Perda Total (%)</b>		<b>Perda Total (%)</b>		<b>Perda Total (%)</b>	
28,5		30,1		30,1		26,6		28,1	

\* Não é considerado eventos que podem estar entre 40 -150°C e acima de 700°C, perda de água.

\*\* Considera somente a perda parcial, que trata dos eventos relacionados com o nitrogênio.

As proporções do sal ocluído na estrutura da zeólita se mantiveram experimentalmente como pode ser observado nos valores da perda parcial na Tabela 4 e na DTG da Figura 18, em aproximadamente 313°C, no entanto a interação com água (100°C) adsorvida se tornou variável, visto a quantidade de massa também variável e a água já adsorvida na superfície da zeólita.

Segundo a literatura (Vyazovkin *et al.*, 2001; Oxley *et al.*, 2002; Rubtsov *et al.*, 2005; Shen & Wang 2005; Lang & Vyazovkin 2008; Ryshchenko *et al.*, 2008), a análise térmica (TG, DTG e DTA) do nitrato de amônio (A.R., Merck – PM 80,04g/mol) apresenta eventos entre 50 e 150°C referentes as transformações, em 170°C à fusão do sal, e a uma temperatura máxima de 280°C a decomposição. Vale ressaltar que esses valores de temperatura são referentes ao sal submetido à análise térmica, no entanto, a interação deste sal com a estrutura zeolítica demonstra ser efetiva e distinta com os diferentes tipos de poros, em vista do deslocamento de bandas para temperaturas mais altas. Pode-se observar também na Tabela 4 que em concentrações menores do sal, no caso 20% e 40%, há interação mais efetiva com a estrutura e de forma mais homogênea devido ao surgimento de bandas em 454°C e 734°C.

Na Tabela 4 é evidente a presença de mais eventos nas amostras com baixa concentração de nitrogênio. No entanto chegou-se a conclusão que a melhor condição para atender às perspectivas futuras deste trabalho é a oclusão com 60% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  na zeólita NaA. Os critérios levados em consideração para chegar a esta conclusão foram o “máximo aproveitamento de nitrogênio”, perdidos em temperaturas menores, já que este nitrogênio servirá como fonte de nutriente para planta sem que aja desperdício do mesmo, e a quantidade de água, diferenciada em  $45^\circ\text{C}$ , o que implica em água fracamente adsorvida, ou seja, água presente somente na superfície externa da zeólita, sugerindo nitrato de amônio ocupando todo o volume interno da zeólita. Apesar das amostras 20%N-NaA e 40%N-NaA apresentarem rendimentos de oclusão mais altos, é desejável uma quantidade estimada de nitrato e que o mesmo tenha uma interação homogênea e moderadamente fraca com a estrutura zeolítica para que haja liberação lenta e controlada pela forças elastrostáticas da zeólita.

A análise termogravimétrica da amostra 60%N-NaA com lavagem do sólido resultante da etapa de fusão do sal nos poros zeolíticos (N-NaA s/excesso de N) e sem lavagem (N-NaA c/excesso de N) pode ser observada na Figura 19.

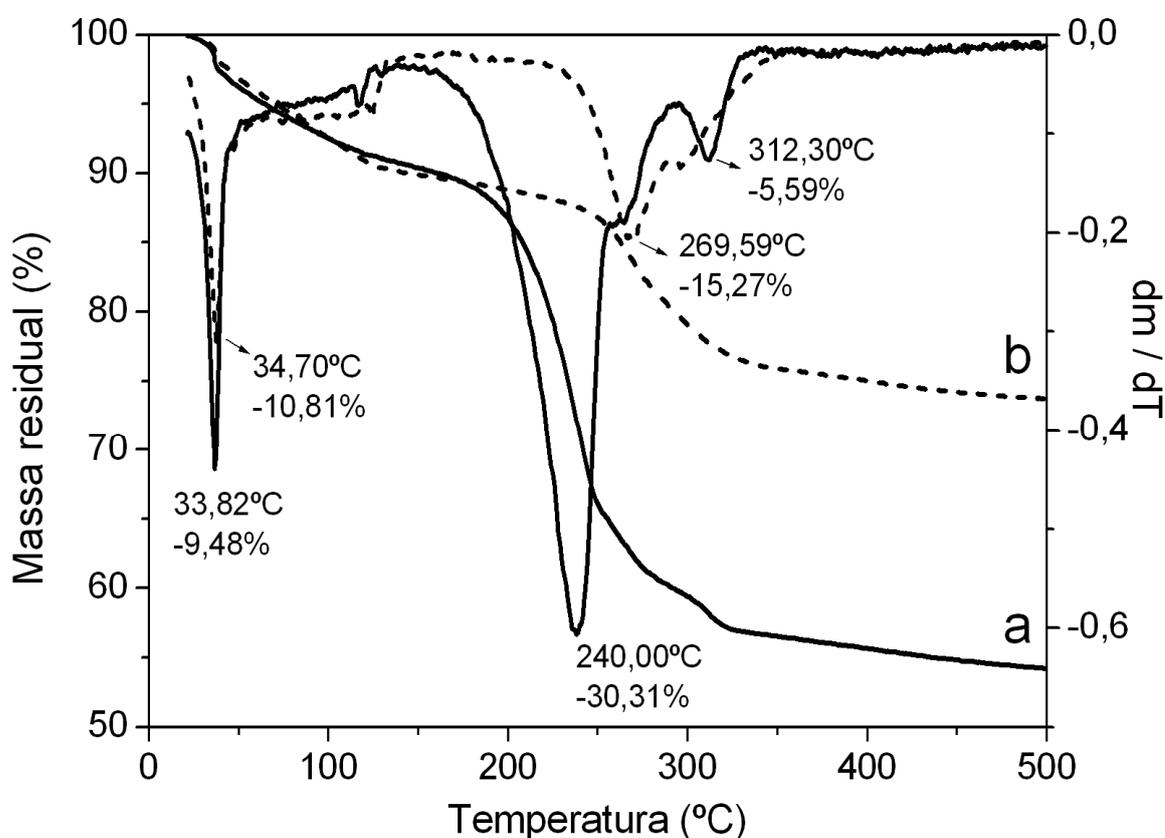
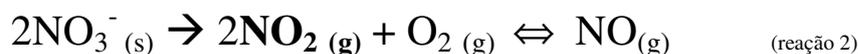
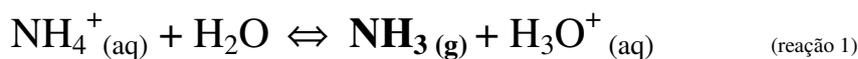


Figura 19. Análise termogravimétrica da amostra 60%N-NaA sem lavagem (com excesso de N) do sólido resultante da etapa de fusão do sal nos poros zeolíticos (a); e com lavagem (b).

O resultado da termogravimetria apresentado na Figura 19 mostra um perfil diferente comparado ao apresentado na Figura 18, o que pode ser explicado pelas quantidades de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  / NaA, 23 vezes maior, permitindo melhor avaliação do que pode ocorrer com o nitrogênio.

Em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (80g/mol) temos 22,50% de  $\text{NH}_4^+$  (18g/mol) e 77,50% de  $\text{NO}_3^-$  (62g/mol). Destes 22,5% de  $\text{NH}_4^+$  podem ser originados 94% de sua massa sendo  $\text{NH}_3$  (17g/mol), segundo a reação 1 de decomposição a seguir com estequiometria 1:1, ou seja, 21,25% da massa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Para 77,50% de  $\text{NO}_3^-$ , há possibilidade de formação de  $\text{NO}_2$  (46g/mol) com 74% de  $\text{NO}_3^-$  (ver reação 2), ou seja, 57,50% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Sendo assim, considerando uma razão equimolar de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , temos uma razão  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+ = 2,70$ . Desta forma, podemos associar a uma perda total de nitrogênio, para o não lavado 35,9%, 22,6% referente a formação de  $\text{NO}_2$  e 13,3% de  $\text{NH}_3$ , e lavado 15,3%, 9,6% é  $\text{NO}_2$  e 5,7%  $\text{NH}_3$ .



Ficou evidente que há uma perda significativa de nitrogênio na amostra lavada, uma diferença percentual de aproximadamente 20% da amostra não lavada.

O estudo cinético baseado no modelo de Osawa teve como princípio o processo termodegradativo da amostra 60%N-NaA em cinco razões de aquecimento distintas (Figura 20). Para 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94 e 96% de massa percentual, um gráfico  $\log\beta$  *versus* o inverso da temperatura em Kelvin foi estabelecido como representado na Figura 21 a partir do qual foram obtidos os parâmetros cinéticos.

