



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

JARDEL CAVALCANTE ROLIM

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ALUMINOSSILICATOS NA
ESTABILIZAÇÃO DE MACRONUTRIENTES E NA MITIGAÇÃO DA SALINIDADE
DO SOLO**

FORTALEZA

2017

JARDEL CAVALCANTE ROLIM

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ALUMINOSSILICATOS NA ESTABILIZAÇÃO
DE MACRONUTRIENTES E NA MITIGAÇÃO DOS DANOS DA SALINIZAÇÃO
DURANTE A IRRIGAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R.653a Rolim, Jardel Cavalcante.
Avaliação do desempenho de aluminossilicatos na estabilização de macronutrientes e na mitigação da salinidade do solo / Jardel Cavalcante Rolim. – 2017.
170 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva.
1. caulim. 2. zeólita. 3. dessalinização. 4. girassol. 5. feijão. I. Título.

CDD 540

JARDEL CAVALCANTE ROLIM

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ALUMINOSSILICATOS NA ESTABILIZAÇÃO
DE MACRONUTRIENTES E NA MITIGAÇÃO DOS DANOS DA SALINIZAÇÃO
DURANTE A IRRIGAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva (Orientador)
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC

Prof. Dra. Mirian Cristina Gosmes da Costa
Departamento de Ciências do Solo – UFC

Profa. Dra. Elisane Longhinotti
Departamento de Química Analítica e Físico-Química – UFC

Profa. Dra. Cristiane Pinto Oliveira
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC

Prof. Dr. Marcus Venício da Silva Fernandes
Universidade Federal do Cariri - UFCA

À minha mãe (Margarida Rolim).

AGRADECIMENTOS

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

À minha ESPOSA LARISSA, presente de Deus, e renovação da esperança.

Ao professor Lindomar.

Ao Prof. Claudivan e Prof. Thales, ambos do Departamento de Engenharia Agrícola/CCA/UFC; pela colaboração científica.

À Profa. Diolande do Departamento de Geologia da UFC.

À essência dos parceiros de laboratório, Gleicyane, Natália, Severiano.

Ao amigo SEVERIANO, “missão dada, é missão cumprida”.

Ao departamento de Ciências do Solo e de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

À Policlay Nanotech.

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

À UFC, pela infra-estrutura.

À CAPES e CNPq, 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.

“Por muito tempo em minha vida acreditei que amar significava evitar sentimentos ruins. Não entendia que ferir e ser ferido, ter e provocar raiva, ignorar e ser ignorado faz parte da construção do aprendizado do amor... Não compreendia que se aprende a amar sentindo todos esses sentimentos contraditórios e os superando. Hoje, carrego em meu ser a verdadeira forma de amar, em Cristo Jesus”.

Jardel Rolim (adaptado)

RESUMO

Existe uma nova possibilidade de cultivo, que é o zeopônico, no qual plantas são cultivadas em substrato artificial composto essencialmente pelo mineral zeolítico e que funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes e água para as plantas. Quando as zeólitas são tratadas com sais nitrogenados, estes são introduzidos através dos poros da zeólita, preenchendo toda a cavidade zeolítica. Desta forma, as zeólitas atuam como fertilizantes e condicionadores de solos liberando gradualmente os nutrientes, evitando desperdícios. A importância tecnológica das zeólitas, justificadas pela otimização de sua produção e controle de suas propriedades, foram verificadas no cultivo de girassol, onde uma zeólita do tipo LTA foi introduzida no solo de cultivo como forma de fornecimento de fertilizante (sais nitrogenados ocluídos), e no cultivo de feijão, na mitigação dos danos causados por vários níveis de salinidade devido a presença de sódio na água de irrigação. A retenção de sódio pela zeólita presente no solo de cultivo está associada a sua elevada concentração de cargas negativas, conferindo ao mineral zeolítico um desempenho eletrolítico muito favorável à interação/retenção do sódio. Foram avaliados também as propriedades espectroscópicas e mecanismo de síntese hidrotérmica da zeólita 4A, incluído os estudos termocinéticos dos minerais agregados às matérias-primas utilizadas, caulim vermelho de Campos Sales – CE (CS-CE) tendo o caulim processado de Campina Grande-PB (CG-PB) como referência. As energias de ativação médias dos caulins devido a presença da fração caulinita, apresentaram comportamentos diferentes devido à presença de ferro estrutural (isomórfico) na caulinita de Campos Sales, que resultou numa menor estabilidade térmica. As análises difratométricas das etapas de síntese comprovaram que o processo de cristalização é fortemente dependente da etapa de envelhecimento que antecede à cristalização. Análises espectroscópicas na região do infravermelho médio revelaram a presença de bandas que sugerem que ocorreu uma interação estabilizadora do nitrato de amônio com os diferentes sítios zeolíticos. O cultivo com adubação de nitrogênio a partir de zeólita ocluída mostrou ser viável na redução de perdas de nitrogênio por lixiviação minimizando danos ambientais. No cultivo de feijão com solo arenoso, os teores de sódio no lixiviado ficam constantes nos tratamentos com níveis de salinidade entre 3,6 e 5,0 dS . m⁻¹, indicando saturação da zeólita pelo sódio já no nível de salinidade de 3,0 dS m⁻¹, ou seja, após sucessivas regas houve a saturação possibilidade, como mostraram os resultados, a rápida passagem de água salina pelo substrato arenoso, não permitindo um equilíbrio dinâmico da salinidade. Levando a solução

salina utilizada na rega, percolar todo o vaso, aumentando o teor de sódio no lixiviado. Já no cultivo em solo argiloso, os resultados indicaram que zeólita atua de forma mais significativa em altas concentrações de sódio, como a $5,0 \text{ dS} \cdot \text{m}^{-1}$, e principalmente após os vinte primeiros dias de cultivo. Possivelmente neste período tenha se dado a maior retenção de sódio, possivelmente em decorrência da mudança na porosidade com conseqüente retenção de água pelo solo. Favorecendo desta forma um maior tempo de residência do sódio no solo e conseqüente retenção do mesmo pela zeólita. Portanto a presença de uma fração de argila do solo foi determinante neste processo. Os resultados fitotécnicos mostram que as regas com baixa condutividade produziram mais matéria seca no manejo de adubação com zeólita, e a medida que se eleva o teor de sódio na água de rega, a matéria seca produzida independe da presença da zeólita no solo.