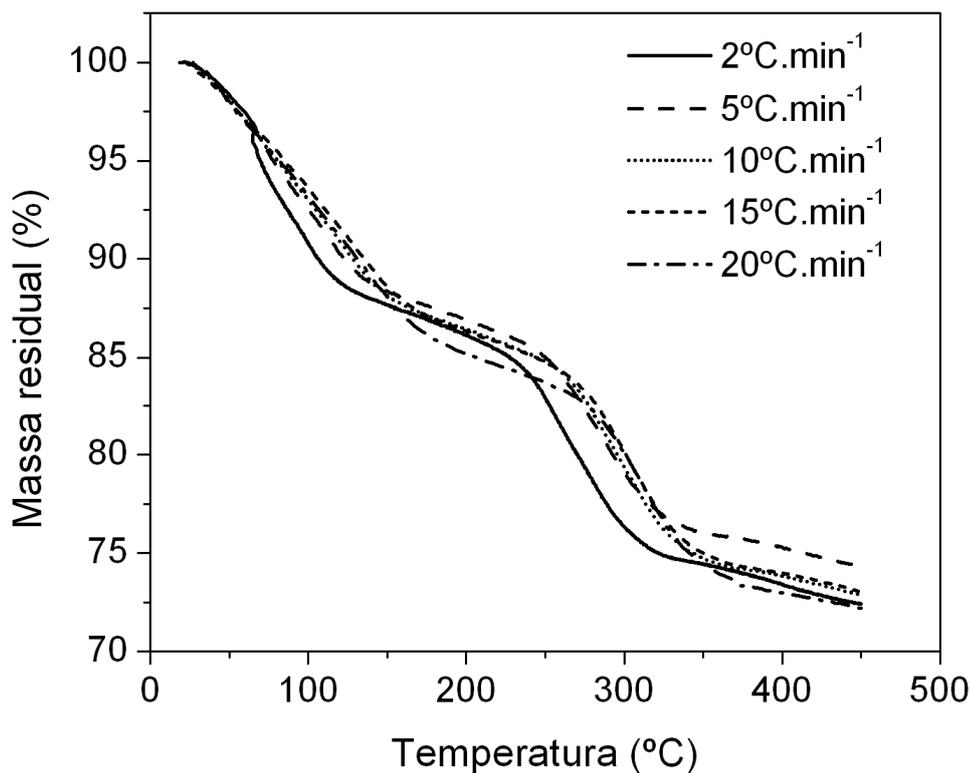


Figura 20. Curvas termogravimétricas da zeólita ocluída com 60% de nitrogênio (60%N-NaA) em diferentes razões de aquecimento

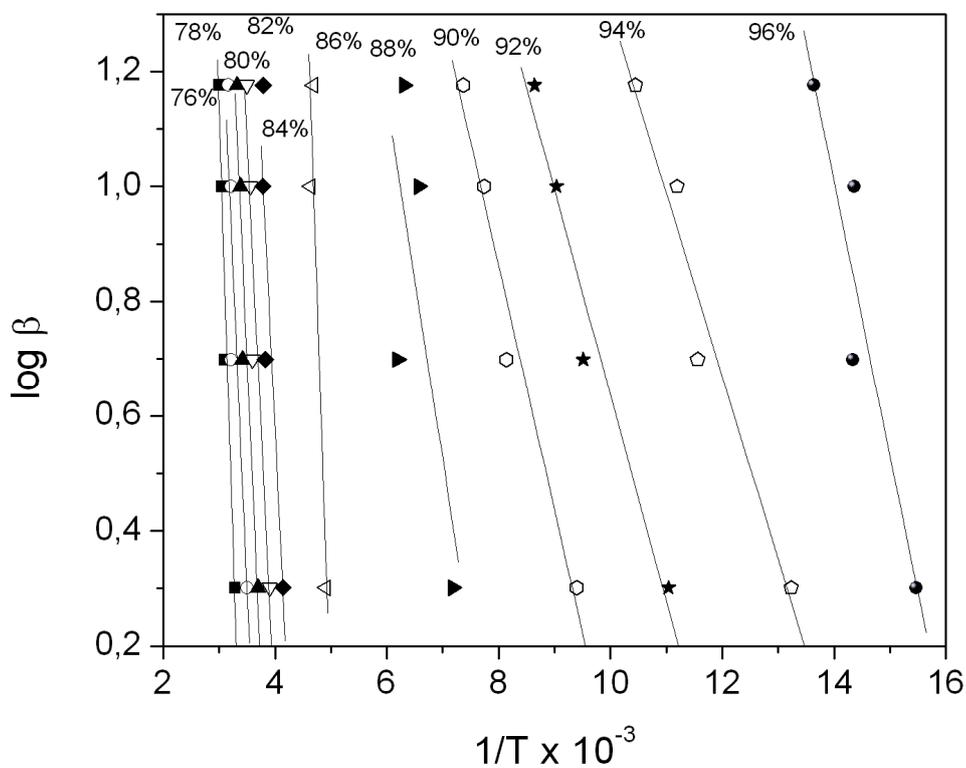
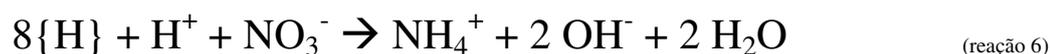
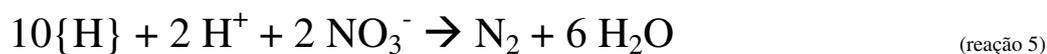


Figura 21. Logarítmico de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra 60%N-NaA

Para as curvas TG's da amostra 60%N-NaA (Figura 20) em diferentes razões de aquecimento, foi realizada em atmosfera de ar sintético (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>; 5.0 FID), se aproximando das condições de cultivo da planta (presença de oxigênio), onde há formação de nitrito a partir do íon amônio como mostra a reação 3, e conseqüentemente nitrato pela reação do nitrito formado com oxigênio, reação 4. O nitrato formado reage em meio ácido se reduzindo a nitrogênio molecular (reação 5) ou a íons amônio (reação 6). A extensão da decomposição é maior em razões de aquecimento baixo, já que, nessas condições, o calor é melhor absorvido pela estrutura.



Baseado no método proposto por Osawa, o coeficiente angular (B) de cada reta (Figura 21) é representado pela equação:  $B = \Delta \log \beta / \Delta(1/T)$ . A razão R/b (ou 8,314 / 0,457) é pré-estabelecida como sendo uma “constante” aproximadamente igual a 18,2 J/mol. Logo, pela equação 2, pode-se calcular a energia de ativação para cada perda percentual de massa (Figura 16).

Os resultados do estudo cinético da amostra 40%N-NaA foram realizados em atmosfera de Ar sintético (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>; 5.0 FID), e são apresentados a seguir. Curvas termogravimétricas na Figura 22 e  $\log \beta$  versus  $1/T$  na Figura 23.

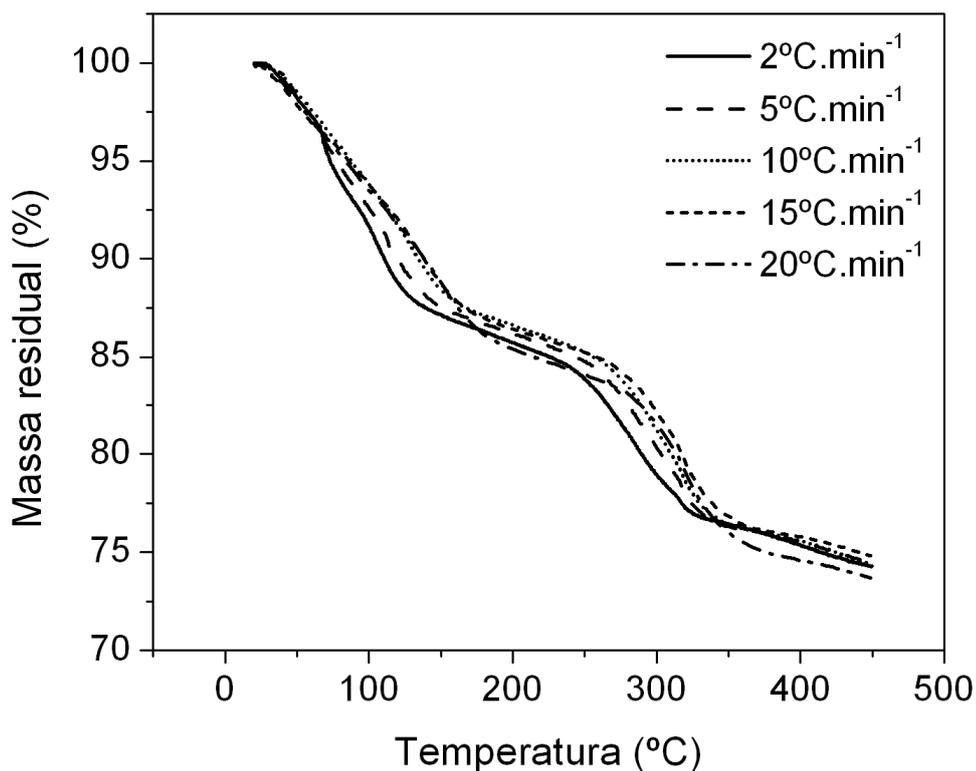


Figura 22. Curvas termogravimétricas da zeólita ocluída com 40% de nitrogênio (40%N-NaA) em diferentes razões de aquecimento