Palavras-chaves: Caulim. Zeólita. Oclusão. Girassol. Feijão. Dessalinização.

ABSTRACT

A new possibility of cultivation called zeoponic system consists of plants which are cultivated in artificial substrate composed mainly by the zeolitic mineral and it works as controlled and renewable delivery system of nutrients and water for the plants. When zeolites are treated with nitrogen salts, these are introduced through the zeolite pores, filling all the cavities. This way, zeolites act as fertilizers and soil amenders, gradually delivering the nutrients and avoiding wastage. The technological importance of zeolites, justified by the optimization of their production and control of their properties, have been evaluated by means of sunflower cultivation, in which LTA type zeolite was added to cultivation soil in order to provide fertilizer (occluded nitrogen salts), and in the cultivation of kidney beans, in the mitigation of damages caused by several salinity levels due to the presence of sodium ions in the irrigation water. The retention of sodium by the zeolite present in the cultivation soil is associated to its high concentration of negative charges, giving a favorable electrolytic performance to the zeolite towards the sodium ions interaction/retention. The spectroscopic properties associated to the zeolite A synthesis mechanism were also assessed, including the thermokinetic studies of the minerals used as raw materials, the red Campos Sales kaolin (Campos Sales-CE, Brazil) and the processed Campina Grande kaolin (Campina Grande-PB, Brazil), the latter treated as pattern. The activation energies of the kaolin samples related to the presence of the clay mineral kaolinite presented different behavior due to structural iron presence (isomorphic) on Campos Sales kaolin, that resulted in lower thermal stability. X-ray diffraction analyses regarding the synthesis stages proved that the crystallization process is strongly dependent on the ageing stage that precedes the crystallization. Infrared spectroscopic analyses revealed the presence of bands that suggest a stabilizing interaction to take place between ammonium nitrate and the different zeolite sites. The cultivation with nitrogen fertilizing by using occluded zeolite showed itself feasible in reducing nitrogen loss by leaching, what contributes to minimize environmental damages. In kidney beans cultivation with sandy soil, the sodium contents remained constant in the treatments with salinity between 3.6 and 5.0 dS m⁻¹, indicating zeolite saturation by sodium even in the 3.0 dS m⁻¹ salinity level, that is, after successive watering there was the possible saturation as showed by the results, the rapid passage of salty water through the sandy substrate, not allowing a salinity dynamic equilibrium, what makes the salty solution used in the watering to go pass through all the vase, increasing the leached sodium content. For the cultivation in the

clay soil, on the other hand, the results indicate that the zeolite acts in a more significant way in higher sodium concentration, as in the 5.0 dS m^{-1} salinity level, and mainly after the first 20 days of cultivation. During this period a higher sodium retention took place, possibly because of the change in the porosity with consequent water retention by the soil, favoring this way a longer residence period of sodium in the soil and consequent retention by the zeolite. This implies that the presence of a clay fraction in the soil was determinant in the process. The fitotechnique results show the watering with low conductivity produced more dry matter in the fertilizing management with zeolite, and as the sodium contents in the watering increase, the dry matter does not depend on the presence of the zeolite.

Keywords: Kaolin. Zeolite. Occlusion. Sunflower. Bean. Desalinization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura lamelar Argila 1:1 (Caulim)	30
Figura 2 – 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')	35
Figura 3 – Processo de formação da zeólita 4A a partir de metacaulim e hidróxido de sódio. (sol-gel).....	37
Figura 4 – Ciclo do nitrogênio.....	40
Figura 5 – Principais utilizações da planta de girassol.....	48
Figura 6 – Morfologia da flor de girassol.....	48
Figura 7 – Fluxograma da seqüência dos procedimentos utilizados (As letras A, B, C, D, e E são os caminhos das sínteses realizadas conforme tópico 2.2 ; os números 1, 2, 3, 4 e 5 são as soluções utilizadas na troca iônica).....	54
Figura 8 – Reator de teflon e estrutura utilizada como suporte para manter as condições de síntese.	57
Figura 9 – Processo de troca iônica com acetato de amônio em escala piloto.	59
Figura 10 – Tubos de digestão em suporte, para serem colocados no bloco digestor (a). Coloração das amostras após digestão realizada com material vegetal do girassol.	60
Figura 11 – Microdestilador de nitrogênio (Kjeldahl).....	61
Figura 12 – Moinho planetário com dois eixos (círculos pontilhados da imagem central: de rotação (menor); e translação (maior)) e etapas de fixação do jarro de aço carbono no sistema de moagem.....	64
Figura 13 – Mecanismos de fratura e energia aplicada com a distribuição dos fragmentos resultantes da quebra.....	65
Figura 14 – Diagrama esquemático do movimento dos corpos moedores em um moinho planetário.	65
Figura 15 – Experimentos zeopônicos realizados em <i>casa</i> de vegetação para cultivo da cultura de milho, onde marrom é a adubação com zeólita, em verde a adubação mineral (mineral) e em branco os controle.	67

Figura 16 – Distribuição dos vasos na casa-de-vegetação: visão geral a esquerda e visão ampliada a direita (aproximadamente 14 dias de cultivo). FORTALEZA, CAMPUS DO PICI, 2011.....	71
Figura 17 – Distribuição dos vasos na casa-de-vegetação: visão geral a esquerda e visão ampliada a direita (aproximadamente 7 dias de cultivo). Fortaleza, Campus do Pici, 2016.....	73
Figure 18 – Difractogramas de caulim com ferro (a), caulinita com ferro (b), caulim sem ferro (c) e caulinita sem ferro (d)	84
Figure 19 – Espectros de infravermelho de caulim com ferro (a), caulinita com ferro (b), caulim com ferro (c) e caulinita com ferro (d).	85
Figura 20 – Análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas da caulinita branca....	86
Figura 21 – Logarítmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra de caulinita branca.....	86
Figura 22 – Análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas da caulinita vermelha.	87
Figura 23 – Logarítmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra de caulinita vermelha.	87
Figura 24 – Energia de Ativação versus massa residual das amostras de caulinita Campos Sales-CE (—■—) e caulinita Campina Grande-PB (—●—).....	88
Figura 25 – Espectro de Mössbauer a 300K das amostras metacaulim do caulim de Campos Sales-CE (a) e caulim de Campina Grande -PB (b).	89
Figura 27 – Difractograma de Raios-X das sínteses realizadas em escala piloto com as amostras NaA-PBnat (a) e NaA-CEnat (b) (os números em cada pico são os <i>hkl</i>).	90
Figura 28 – Difractograma de raios-X da zeólita 4A obtida (pontos preto) e difractograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (linha contínua cinza).	91
Figura 29 – Difractograma de raios-X da zeólita 4A obtida (pontos preto) e difractograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (linha contínua cinza).	91
Figura 30 – Tamanho de partícula calculado para a zeólita sintetizada apartir do caulim de Campina Grande.	92
Figura 31 – Sínteses reutilizando sobrenadantes: 1 vez (a), 2 vez (b), 3 vez (c).....	93

Figura 32 – Difratoograma de Raios-X das etapas da síntese com caulim Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).	95
Figura 33 – Difratoograma de Raios-X das etapas da síntese com caulim Campos Sales-CE natural (NaA-CENat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).	95
Figura 34 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das etapas da síntese com caulim Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).	97
Figura 35 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das etapas da síntese com caulim Campos Sales-CE natural (NaA-CENat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).	97
Figura 36 – Calorimetria Exploratória Diferencial das etapas da síntese com caulim Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).	98
Figura 37 – Calorimetria Exploratória Diferencial das etapas da síntese com caulim Campos Sales-CE natural (NaA-CENat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).	99
Figura 38 – Difratoograma de raios-X das amostras com granulometria de 200mesh: NaA-PBnat (a); NaA-CENat (b); fração caulinita de “b” (c); amostra “a” calcinada (d); amostra “b” calcinada (e); padrão cristalográfico da zeólita 4A (f); produto da síntese da amostra “a”(g), amostra “b” (h) e amostra “c”(i); produto da síntese da amostra “b” sem ferro (j) e amostra “c” sem ferro (l).	101
Figura 39 – Difratoogramas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulim com ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeolite 4A obtida a partir de “b” (d).	102
Figura 40 – Infravermelho: caulim com ferro (a), metacaulim com ferro (b), zeolite 4A obtida a partir de “a” (c).	102
Figura 41 – Difratoogramas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulinita com ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeolite 4A obtida a partir de “b” (d).	103
Figura 42 – Infravermelho: caulinita com ferro (a), metacaulinita com ferro (b), zeolite 4A obtida a partir de “a” (c).	103

Figura 43 – Difratoogramas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulim sem ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeólite 4A obtida a partir de “b” (d).	104
Figura 44 – Infravermelho: caulim sem ferro (a), metacaulim sem ferro (b), zeólite 4A obtida a partir de “a” (c).	104
Figure 45 – Difratoogramas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulinita sem ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeólite 4A obtida a partir de “b” (d).	105
Figura 46 – Infravermelho: caulinita sem ferro (a), metacaulinita sem ferro (b), zeólite 4A obtida a partir de “a”(c).	105
Figura 47 – Relação CTC e Na^+ no sobrenadante da troca iônica com as soluções de acetato de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio e ácido nítrico.....	108
Figura 48 – Degradação térmica dos sítios ácidos de Lewis (qL) da zeólita obtida a partir de NaA-PBnat.....	109
Figura 49 – Degradação térmica dos sítios ácidos de Lewis (qL) da zeólita obtida a partir de NaA-CEnat.	110
Figura 50 – Degradação térmica dos sítios ácidos de Brønsted (qB) da zeólita obtida a partir de NaA-CEnat.....	110
Figura 51 – Soluções Padrão e amostras utilizadas para realizar medida no espectrofotômetro.	112
Figura 52 – Análise espectroscópica de ferro solúvel presente na estrutura zeolítica: espectro de absorção da solução estoque de 10 ppm.	113
Figura 53 – Análise espectroscópica de ferro solúvel presente na estrutura zeolítica: curva de calibração.....	114
Figura 54 – Difratoogramas de raios-X das amostras de nitrato de amônio (a), zeólita 4A obtida do caulim natural de Campos Sales (b) e zeólita 4A ocluída (c).....	115
Figura 55 – Imagens obtidas após as etapas de oclusão: moagem (a e a’) e aquecimento (b e b’)......	116
Figura 56 – Análise termogravimétrica da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (representadas em porcentagem da massa de zeólita usada na oclusão): amostras 20%N-NaA (a), 40%N-NaA (b), 60%N-NaA (c), 80%N-NaA (d), 100%N-NaA (e).....	117