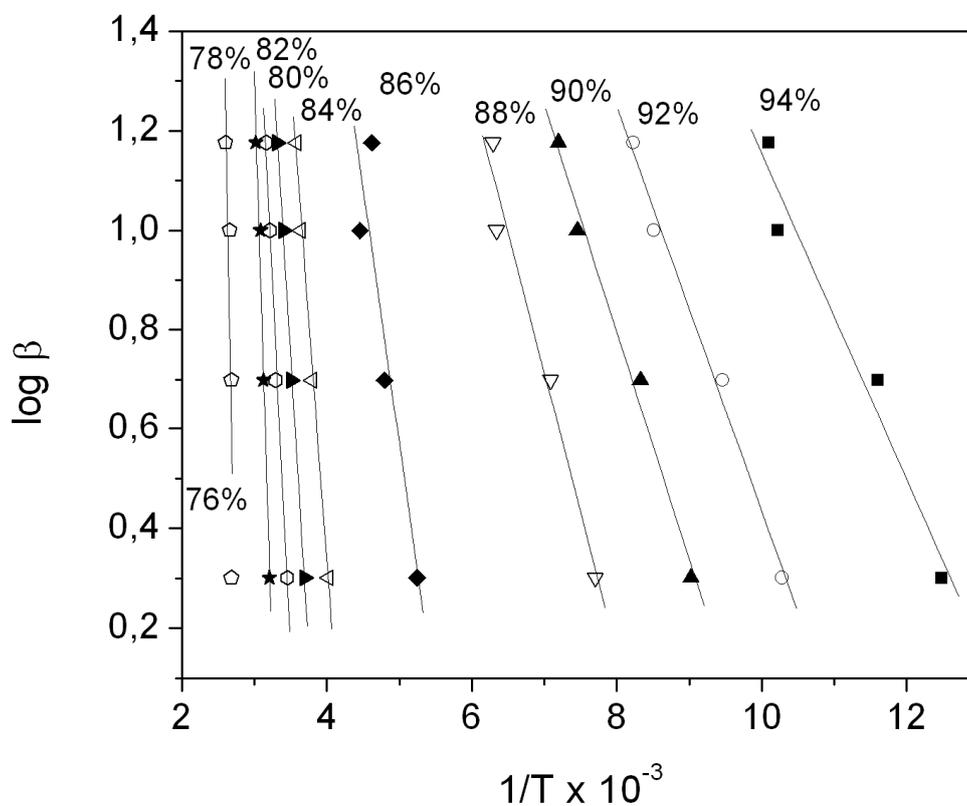


Figura 23. Logarítmico de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra 40%N-NaA

Pela equação cinética 1, pode-se calcular a energia de ativação para cada perda percentual de massa. A Figura 24 apresenta um gráfico da Energia de ativação *versus* massa residual das amostras 40%N-NaA e 60%N-NaA, e fornece informações precisas quanto às energias envolvidas nas perdas de massa e respectivas temperaturas.

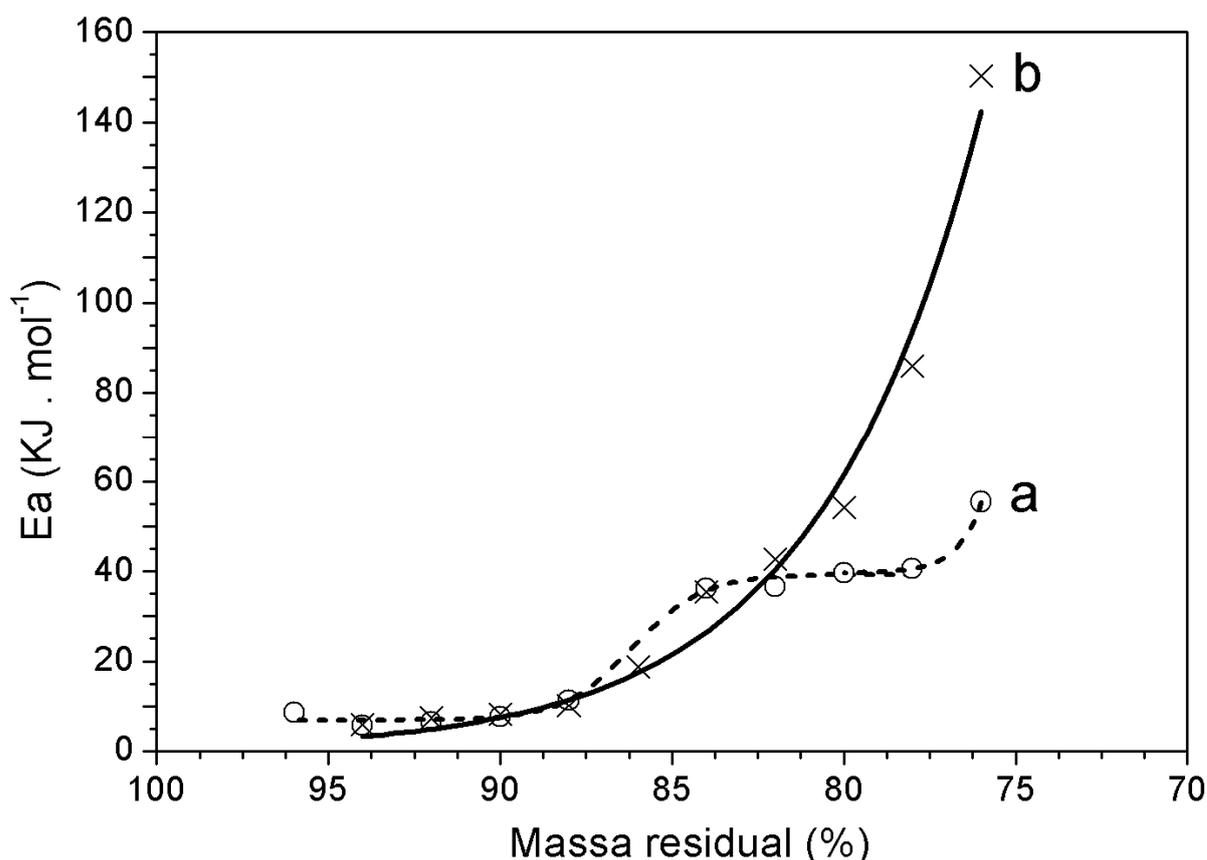


Figura 24. Massa versus energia de ativação para os processos termodegradativos da amostra 40%N-NaA e 60%N-NaA

A curva da Figura 24 evidencia que todas as substâncias que não fazem parte da estrutura da zeólita são eliminadas com o emprego de diferentes quantidades de energia, onde se observa patamares desta energia indicando a existência de substâncias cuja forma de interação com a estrutura do material é contínua e que o material está associado homogeneamente à estrutura da zeólita. O primeiro patamar de energia foi atribuído à eliminação de água, observando-se que não há variação expressiva na energia de ativação, esta é em média  $7,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ou seja, a água deve estar fracamente associada à estrutura da zeólita. O segundo patamar de energia foi associado à amônia e dióxido de nitrogênio com valores de energia de ativação em torno de  $40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , estando mais fortemente ligado à

estrutura zeolítica, sua perda se dá até aproximadamente 500°C, a partir daí ocorre estabilização das curvas TG's (Chandrasekhar & Pramada 2001).

Os resultados cinéticos da amostra 40%N-NaA tiveram sua contribuição reforçando a interação mais efetiva e homogênea observada na amostra 60%N-NaA, apesar de a mesma apresentar valores de perda de massa parcial e total maior. A energia de ativação apresentou valores médios em torno de  $10 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nos primeiros momentos de perdas de massa, relativamente próximo do observado na Figura 14 ( $7,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), também associado a perda de água, no entanto, perda de massa acima de 12,5% a energia de ativação é variável e atribuído a transformações, fusões e decomposição do sal ocorrendo em faixas de temperaturas similares a da amostra 60%N-NaA com sobreposição de eventos.