Figura 57 – Derivada termogravimétrica da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (representadas em porcentagem da massa de zeólita usada na oclusão): amostras 20%N-NaA (a), 40%N-NaA (b), 60%N-NaA (c), 80%N-NaA (d), 100%N-NaA (e).....	117
Figura 58 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 20% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).....	121
Figura 59 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 40% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).....	122
Figura 60 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 60% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).....	122
Figura 61 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 80% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).....	123
Figura 62 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 100% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).....	124
Figura 63 – Perda de massa total em função do percentual de NH_4NO_3 na mistura de oclusão.	128
Figura 64 – Perda de massa média e energia média das razões de aquecimento de cada percentual da mistura de oclusão (os números em cada ponto são as energias médias medidas em joules / g, excluído o menor valor e o maior valor de energia em cada percentual da mistura de oclusão).	129
Figura 65 – Infravermelho da zeólita ocluída, submetida a calcinação nas temperaturas de 90 °C (a), 225 °C (b), 350 °C (c) e 600 °C (d).	130
Figura 66 – Infravermelho ampliado na região de 2500 a 500 cm^{-1} (com corte na região de 1500 a 1300 cm^{-1}) da zeólita ocluída, submetida a calcinação nas temperaturas de 90 °C (a), 225 °C (b), 350 °C (c) e 600 °C (d).	131
Figura 67 – Infravermelho ampliado na região de 4000 a 2500 cm^{-1} da zeólita ocluída, submetida a calcinação nas temperaturas de 90 °C (a), 225 °C (b), 350 °C (c) e 600 °C (d).	132

Figura 68 – Degradação das bandas (2391, 1770, 1385 e 825 cm^{-1}) no espectro de infravermelho de nitrato de amônio.....	133
Figura 69 – Imagens durante condução do experimento, estágio (a e a' são o início da fase vegetativa).....	134
Figura 70 – Foto das plantas cultivadas utilizando diferentes tratamentos: cultivo com zeólita ocluída com nitrogênio (a); cultivo com fertilizante comercial, NH_4NO_3 (b); e o controle, sem nitrogênio (c).....	137
Figura 71 – Massa de caule, folhas e capítulo por tratamento.	138
Figura 72 – Altura e diâmetro médio das plantas por tratamento.	138
Figura 73 – Nitrogênio Total no caule, folhas e capítulo por tratamento.....	138
Figura 74 – Massa e unidades de sementes por tratamento.....	139
Figura 75 – Nitrogênio lixiviado durante o cultivo (os valores expressos nas semanas 1, 2, 3 e 5 correspondem ao percentual a mais lixiviado de nitrogênio no cultivo com fertilizante mineral em relação ao cultivo com zeólita ocluída; foi subtraído o nitrogênio lixiviado proveniente do controle).	141
Figura 76 – Regressão do nível de salinidade em relação à massa seca das hastes.	143
Figura 77 – Teores de sódio em resposta aos níveis de salinidade.....	144
Figura 78 – Curvas de Calibração para determinação de Na^+ no lixiviado do cultivo de feijão com solo franco-arenoso.....	145
Figura 79 – Teor de Na^+ no lixiviado na primeira metade (A) e segunda metade (B) do cultivo em função do nível de salinidade aplicado.	146
Figura 80 – Matéria seca das folhas (A) e das hastes (B) de plantas de feijão-de-corda em função dos níveis de salinidade e da presença ou ausência das zeólitas; (*) diferenças nos tratamentos.....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nutriente/Fatores e características que podem ocorrer no cultivo do girassol.	49
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do NH_4NO_3	63
Tabela 3 – Nutrientes, fontes e doses aplicadas no experimento em casa de vegetação.....	69
Tabela 4 – Análises Químicas das argilas: caulim Campos Sales – CE e caulim de Campina Grande-PB.	89
Tabela 5 – Atribuição das bandas (cm^{-1}) observadas no infravermelho para zeólita A em comparação com outros trabalhos.	96
Tabela 6 – Valores de absorvância, absorvidade molar e concentrações dos padrões e das amostras (comprimento do caminho óptico, $b = 1 \text{ cm}$).....	113
Tabela 7 – Proporções de NH_4NO_3 e zeólita NaA (massa fixa 3,0 g) usadas para oclusão (mistura obtida antes de colocar no moinho) e dados termogravimétricos depois da oclusão.	118
Tabela 8 – Perdas de massa, temperaturas e uV das bandas presentes nas amostras ocluídas em diferentes proporções de nitrato de amônio.....	126
Tabela 9 – Áreas das bandas observadas nos espectros de infravermelho obtidos durante degradação térmica de nitrato de amônio ocluído na estrutura zeolítica.....	132
Tabela 10 – Nitrogênio presente nos lixiviados, solo e plantas de girassol; matéria seca, sementes e dimensões das plantas de girassol.	136
Tabela 11 – Anova com os valores de $F_{\text{calculado}}$	142
Tabela 12 – Média das massas das folhas com e sem zeólita.....	143
Tabela 13 – Resumo das análises de variâncias referente aos dados de produção de biomassa (caules - MSCA, folhas - MSFO e parte aérea) e teores de sódio no lixiviado aos 20 (NaLix1) e 40 (NaLix2), nos caules (NaCa) e nas folhas NaFo) de plantas de feijão-de-corda sob tratamentos salinos, na presença ou ausência de zeólitas. ..	146
Tabela 14 – Concentração de sódio (mg kg^{-1}) absorvidos pela parte aérea da planta (caule e folha).....	148