Os estudos de termogravimetria da proporção 2:5 e 3:5 sal:zeólita mostraram maior quantidade de sal ocluído. No entanto, a amostra 60%N-NaA (3:5) foi estabelecida para ser usada no cultivo, pois o sal interagiu de forma mais contínua e homogênea com a estrutura zeolítica.

Devido a porosidade regular e dimensões definidas apresentadas pela estrutura da zeólita 4A, a oclusão do nitrato de amônio depende num primeiro momento das dimensões que tanto os íons quanto o diâmetro das janelas dos poros terão, pois deverá haver um livre acesso dos íon no interior dos poros da zeólita (Kithome *et al.*, 1998).

Como as características estruturais desta zeólita favorecem a oclusão de uma maior quantidade de sal, entende-se que a zeólita 4A proporciona resultados próximos dos observados por Park *et al.* sob outros aspectos.

A liberação de amônia com a retenção de  $\text{H}^+$  (ver reação 1) pela estrutura da zeólita tem sido considerado como um fenômeno muito importante, pois evitaria o aumento da acidez do solo. Já a decomposição do nitrato em óxido, acredita-se que ocorra devido a polarização do íon nitrato pelos cátions intrazeolíticos. O poder polarizante dos cátions neste caso é muito importante, já que  $\text{NO}_3^-$  é uma base dura e, portanto, não é facilmente polarizável. Quanto mais polarizante o cátion, mais fácil será a decomposição do nitrato.

A interação entre o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e a zeólita, representada pela Figura 6, ocorre em regiões distintas da estrutura porosa (janelas, grades, canais, cavidades, largura de poro), e de forma lenta (Esposito, *et al.* 2004).

### 3.3. CULTIVO DE MILHO

Os resultados referentes à caracterização do solo são apresentados a seguir.

O solo foi classificado como franco argilo arenoso, de acordo com a classificação textural dos solos (Amaro Filho, *et al.* 2008), com percentuais de 53,56% de areia, 31,23% de argila e 15,21% silte (Rolim *et al.*, 2007).

Para calcular a porosidade total do solo, usando amostra deformada, foi necessário determinar a densidade das partículas ( $\rho_p = 2,79 \text{ g/cm}^3$ ), valor próximo para solos contendo quartzo e feldspato que é de  $2,65 \text{ g/cm}^3$  (solos arenosos:  $1,5\text{-}2,0 \text{ g/cm}^3$ ; solos argilosos:  $1,0\text{-}1,8 \text{ g/cm}^3$ ); e densidade do solo ( $\rho_s = 1,31 \text{ g/cm}^3$ ). A porosidade foi de 53% ( $\alpha = 0,53$ ). Estima-se que deste valor percentual, metade seja de macroporos e a outra metade de microporos, ou seja,  $\alpha_{\text{micro}} = 0,265$  (26,5%) e  $\alpha_{\text{macro}} = 0,265$  (26,5%). A manutenção durante o cultivo do volume de água que perfaz os microporos é considerado uma condição ideal para a planta realizar seu ciclo de vida (capacidade de campo), contando com a presença dos nutrientes essenciais. Já o volume de macroporos está associado ao ar intersticial (Amaro Filho, *et al.* 2008). Desta forma, são necessários 506 mL de água para preenchimento dos microporos de 2,5Kg de solo.

O pH e condutividade em suspensão aquosa foram respectivamente 7,73 e 0,2 mS/cm, em KCl 6,92 e 115,6 mS/cm, e em  $\text{CaCl}_2$  7,15 e 2468,0 mS/cm.

Análise termogravimétrica (TG e DTG) do solo esta representada na Figura 25.

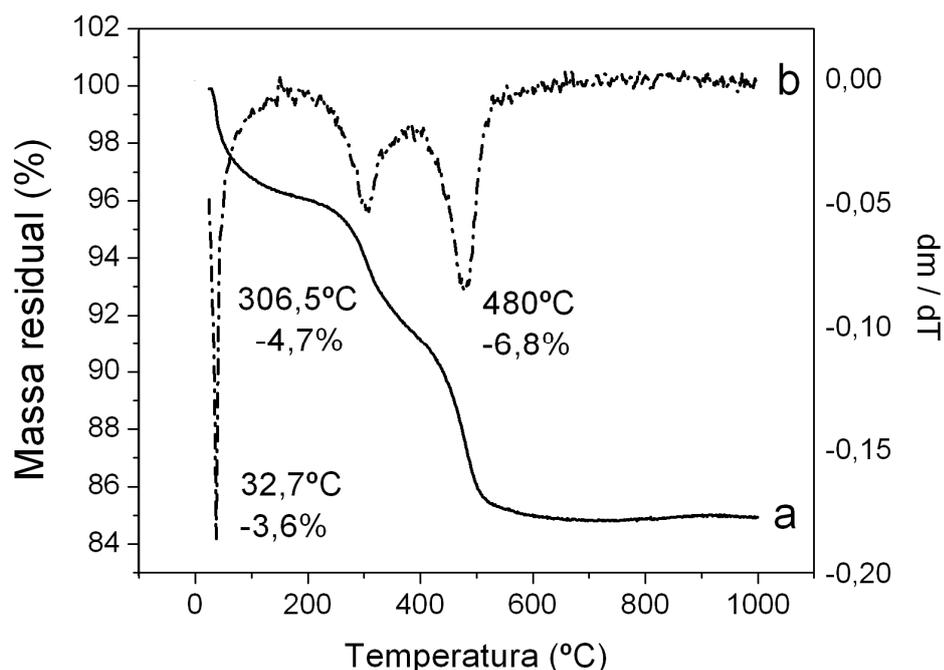


Figura 25. Termogravimetria do solo (a) e Derivada da Termogravimetria do solo (b).

A análise termogravimétrica apresentou três eventos envolvendo perdas de massa, o primeiro em 32,7°C com 3,6% de perda, o segundo em 306,5°C com 4,7% e o terceiro em 480°C com 6,8% (Figura 25). A perda de massa total de 15,1% foi atribuída à perda ao fogo: água adsorvida, substâncias húmicas e hidroxila estrutural.

Os resultados de fluorescência de raios-X do solo apresentaram a seguinte composição em g por dm<sup>3</sup>: 269,7 Si; 258,9 Fe; 92,2 Mg; 274,6 K; 131,1 Al; 156,5 Ti; 116,8 Ca; 0,6 Ni; 2,1 P; 0,9 S; 4,2 Mn.

O difratograma de raios-X do solo pode ser observado na Figura 26.

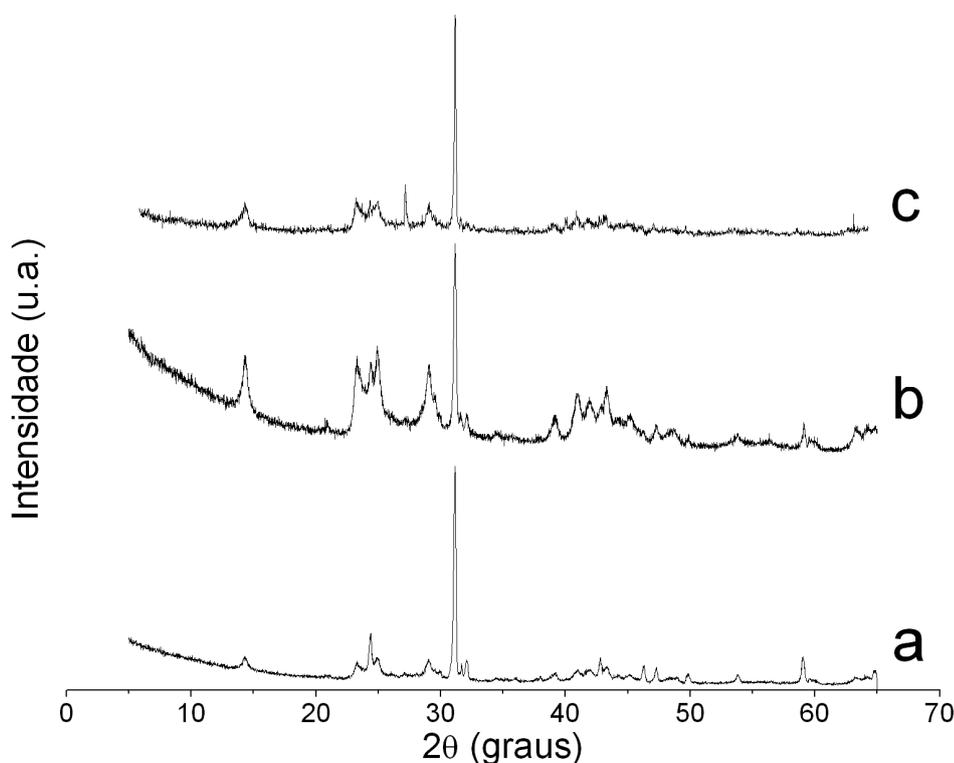


Figura 26. Difratograma de raios-X do solo fração argila (a), fração silte (b) e in nature (c).