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Comportamento térmico da caulinita (etapa 1)	31
Equação 2 - Comportamento térmico da caulinita (etapa 2)	31
Equação 3 - Comportamento térmico da caulinita (etapa 3)	31
Equação 4 - Comportamento térmico da caulinita (etapa 4)	31
Equação 5 - Fórmula estrutural da zeólita	34
Equação 6 - Oxidação do amoníaco em nitrito por bactérias	41
Equação 7 - Oxidação do nitrito em nitrato por bactérias	41
Equação 8 - Redução do nitrato a nitrito com a ação da enzima nitrato redutase	42
Equação 9 - Redução do nitrito a amônio com a ação da enzima nitrito redutase	42
Equação 10 - Densidade do sólido na temperatura t , em função das massas	66
Equação 11 - Densidade do sólido na temperatura t , em função das massas específicas	66
Equação 12 - Massa específica do sólido	66
Equação 13 - Integração da equação de Osawa.....	75
Equação 14 - Energia de ativação em função da β e $1/T$	76
Equação 15 - Quantidade de energia associada a comprimentos de onda	76
Equação 16 - Quantificação dos sítios de Lewis e Brønsted.....	77
Equação 17 - Equação de Bragg.....	77
Equação 18 - Diferença da intensidade observada e a calculada	78
Equação 19 - Ajustes da largura a meia-altura	79
Equação 20 - Equação de Scherrer	80
Equação 21 - Correção de β (largura do pico a meia altura ou FWHM).....	80
Equação 22 - Processo de medida da intensidade de um determinado analito.....	81
Equação 23 - Reação da zeólita em meio alcalino para produção de hidróxido de amônio ..	106
Equação 24 - Degradação térmica de hidróxido de amônio	106
Equação 25 - Complexação amônia com ácido bórico.....	106
Equação 26 - Titulação do borato de amônio com ácido clorídrico.....	106
Equação 27 - Complexação do sulfato ferroso com <i>orto</i> -fenantrolina.....	120
Equação 28 - Formação de amônia a partir de amônio	120
Equação 29 - Formação de nitrito a partir de nitrato	120
Equação 30 - Formação de nitrito a partir de amônio	120
Equação 31 - Formação de nitrato a partir de nitrito.....	116

Equação 32 - Formação de nitrogênio molecular a partir de nitrato em meio ácido.....	120
Equação 33 - Formação de amônio a partir de nitrato em meio ácido	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

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

DTG – Derivada da Termogravimetria

FAQ – Food and Agriculture Organization

FAU – Símbolo Estrutural da Zeólita Faujazit

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

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

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

MS – Matéria Seca

TG – Termogravimetria

UFC – Universidade Federal do Ceará

USDA – United States Department of Agriculture

SB – Soma de Bases

VB – Saturação por base

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	JUSTIFICATIVA.....	27
3	OBJETIVOS.....	28
3.1	Gerais.....	28
3.2	Específicos	28
4	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	30
4.1	Argilas.....	30
4.2	Zeólitas	32
4.3	Oclusão de NH_4NO_3	37
4.4	Cultivo Zeopônico.....	38
4.5	Importância do nitrogênio para a agricultura.....	39
4.5.1	<i>Ciclo do nitrogênio</i>	39
4.5.2	<i>Assimilação de nitrogênio</i>	41
4.6	Importância de condicionadores para solos afetados por sais	43
4.7	A cultura de girassol.....	46
4.8	A cultura de feijão	52
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	54
5.1	Preparação das argilas cauliníticas.....	55
5.1.1	<i>Sedimentação - Lei de Stokes</i>	55
5.1.2	<i>Extração de Ferro com ácido oxálico</i>	56
5.2	Síntese da zeólita NaA	56
5.3	Trocas Iônicas.....	58
5.4	Determinação da CTC e nitrogênio - Método Microdestilação Kjeldahl	59
5.5	Quantificação dos sítios ácidos.....	61
5.6	Determinação espectroscópica de ferro.....	62
5.7	Oclusão de NH_4NO_3 na zeólita 4A	63
5.8	Determinação da densidade por picnometria	66
5.9	Cultivo de girassol em casa de vegetação	66
5.9.1	<i>Preparo, condução e finalização das condições de cultivo</i>	67
5.9.2	<i>Determinação da matéria seca e de nitrogênio</i>	69
5.9.3	<i>Digestão e quantificação de nitrogênio</i>	70

5.10	Cultivo de feijão de corda em casa de vegetação (substrato arenoso).....	70
5.10.1	<i>Tratamentos e amostragens</i>	70
5.10.2	<i>Análise estatística</i>	72
5.11	Cultivo de feijão de corda em casa de vegetação (substrato franco-arenoso)	72
5.11.1	<i>Tratamentos e amostragens</i>	72
5.11.2	<i>Análise estatística</i>	74
5.12	Técnicas Utilizadas	74
5.12.1	<i>Análise Térmica</i>	74
5.12.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i>	76
5.12.3	<i>Difratometria de Raios-X (Refinamento)</i>	77
5.12.4	<i>Fotometria de Chama</i>	81
5.12.5	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	81
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
6.1	Preparação das argilas cauliniticas	84
6.2	SÍNTESE DA ZEÓLITA LTA	89
6.2.1	<i>Sínteses em escala piloto</i>	89
6.2.2	<i>Avaliação do Mecanismo de Síntese da Zeólita</i>	94
6.2.3	<i>Influencias dos argilominerais e minerais de ferro na síntese a partir de Caulim Campos Sales-CE</i>	99
6.3	Determinação da CTC e quantificação dos sítios ácidos	106
6.4	Determinação espectroscópica de ferro	111
6.5	Oclusão de NH₄NO₃	115
6.6	Derteminação da densidade por picnometria	134
6.7	Cultivo de girassol	134
6.8	Cultivo de feijão de corda em substrato arenoso	142
6.9	Cultivo de feijão de corda em substrato franco-arenoso	145
7	CONCLUSÕES	151
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
	ANEXO A - PERFIL HIDRÁULICO DO SOLO	166
	ANEXO B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA	167
	ANEXO C - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	168

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm sido intensas as pesquisas visando uma melhor elaboração e compreensão dos chamados ambientes de produção, ou seja, caracterização dos atributos químicos e físicos e elaborados com base nos levantamentos de solos (taxonômicos). Dentre os ecossistemas terrestres, o solo constitui um dos principais reservatórios de carbono (C). As práticas de preparo agrícola alteram esse compartimento, acelerando o processo de oxidação da matéria orgânica do solo, o que favorece a emissão de gases do efeito estufa.

Segundo o representante da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) no Brasil, Gustavo Chianca, há estimativas de que 33 % do solo no mundo estão em situação de risco. O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos do mundo, com uma área agricultável de 242 milhões de hectares. Além disso, tem 12 % da reserva mundial de água doce.

Um dos desafios da sociedade brasileira é harmonizar o desenvolvimento socioeconômico com a proteção e o equilíbrio ambiental. O uso e o manejo adequados dos recursos naturais são fundamentais para assegurar a estabilidade ambiental, a melhoria da produtividade e da renda das atividades agropecuárias, com benefícios diretos e indiretos para o produtor rural e a sociedade.

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, extraído de cana-de-açúcar, e o biodiesel (que substitui com eficácia o óleo diesel), produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais. Ambos emitem menos compostos químicos poluidores da atmosfera que os combustíveis fósseis. Cerca de 80 % do biodiesel brasileiro é produzido a partir da soja, enquanto 15 % provêm do sebo, 4 % de óleo de algodão e 1 % de gordura de animal. “O MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) está empenhado em desenvolver novas oleaginosas que possam substituir a soja na produção de biodiesel. Já existem alternativas em desenvolvimento, como a canola, palma, dendê, girassol e mamona”.

Atualmente, o girassol (*Helianthus annuus L.*) corresponde à quarta planta oleaginosa (10 % da produção mundial) mais cultivada no mundo (1ª palma – 35 % da produção mundial; 2ª soja – 27 %; 3ª canola / colza 15 %) e cerca de 90 % da sua produção mundial se destina à extração de óleo bruto, possuindo alto potencial de uso na cadeia agroenergética (produção de energia renovável no Brasil, cerca de 32 % da energia ofertada – líder mundial no setor), pela possibilidade de aproveitamento como matéria-prima para

produção de biodiesel. O cultivo de girassol tem apresentado, nos últimos anos, aumento na área cultivada, e além disso, a planta do girassol, os grãos, os restos da cultura e os subprodutos gerados na extração do óleo podem ser usados na alimentação animal e como uma importante opção para o produtor agrícola em sistemas envolvendo rotação ou sucessão de culturas. É uma cultura de ampla adaptabilidade climática, alta tolerância à seca e alto rendimento de grãos e de óleo.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, de 5,8 bilhões de litros . A Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (Aprobio) defende, ainda, a elevação do percentual de biodiesel no diesel em 1,5 % por ano até 2020, alcançando a participação de 20 % na mistura .

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 esses elementos, eles podem conter produtos que corrigem o índice de acidez do solo, outro fator que influi bastante no crescimento dos vegetais.

Conforme GAZZOLA *et al.* (2012), a nutrição mineral é um importante fator ambiental, sendo o nitrogênio o macronutriente exigido em maior quantidade pelas culturas agrícolas cuja principal fonte é o nitrato. A absorção de nitrato é reduzida sob condições de salinidade, e essa redução altera a assimilação de nitrogênio necessário à síntese protéica (NOBRE *et al.*, 2011).

Quando as zeólitas (aluminossilicato cristalino microporoso) são tratadas com sais de nitrogênio, estes no estado sólido ou fundido, podem ser introduzidos nos poros da zeólita. Desta forma, as zeólitas atuam como fertilizantes e condicionadores de solos liberando de forma controlada os nutrientes, evitando desperdícios (PARK *et al.*, 2005; BERNADI *et al.*, 2007; BERNADI *et al.*, 2008).

O Brasil produz em média 3 milhões de toneladas de feijão por ano, segundo a Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) e é um dos alimentos básicos do país. O melhoramento genético do feijão-de-corda no Sistema Nacional de Pesquisa Agropecuária (SNPA) tem sido feito considerando os interesses de agricultores familiares e empresariais e com o foco voltado para o complexo produtor, comerciante, agroindustrial, distribuidor e consumidor e exportador. Apesar da grande importância que o feijão-de-corda apresenta

para a nossa região, o rendimento desta cultura ainda é baixo, podendo-se atribuir este fato ao uso de áreas impróprias.

A água é o fator limitante para o desenvolvimento agrícola, sendo que sua falta ou excesso afetam fundamentalmente o desenvolvimento, a sanidade e a produção das plantas. O adequado manejo das irrigações tem por objetivo maximizar a produção agrícola racionalizando o uso de mão-de-obra, energia e água, evitando a ocorrência de problemas fitossanitários relacionados às aplicações excessivas ou deficientes de água e o desperdício de fertilizantes.