Analisando os resultados de fluorescência e de difratograma de raios-X do solo (Figura 26) podemos avaliar a amostra com previa identificação das fases cristalográficas (software X'Pert HighScore) como sendo solo predominantemente caulinita, picos coincidentes com o padrão cristalográficos da literatura (Lounis, *et al.* 2006). Devido o solo ser de origem calcária, e juntamente com o alto teor de ferro observada na fluorescência, pode-se evidenciar a presença de goethita (óxido de ferro, produto da alteração de minerais que contém ferro, que podem estar associados a quartzo e caulinita na natureza) associada à amostra. Tal composição está coerente com a razão Si:Al de 1,97 e com os valores médios de

pH e condutividade obtidos em triplicata, com o solo se apresentando levemente alcalino (Ikeda & Osawa 1981).

A germinação ocorreu do 4° ao 5° dia após o plantio. Todos os tratamentos apresentam em média  $4,7 \pm 0,5$  sementes germinadas.

A seguir são apresentadas imagens (Figura 27), em mesma escala, do resultado final do cultivo para cada fonte de nitrogênio (mesma quantidade) utilizada, tratamentos 2, 4, 6 e 8 (sem nitrogênio), respectivamente.

As características visuais dos tratamentos apresentados na Figura 27 não evidenciaram diferenças significativas em relação à altura e ao diâmetro do colmo, no entanto, os tratamentos na presença de zeólita ocluída com nitrogênio apresentaram folhas apicais mais largas com verde mais intenso, sendo um indicativo de maior teor de nitrogênio em relação ao tratamento com fertilizante comercial ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

As médias da produção de matéria seca para diferentes fertilizantes nitrogenados e quantidade de nitrogênio aplicado no solo, presente na parte aérea e lixiviado de cada tratamento são apresentados na Tabela 5.

Os resultados estatísticos para avaliar a produção de matéria seca apresentaram diferenças entre um ou dois tratamento, no entanto, esses tratamentos se relacionam em igualdade estatística com outros que não diferem entre si no primeiro momento.

No 1° desbaste não foi possível avaliar com precisão as diferenças, pois a quantidade absorvida de nitrogênio nesta fase da cultura ainda é pequena. No entanto, fica claro que a produção de matéria seca do 2° desbaste não sofreu influência da concentração inicial de nitrogênio, pois apesar do IPR ter sido significativamente maior no tratamento com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no 1° desbaste os valores de IPR para o 2° desbaste não variaram de forma significativa.

A produção de matéria seca do 2° desbaste em diferentes concentrações de nitrogênio se mostrou constante, não variando significativamente, no tratamento com Ne-NaA, sendo um indicativo que o mesmo ocorre para o tratamento com N-NaA, já que este também possui nitrogênio ocluído, podendo ser até menos variável, pois não possui excesso (livre) de nitrogênio e a liberação de nitrogênio ocorre de forma mais controlada. Diferentemente ocorre para o tratamento com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , que apresenta variações mais altas entre as produções com desvio padrão maiores. A produção de MS está paralelamente ligada ao acúmulo de N (Favarin & Fancelli 1992; Bobato 2006).

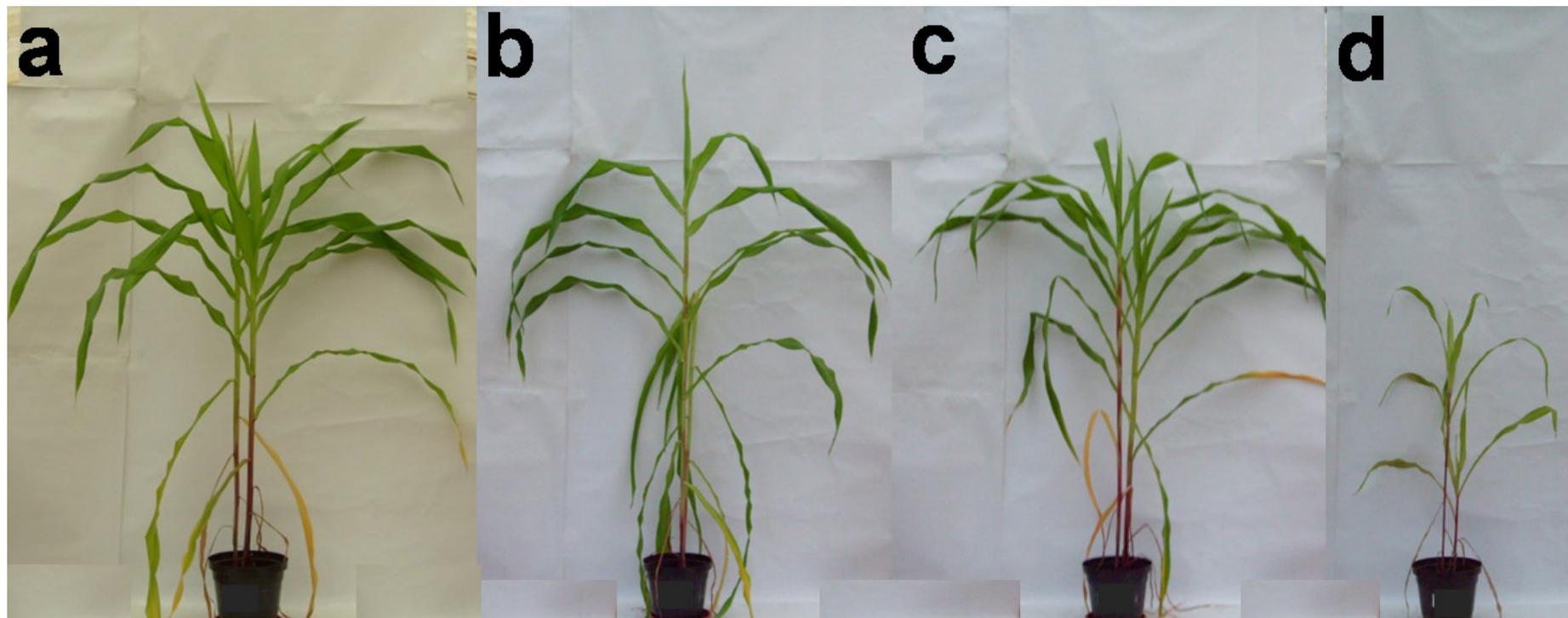


Figura 27. Foto das plantas cultivadas utilizando diferentes tratamentos: cultivo com zeólita ocluída com nitrogênio em excesso (a) e sem excesso (b); cultivo com fertilizante comercial,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (c); e a testemunha, sem nitrogênio (d).

Tabela 5. Médias<sup>1</sup> da produção de matéria seca (MS) para diferentes fertilizantes nitrogenados e quantidade de nitrogênio<sup>2</sup> aplicado no solo, presente na parte aérea e lixiviado de cada tratamento (38 dias de cultivo).

Fertilizante							Testemunha
N-NaA com excedente de N (g) (massa de nitrogênio em mg)		N-NaA sem excedente de N (g) (massa de nitrogênio em mg)		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			
5,57 (700)	4,07 (511)	2,57 (300)	9,57 (511)	2,00 (700)	1,46 (511)	0,92 (300)	0,00
<b>MS ± SD<sup>3</sup> (IPR<sup>4</sup>) do desbaste com 15 dias de cultivo (cinza claro) e com 38 dias (cinza escuro)</b>							
2,53 ± 0,71 (51,09) ac	3,76 ± 0,95 (67,11) bd	2,05 ± 1,29 (39,70) ae	4,53 ± 0,90 (72,67) b	3,25 ± 1,04 (61,90) cd	3,23 ± 1,07 (61,72) cd	2,78 ± 0,58 (55,45) acd	1,24 ± 0,48 e
29,91 ± 3,67 (87,46) ab	29,49 ± 0,70 (87,29) ab	26,25 ± 0,72 (85,72) b	27,52 ± 0,81 (86,38) ab	33,68 ± 1,22 (88,87) a	30,77 ± 2,27 (87,81) ab	24,43 ± 5,64 (84,66) b	3,75 ± 0,79
<b>Tratamentos</b>							
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Nitrogênio total aplicado no solo (mg/Kg)</b>							
280,0	204,6	129,2	204,6	280,0	204,6	129,2	0,0
<b>Nitrogênio total lixiviado (mg/L)</b>							
14,8	3,4	5,6	3,8	19,1	10,4	7,5	3,5
<b>Porcentagem lixiviado (%)</b>							
2,6	1,4	2,8	1,4	3,2	2,7	3,4	-
<b>Nitrogênio total na MS (mg/Kg) x 10<sup>3</sup></b>							
15,6	11,2	9,8	10,6	16,7	10,5	8,9	1,53
<b>% aproveitamento</b>							
66,7	64,3	79,2	56,9	80,5	63,3	67,6	-

<sup>(1)</sup> Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey (P>0,05).<sup>(2)</sup> as quantidades de nitrogênio apresentadas para cada tratamento são abatidos da contribuição de nitrogênio proveniente do solo.<sup>(3)</sup> SD – desvio padrão relativo à análise em quadruplicata.<sup>(4)</sup> IPR – incremento da produção relativa = 100 – [(MS sem N x 100) / MS com N].