A irrigação é uma prática agrícola que visa principalmente atender as necessidades hídricas das culturas no momento adequado, sendo uma das tecnologias aplicadas na agricultura que mais tem contribuído para o aumento na produção de alimentos. No entanto, esta prática deve ser usada de forma racional, uma vez que as condições de clima do Nordeste (altas temperaturas, baixa pluviosidade e os elevados teores de sais nas águas de irrigação), vêm causando problemas de salinização nos solos. A crescente necessidade de se aumentar a produção de alimentos, tem aumentado significativamente a expansão das áreas cultivadas, porém essa busca não leva em conta apenas a expansão das áreas agrícolas, mas também, do uso de águas consideradas de qualidade inferior, bem como a reutilização de água de drenagem com elevados teores de sais e a utilização de espécies capazes de apresentar elevada rentabilidade quando irrigadas com esses tipos de água (RHOADES *et al.*, 2000; VITAL *et al.*, 2005; FERREIRA *et al.*, 2006).

O trabalho foi dedicado ao efeito do nitrogênio no cultivo do girassol, para que possam ser observadas diferenças significativas entre os tratamentos de adubação nitrogenada (nitrogênio ocluído e com fertilizante mineral). Uma atenção especial também foi dada à oclusão, fixando a razão mássica da mistura (zeólita/nitrogênio) e número de esferas de moagem. Além disso, houve uma preocupação com as características do solo, pois se intensificou os efeitos de lixiviação utilizando um solo franco-arenoso no cultivo de girassol e arenoso e franco-arenoso no cultivo de feijão.

2. JUSTIFICATIVA

As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais em diversas aplicações, pois não apresentam composição química variada, são mais estáveis termicamente e permitem otimização durante a produção industrial. Desta forma, utilizou-se uma zeólita sintética ocluída com nitrogênio para cultivo do girassol, a qual possui elevado grau de pureza, possibilitando melhor controle de suas propriedades.

A cultura de girassol possui excelentes perspectivas de expansão no Brasil, pois sua demanda tem aumentado em decorrência das suas múltiplas funções, podendo ser utilizada para a produção de grãos, óleo, biocombustível, ração, silagem, adubação verde, planta de cobertura, ornamental e medicinal, bem como opção de cultivo de segunda safra (“safrinha”) (UNGARO 2006; OLIVEIRA et al., 2012). Além disso, parte do sucesso da cultura do girassol, no Brasil, está associada à escolha adequada de cultivares com adaptação a diferentes ambientes, justificando, assim, estudos do seu cultivo. Diante disso, torna-se necessária a avaliação da adubação em cultura de girassol, no intuito de conhecer a capacidade produtiva e melhorar o manejo da adubação, avaliando o estado nutricional, caracteres agrônômicos e produtividade sob irrigação (AQUINO et al. 2013).

O manejo adequado dos solos é essencial para uma agricultura irrigada eficiente e sustentável, o que envolve as aplicações das teorias e conhecimentos existentes da física e química do solo, como também das relações irrigação-salinidade, adubação-salinidade e produção-salinidade. De forma específica, o fornecimento de nutrientes em doses adequadas e balanceadas, no período de maior exigência das plantas é necessário para estimular o máximo crescimento, além de reduzir as perdas por lixiviação e conseqüentemente, os prejuízos causados durante o manejo. Como alternativa, para trocas iônicas as zeólitas podem atuar no fornecimento de nutrientes e diminuir o nível de salinidade dos solos.

3. OBJETIVOS

3.1. Gerais

Este trabalho avaliou a produção de matéria seca da parte aérea da cultura de girassol, em função da adubação nitrogenada, bem como as quantidades de nitrogênio absorvidos, retidos e perdido por lixiviação, já que tanto a escassez como o excesso de nutrientes podem ser prejudiciais.

Verificou-se também o desempenho da zeólita 4A na forma ácida na retenção de sódio em plantas de feijoeiro irrigadas com água em diferentes níveis de salinidade, evitando que fosse alcançado o limite de toxicidade às plantas de feijão-de-corda. A hipótese central dessa parte é que a força de retenção do sódio pela zeólita reduz a absorção desse elemento pelas plantas.

3.2. Específicos

Avaliar a estabilidade termocinética da água estrutural nas caulinitas (obtidas do caulim de Campina Grande-PB e Campos Sales-CE), quando parte destas encontram-se coordenadas com ferro. Determinar a E_a para o processo de desidroxilação, verificando se ocorre interferência nas medidas pela presença de $FeO(OH)$ agregada e do ferro substitucional na caulinita vermelha.

É frequente na geoquímica dos filossilicatos cauliníticos a menção da contribuição de minerais neoformados contendo ferro na transferência dessa espécie para os minerais de argila em formação, como as ilitas e caulinitas, por exemplo. Uma vez formados, esses minerais trazem em suas estruturas o ferro que pode substituir eficientemente sítios octaédricos e, em menor proporção, sítios tetraédricos (ilitas). Como este processo isomórfico é constante na formação dos minerais, avalia-se que importantes propriedades físico-químicas dos mesmos sofrem alterações que poderiam ser transferidas para outras estruturas minerais (zeólitas). Desta forma, pretende-se também avaliar a influência dos minerais agregados presentes na argila coletada em Campos Sales na síntese de zeólita 4A (ou NaA), verificando quais maneiras de purificar essa argila para aumentar o rendimento e cristalização do produto utilizando o mesmo processo de síntese. Avaliou-se a presença desses materiais confere

diferentes propriedades às zeólitas obtidas, propriedades essas que podem ter interessantes aplicações agronômicas.

Avaliou-se o mecanismo de síntese hidrotérmica no processo de cristalização de zeólitas da classe LTA, especificamente a zeólita 4A, a partir de rochas argilosas e areno-argilosas oriundas de Campina Grande-PB e Campos Sales-CE, respectivamente, utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia FT-IR e calorimetria exploratória diferencial. Paralelamente, verificou-se o efeito da utilização do mesmo sobrenadante de uma síntese nas sínteses posteriores.