Consideram-se dois aspectos para aplicação de uma fonte de nitrogênio eficiente, aproveitamento e perda por lixiviação, já que menos de 50% é utilizado pelas culturas (Bredemeier & Mundstock 2000).

O percentual de aproveitamento foi calculado com base no teor de nitrogênio total na matéria seca, visto que as plantas absorvem predominantemente nitrogênio oriundo do solo.

Os resultados do método estatístico na análise de variância para a eficiência no aproveitamento de nitrogênio empregado indicaram não haver diferença entre os tratamentos (média geral igual a 68,4% de aproveitamento) a 5% de probabilidade, com CV (coeficiente de variância) de 18,63% e DMS (diferença mínima significativa) igual a 29,3%. O teste F apresentou-se significativo para 14,25% de probabilidade. Há uma probabilidade superior a 85,75% de pelo menos um contraste entre médias de tratamento difira de zero. Isto significa que os efeitos de tratamento somente serão estatisticamente diferentes, havendo resposta para tratamentos, a nível de significância maior que 14,25%.

Quanto às perdas por lixiviação, os tratamentos com zeólita ocluída com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  resultaram nas menores perdas de nitrogênio, como pode ser observado nos resultados da Tabela 5, sendo mais um indicativo da validação do método de cultivo para menores concentrações de nitrogênio ocluído na zeólita. Em “condições de vaso”, qualquer elemento permanece mais na solução solo, estando, desse modo, mais disponível às plantas (Beltrão *et al.*, 2002).

Embora os tratamentos não difiram estatisticamente entre si, as menores concentrações de nitrogênio são mais apropriadas para o cultivo, visando não haver desperdício de nitrogênio. Com o mesmo objetivo, o uso de zeólita como suporte para o nitrogênio é mais apropriado devido haver menor perda por lixiviação.

#### **4. CONCLUSÕES**

Temperatura, pressão e tempo de reação são fatores preponderantes na obtenção da zeólita 4A. As proporções molares e as condições diagenéticas pré-estabelecidas resultaram na obtenção da zeólita NaA (classificada como do tipo LTA) com uma única fase cristalográfica, confirmada através do difratograma de raios-X com auxílio do software “High-Score” para identificação de fases e do software DBWS9807 (método Rietveld para refinamento), bem como seu elevado grau de cristalinidade.

O tratamento térmico para preparação da zeólita ocluída conduz decisivamente à mistura na qual a zeólita fica com sua estrutura saturada pelo nitrato de amônio. Este sal interage com os vários poros da zeólita, agregando-se de modo distinto, de forma que esta característica irá estabelecer domínio sobre a propriedade de liberação da estrutura, com o emprego de diferentes quantidades de energia, tornando-a controlável e lenta ao longo do tempo, para uso na agricultura.

As características geoquímicas e físico-química do solo favorecem seu uso como suporte para a zeólita ocluída com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , apresentando predominantemente na sua composição caulinita em meio próximo da neutralidade, porém levemente alcalina com grande concentração de Fe, e atividade iônica correspondente à geoquímica do solo. Desta forma, pode haver controle do sistema, a partir da zeólita como substrato dominante para a liberação lenta e controlada, suprimindo as necessidades nutricionais de nitrogênio de acordo com a planta, sem perdas excessivas de nitrogênio.

A análise estatística mostrou que não há diferença entre os tratamentos a 5% de probabilidade. O tratamento envolvendo zeólita ocluída com nitrogênio no cultivo de milho demonstrou haver melhor aproveitamento de nitrogênio em relação ao índice de produção relativa e pequenas perdas por lixiviação, não havendo necessidade utilizar altos teores de nitrogênio no cultivo.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmed, O. H., Husin, A. e Hanif, A. H. M. *Ammonia volatilization and ammonium accumulation from urea mixed with zeolite and triple superphosphate*. Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science, 2008. **58**: p.182-186.

Akolkar, D., Chaffee, A. e Howe, R. F. *The transformation of kaolim to low-silica X zeolite*. Zeolites, 1997. **19**: p.359-365.

Albers, A. P. F., Melchiades, F. G., Machado, R., Baldo, J. B. e Boschi, A. O. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. Cerâmica, 2002. **48**: p.34-37.

Alkan, M., Hopa, C., Yilmaz, Z. e Guler, H. *The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**: p.176-184.

Alves, B. J. R., Zotarelli, L., Fernandes, F. M., Heckler, J. C., Macedo, R. A. T. d., Boddey, R. M., Jantalia, C. P. e Urquiaga, S. *Fixação biológica de nitrogênio e fertilizantes nitrogenados no balanço de nitrogênio em soja, milho e algodão*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 2006. **41**: p.449-456.

Amaro Filho, J., Assis Júnior, R. N. e Mota, J. C. A., *Física do Solo: Conceitos e Aplicações*. 2008.

Ambrosano, E. J., Trivelin, P. C. O., Cantarella, H., Ambrosano, G. M. B., Schammas, E. A., Guirado, N., Rossi, F., Mendes, P. C. D. e Muraoka, T. *Utilization of nitrogen from green manure and mineral fertilizer by sugarcane*. Scientia Agricola, 2005. **62**: p.534-542.

Anuwattana, R. e Khummongkol, P. *Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**: p.227-232.

Azároff, L. V., *Elements of x-ray crystallography*. 1968.

Bansiwal, A. K., Rayalu, S. S., Labhasetwar, N. K., Juwarkar, A. A. e Devotta, S. *Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**: p.4773-4779.

Barrer, R. M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, 1982.

Bayati, B., Babaluo, A. A. e Karimi, R. *Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**: p.2653-2657.

Bebon, C., Colson, D., Marrot, B., Klein, J. P. e Renzo, F. D. *Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **53**: p.13-20.

Beltrão, N. E. d. M., Fideles Filho, J. e Figueirêdo, I. C. d. M. *Uso adequado de casa-de-vegetação e de telados na experimentação agrícola*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2002. **6**: p.547-552.

Bernardi, A. C. C., V.-Bernardi, M. R., Werneck, C. G., Haim, P. G. e Monte, M. B. M. *Produção, aparência e teores de nitrogênio, fósforo e potássio em alface cultivada em substrato com zeólita*. Horticultura Brasileira, 2005. **23**: p.920-924.

Bernardi, A. C. d. C., Werneck, C. G., Haim, P. G., Botrel, N., Oiano-Neto, J., Monte, M. B. d. M. e Verruma-Bernardi, M. R. *Produção e qualidade de frutos de tomateiro cultivado em substrato com zeólita*. Horticultura Brasileira, 2007. **25**: p.306-311.

Bernardi, A. C. d. C., Werneck, C. G., Haim, P. G., Rezende, N. d. G. d. A. d. M., Paiva, P. R. P. e Monte, M. B. d. M. *Crescimento e nutrição mineral do porta-enxerto limoeiro 'Cravo' cultivado em substrato com zeólita enriquecida com NPK*. Revista Brasileira de Fruticultura, 2008. **30**: p.794-800.

Bobato, A., *Índice nutricional do nitrogênio: uma ferramenta para o diagnóstico do estado nutricional da cultura do milho*. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2006.

Boukadir, D., Bettahar, N. e Derriche, Z. *Etude de la synthese des zeolites 4A et HS a partir de produits naturels: Synthesis of zeolites 4A and HS from natural materials*. Annales de Chimie Science des Materiaux, 2002. **27**: p.1-13.

Breck, D. W., *Zeolites: molecular sieves*. 1974.

Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B. e Thomas, T. L. *Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A*. Journal of American Chemistry Society, 1956. **78**: p.5963-5971.

Bredemeier, C. e Mundstock, C. M. *Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas*. Ciência Rural, 2000. **30**: p.365-372.

Breen, C., Illés, J., Yarwood, J. e Skuse, D. R. *Variable temperature diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic investigation of the effect of ball milling on the water sorbed to kaolin*. Vibrational Spectroscopy, 2007. **43**: p.366-379.

Cajazeira, J. P., *Caracterização e variabilidade espacial de atributos físicos em um argissolo amarelo no estado do Ceará*. Ciências do Solo, 2007.

Carolino, J. T., *Eficiência de três extratores químicos na avaliação do zinco disponível em solos do estado do Ceará*. 1995. **Dissertação:**

Carvalho, A., Pires, J., Veloso, P., Machado, M., de Carvalho, M. B. e Rocha, J. *Nitrate occlusion studies in Y zeolite and in a clay pillared with aluminium oxide*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **58**: p.163-173.

Chandrasekhar, S. e Pramada, P. N. *Investigation on the synthesis of zeolite NaX from kerala kaolin*. Journal of Porous Materials, 1999. **6**: p.283-297.

Chandrasekhar, S. e Pramada, P. N. *Sintering behaviour of ammonium exchanged low silica zeolites synthesised by two different routes*. Ceramics International, 2001. **27**: p.351-361.

Chaves, N. M. d. A., *Levantamento pedológico semidetalhado com fins de determinação das classes de capacidade de uso na área do projeto de assentamento Lages*. Ciências do Solo, 2005.

Choi, C. R., Choi, J., Heo, N. H., Ju, G. H., Kim, G. S., Kim, J. S., Lee, D. H., Lim, U. T., Park, M., Lim, W. T., Huh, N. H. e Joo, G. H., *Method for making zeolite fertilizer using salt occlusion*. 2005.

Corrêa, M. L. S., Wallau, M. e Schuchardt, U. *Zeólitas do Tipo AIPO: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas*. Química Nova, 1996. **19**: p.43-50.

Costa, E., Lucas, A., Uguina, M. A. e Ruiz, J. C. *Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1988. **27**: p.1291-1296.

Covarrubias, C., Garcia, R., Arriagada, R., Yanez, J. e Garland, M. T. *Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **88**: p.220-231.

Cundy, C. S. e Cox, P. A. *The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time*. *Chemical Reviews*, 2003. **103**: p.663-701.

Cundy, C. S. e Cox, P. A. *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **82**: p.1-78.

Curkovic, L., CerjanStefanovic, S. e Filipan, T. *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*. *Water Research*, 1997. **31**: p.1379-1382.

Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S. e Carvalho, W. A. *Aplicação da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção*. *Eclét. Quím.*, 2004. **29**: p.47-56.

Esposito, S., Ferone, C., Pansini, M., Bonaccorsi, L. e Proverbio, E. *A comparative study of the thermal transformations of Ba-exchanged zeolites A, X and LSX*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. **24**: p.2689-2697.

Favarin, J. L. e Fancelli, A. L. *Influência do preparo do solo e da natureza do fertilizante nitrogenado na cultura do milho*. *Scientia Agricola*, 1992. **49**: p.73-86.

Ferchiche, S., Warzywoda, J. e Sacco, J., Albert *Direct synthesis of zeolite Y with large particle size*. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001. **3**: p.773-780.

Freitas, P. S. L., Mantovani, E. C., Sedyama, G. C. e Costa, L. C. *Influência da cobertura de resíduos de culturas nas fases da evaporação direta da água do solo*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2006. **10**: p.104-111.

Fungaro, D. A. e Da Silva, M. G. *Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água*. Quím. Nova, 2002. **25**: p.1081-1085.

Gardolinski, J. E., Martins F., H. P. e Wypych, F. *Comportamento térmico da caulinita hidratada*. Quim. Nova, 2003. **26**: p.30-35.

Girão, J. H. S., Maia, L. G. C. e Da Silva, L. R. D. *Avaliação da capacidade dessecante de duas zeólitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil*. Cerâmica, 2002. **48**: p.231-233.

Gomes, C. S. F., *Argilas: O que são e para que servem*. 1996.

Gomes, C. S. F., *Argilas: Aplicações na Indústria*. 2002.

Gondim, A. C. S., *Síntese e Caracterização da zeólita analcime(ANA), através do método hidrotérmico a partir de um caulim natural*. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, 2000. **Mestre**:

Gramlich, V. e Meier, W. M. *Crystal Structure of Hydrated Naa - Detailed Refinement of a Pseudosymmetric Zeolite Structure*. Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie, 1971. **133**: p.134-&.

Guisnet, M. e Ribeiro, F. R., *Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise*. 2004.

Huang, M., Liu, Z. C., Dong, J. L. e Xu, Q. H. *The discussing of quartz problem in the synthesis of detergent-used zeolite 4A from montmorillonite*. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2000. **16**: p.837-842.

Huang, Y. N. e Jiang, Z. M. *Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A*. Microporous Materials, 1997. **12**: p.341-345.

Ikeda, H. e Osawa, T. *Nitrate-N and Ammonium-N Absorption by Vegetables from Nutrient Solution Containing Ammonium-Nitrate and the Resultant Change of Solution pH*. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science, 1981. **50**: p.225-230.

Jewur, S. S. *Química de zeólitas e catálise*. Quim. Nova, 1985. p.99-105.

Ju, J., Zeng, C., Zhang, L. e Xu, N. *Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor*. Chemical Engineering Journal, 2006. **116**: p.115-121.

Khan, S. A., Mulvaney, R. L. e Hoefl, R. G. *Direct-diffusion methods for inorganic-nitrogen analysis of soil*. Soil Science Society of America Journal, 2000. **64**: p.1083-1089.

Khatamian, M. e Irani, M. *Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Products*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2009. **6**: p.187-194.

Kim, D. S., Chang, J.-S., Hwang, J.-S., Park, S.-E. e Kim, J. M. *Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **68**: p.77-82.

Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M. e Bomke, A. A. *Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite*. Soil Science Society of America Journal, 1998. **62**: p.622-629.

Komarneni, S., Newalkar, B. L., Li, D. S., Gheyi, T., Lopano, C. L., Heaney, P. J. e Post, J. E. *Anionic clays as potential slow-release fertilizers: Nitrate ion exchange*. Journal of Porous Materials, 2003. **10**: p.243-248.

Kovo, A. S., Hernandez, O. e Holmes, S. M. *Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**: p.6207-6212.

Kubota, A., Hoshiba, K. e Bordon, J. *Effect of fertilizer-N application and seed coating with rhizobial inoculants on soybean yield in eastern Paraguay*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2008. **32**: p.1627-1633.

Lang, A. J. e Vyazovkin, S. *Phase and thermal stabilization of ammonium nitrate in the form of PVP-AN glass*. Materials Letters, 2008. **62**: p.1757-1760.

Larsen, S. C. *Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: Synthesis, characterization, and applications*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**: p.18464-18474.

Lexa, D. *The enthalpy of occlusion of the (lithium chloride plus potassium chloride) eutectic salt in zeolite 4A*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1999. **31**: p.811-817.

Lexa, D., Leibowitz, L. e Kropf, J. *On the reactive occlusion of the (uranium trichloride plus lithium chloride plus potassium chloride) eutectic salt in zeolite 4A*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **279**: p.57-64.

Li, H. B., Du, Y. M., Wu, X. J. e Zhan, H. Y. *Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **242**: p.1-8.

Li, Z. *Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **61**: p.181-188.

Lin, D.-C., Xu, X.-W., Zuo, F. e Long, Y.-C. *Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **70**: p.63-70.

Liquorni, M. e Marcus, Y. *Ion Exchange in Molten Salts .I. Ion-Exchange Properties of Sodium Zeolite a in Molten NaNO<sub>3</sub> - Exchange Reactions with Alkali Metal Thallium and Silver Cations*. *Journal of Physical Chemistry*, 1968. **72**: p.2885-&.

Loiola, A. R., *Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas*. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, 2006.

Lounis, Z., Djafri, F. e Bengueddach, A. E. K. *Seeding of activated clays for the synthesis of zeolite 4A*. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 2006. **31**: p.439-447.

Lucas, A., Uguina, M. A., Covián, I. e Rodríguez, L. *Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992. **31**: p.2134-3140.

Luna, F. J. e Schuchardt, U. *Argilas pilarizadas – uma introdução*. *Quím. Nova*, 1999. **22**: p.104-109.

Luna, F. J. e Schuchardt, U. *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. *Quim. Nova*, 2001. **24**: p.885-892.

Macias, A. F., Spinola, A. G., Mendoza, T. M. H., Gonzalez, F. D. e Zelaya, F. P. *Effect of zeolite (clinoptilolite and mordenite) amended andosols on soil chemical environment and growth of oat*. *Interciencia*, 2007. **32**: p.692-696.

Majchrzak-Kuceba, I. e Nowak, W. *Thermal analysis of fly ash-based zeolites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. **77**: p.125-131.

McCusker, L. B., Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Liebau, F. e Engelhardt, G. *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: (IUPAC recommendations 2001)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **58**: p.3-13.

Mohammad, M. J., Karam, N. S. e Al-Lataifeh, N. K. *Response of croton grown in a zeolite-containing substrate to different concentrations of fertilizer solution*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004. **35**: p.2283-2297.

Mohammadi, T. e Pak, A. *Making zeolite A membrane from kaolin by electrophoresis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **56**: p.PII S1387-1811(1302)00444-00444.

Mothé, C. G. e Azevedo, A. D., *Análise Térmica de Materiais*. 2002.

Nassar, E. J., Serra, O. A. e Souza-Aguiar, E. F. *Troca iônica no estado sólido de európio<sup>3+</sup> em zeólita Y: influência do tempo de reação*. Quím. Nova, 1998. **21**: p.121-124.

Obregón, G. R., Elizondo, V. N. e Rodríguez, B. C. *Obtención selectiva de para-xileno sobre una zeólita sintética ZSM-5*. CIENCIA UANL, 2004. **7**: p.169-174.

Oxley, J. C., Smith, J. L., Rogers, E. e Yu, M. *Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers*. Thermochemica Acta, 2002. **384**: p.23-45.

Ozawa, T. Bull Chem. Jpn., 1981. **38**: p.1881.

Pansini, M. *Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection*. Mineralium Deposita, 1996. **31**: p.563-575.

Park, M., Choi, C. L., Kim, J. S., Lee, D. H., Kim, K. S., Heo, N. H. e Choi, J. *Occlusion potential of zeolites for mixed and non-nitrate salts*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. **62**: p.1-7.

Park, M., Kim, J. S., Choi, C. L., Kim, J. E., Heo, N. H., Komarneni, S. e Choi, J. *Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>*. *Journal of Controlled Release*, 2005. **106**: p.44-50.

Park, M. e Komarneni, S. *Occlusion of KNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in natural zeolites*. *Zeolites*, 1997. **18**: p.171-175.

Park, M. e Komarneni, S. *Ammonium nitrate occlusion vs. nitrate ion exchange in natural zeolites*. *Soil Science Society of America Journal*, 1998. **62**: p.1455-1459.

Park, M., Shin, S. C., Choi, C. L., Lee, D. H., Lim, W. T., Komarneni, S., Kim, M. C., Choi, J. e Heo, N. H. *Role of framework on NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> occlusion in zeolite pores*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **50**: p.91-99.

Pelegri, R. d., Mercante, F. M., Otsubo, I. M. N. e Otsubo, A. A. *Resposta da cultura do feijoeiro à adubação nitrogenada e à inoculação com rizóbio*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2009. **33**: p.219-226.

Pérez, C. A. S., Gobbi, D., Marcos, J. L. N. e Ardisson, J. D. *Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de <sup>57</sup>Fe*. *Cerâmica*, 2004. **50**: p.115-121.

Pergher, S. B. C., Oliveira, L. C. A., Smaniotto, A. e Petkowicz, D. I. *Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água*. *Química Nova*, 2005. **28**: p.751-755.

Perin, A., Santos, R. H. S., Urquiaga, S., Guerra, J. G. M. e Cecon, P. R. *Efeito residual da adubação verde no rendimento de brócolo (Brassica oleraceae L. var. Italica) cultivado em sucessão ao milho (Zea mays L.)*. Ciência Rural, 2004. **34**: p.1739-1745.

Querol, X., Umana, J. C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J. e Garcia-Rojo, E. *Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications*. Fuel, 2001. **80**: p.857-865.

Rehakova, M., Cuvanova, S., Dzivak, M., Rimar, J. e Gaval'ova, Z. *Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2004. **8**: p.397-404.

Rietveld, H. M. *Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**: p.151-&.

Rolim, G. d. S., Camargo, M. B. P. d., Lania, D. G. e Moraes, J. F. L. d. *Classificação climática de Köppen e de Thornthwaite e sua aplicabilidade na determinação de zonas agroclimáticas para o estado de São Paulo*. Bragantia, 2007. **66**: p.711-720.

Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Vancina, V. e Hodzic, E. *Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites*. Water Research, 2000. **34**: p.3675-3681.

Rubtsov, Y. I., Kazakov, A. I., Kirpichev, E. P., Lempert, D. B. e Manelis, G. B. *Kinetics and mechanism of thermal decomposition of a mixture of ammonium nitrate and pyroxylin*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2005. **78**: p.870-879.

Ryshchenko, I. M., Kulatskii, N. S., Savenkov, A. S., Protiven, I. N. e Ratushnaya, L. N. *Enhancing the strength of granules and thermal stability of ammonium nitrate*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2008. **81**: p.743-747.

Santos, C. P. F., Melo, D. M. A., Melo, M. A. F. e Sobrinho, E. V. *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução*. Cerâmica, 2002. **48**: p.178-182.

Santos, P. S., *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 1989. **1**:

Santos, R. D. d., Lemos, R. C., Santos, H. G. d., Ker, J. C. e Anjos, L. H. C. d., *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 2005. p.92.

Shang, Y. S. e Meng, C. G. *Phase transformation regularity of synthesizing zeolite with kaolin as raw material*. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2007. **28**: p.816-820.

Shen, B. J., Wang, P., Yi, Z., Zhang, W., Tong, X. F., Liu, Y., Guo, Q. X., Gao, J. S. e Xu, C. M. *Synthesis of Zeolite beta from Kaolin and Its Catalytic Performance For FCC Naphtha Aromatization*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p.60-64.

Shen, L. J. e Wang, X. G. *Thermal stability assessment of anti-explosive ammonium nitrate*. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005. **12**: p.12-15.

Silva, F. C., *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 1999. p.370p.

Silva, L. I. D. d., Carneiro, M. C., Emídio, V. d. S., Henrique Junior, S. d. S. e Monteiro, M. I. C. *Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol*. Química Nova, 2006. **29**: p.46-51.

Silverstein, R., Basslerand, G. C. e Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 1979.

Smrcok, L. *A Comparison of Powder Diffraction Studies of Kaolin Group Minerals*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1995. **210**: p.177-183.

Tan, Q. F., Bao, X. J., Song, T. C., Fan, Y., Shi, G., Shen, B. J., Liu, C. H. e Gao, X. H. *Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-micro-porous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin*. Journal of Catalysis, 2007. **251**: p.69-79.

Thoma, S. G. e Nenoff, T. M. *Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol-gel precursors*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **41**: p.295-305.

Trigueiro, F. E., Monteiro, D. F. J., Zotin, F. M. Z. e Sousa-Aguiar, E. F. *Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. **344**: p.337-341.

Tsai, W. T., Hsien, K. J. e Hsu, H. C. *Preparation and characterization of a novel zeolite using hydrothermal synthesis in a stirred reactor*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **49**: p.261-267.

Vyazovkin, S., Clawson, J. S. e Wight, C. A. *Thermal dissociation kinetics of solid and liquid ammonium nitrate*. Chemistry of Materials, 2001. **13**: p.960-966.

Wang, P., Shen, B. J., Shen, D. D., Peng, T. e Gao, J. S. *Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization*. Catalysis Communications, 2007. **8**: p.1452-1456.

Weitkamp, J. *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics, 2000. **131**: p.175-188.

Wu, Y. J., Ren, X. Q. e Wang, J. *Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **116**: p.386-393.

Yamada, H., Yokoyama, S., Watanabe, Y., Uno, H. e Tamura, K. *Micro-cubic glass from pseudomorphism after thermal treatment of ammonium-exchanged zeolite A*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005.

Yang, G. D., Xing, W., Hu, Q. X., Yan, X. L., Liu, X. M. e Yan, Z. F. *Synthesis of High-Silica NaY Zeolite from Kaolin Based on Taguchi Technology*. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009. **25**: p.616-622.

Young, R. A. *DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers*. J. Appl. Cryst., 1995. **28**: p.366-367.

Zendehdel, M., Kooti, M. e Amini, M. M. *Dispersion and solid state ion exchange of  $VCl_3$ ,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  and  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  onto the surface of NaY zeolite using microwave irradiation*. Journal of Porous Materials, 2005. **12**: p.143-149.

Zhou, H., Li, Y. S., Zhu, G. Q., Liu, J. e Yang, W. S. *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of a&b-oriented zeolite T membranes and their pervaporation properties*. Separation and Purification Technology, 2009. **65**: p.164-172.