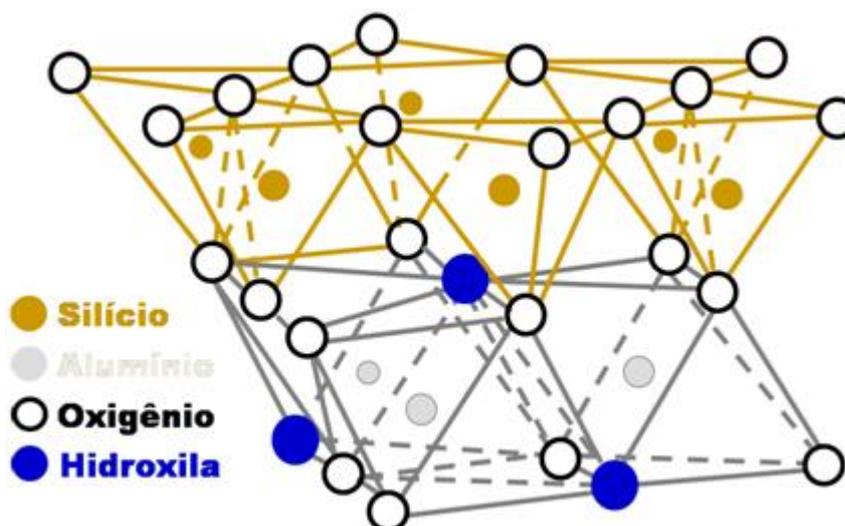
Foram realizados estudos espectroscópicos e termogravimétricos (cinética) da interação de nitrato de amônio em diferentes proporções com a rede cristalina da zeólita.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1. Argilas

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. O alinhamento infinito no plano x/z dos elementos tetraédricos ou octaédricos recebe o nome de folha. A junção de folhas, estabelecida por átomos de oxigênios, forma a camada que se liga através de ligações de hidrogênio entre átomos O^{-2} e grupos hidroxilas de planos atômicos justapostos (Figura 1) (GOMES, 2002).

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



Os caulins constituem um dos principais grupos de argilas e têm sido utilizados para fins industriais e científicos, incluindo a obtenção de peneiras moleculares (GOMES, 2002; LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Os caulins são rochas derivadas de alterações de minerais, formados por silicatos hidratados de alumínio, de coloração branca e funde a 1.800°C, constituídos essencialmente pelo filossilicato caulinita (pertencente ao subgrupo dos argilominerais), podendo apresentar ainda quartzo, mica muscovita, feldspatos, minerais de

ferro e titânio em sua constituição. Em geral, os caulins são minerais de origem residual, que derivam de rochas feldspáticas (ocorrência típica do Norte Brasileiro) (SANTOS *et al.*, 2010).

A caulinita é um dos mais importantes desses minerais em aplicações industriais diversas, apresenta composição química teórica com 39,5 % de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O . Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular (1:1) de folhas de tetraedros de SiO_4 intercaladas com folhas de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligadas entre si através de um oxigênio comum, resultando em uma estrutura fortemente polar. A forma do cristal de caulinita perfeitamente ordenado é pseudo-hexagonal. A Figura 1 ilustra desde as estruturas simples, tanto a tetraédrica quanto octaédrica, até a representação esquemática de caulinita (LUZ e CHAVES, 2000).

Em virtude da presença de caulinita, os caulins apresentam componentes de grão muito fino ($<2\mu\text{m}$), em comparação com as argilas sedimentares (onde o material encontra-se em seu estado mais puro) que possuem tamanhos de partículas significativamente menores. São facilmente dispersáveis em água, entre os quais se destacam os componentes, por serem fundamentais, os chamados minerais argilosos, os quais são essencialmente filossilicatos compostos basicamente por sílica, alumina e água.

É também uma importante matéria prima na indústria para produção de cerâmica, plástico, borracha, papel, dentre outros. Seu comportamento térmico é influenciado pelos minerais que possam estar agregados, pela sua complexidade de suas misturas e pela presença de ferro, podendo este último influenciar também na reorganização estrutural do argilomineral (CASTELEIN *et al.*, 2002). A descrição do comportamento térmico da caulinita é geralmente realizada em quatro etapas (CASTELEIN *et al.*, 2001; FRANCO *et al.*, 2004; PTACEK *et al.*, 2011):



O estudo térmico mostra uma considerável complexidade da caulinita, levando em conta a composição não estequiométrica, composição de fases originárias (PTACEK *et al.*, 2011), processo de predesidroxilação (SHVARZMAN *et al.*, 2003), perda gradual de grupos hidroxilas residuais (BALEK e MURAT, 2003), formação do processo de multização (CHAKRABORTY, 2003) e influencia também no grau de desordem da estrutura da caulinita

(HEIDE e FÖLDVARI, 2006). Esta desordem é medida por difração de raios-X, que tem sido frequentemente correlacionada com a quantidade de ferro presente na caulinita. O ferro é regularmente a maior impureza em estruturas de silicatos, está associado na forma de óxidos ou hidróxidos, podendo ocorrer também por substituição isomórfica.

É freqüente na geoquímica dos filosilicatos cauliniticos a menção da contribuição de minerais neoformados contendo ferro na transferência dessa espécie para os minerais de argila em formação, como as ilitas e caulinitas, por exemplo. Uma vez formados esses minerais trazem em suas estruturas o ferro, que pode substituir eficientemente sítios octaédricos, e em menor proporção, sítios tetraédricos (ilitas). Como este processo isomórfico é constante na formação dos minerais, avalia-se que importantes propriedades físico-químicas dos mesmos sofrem alterações que poderiam ser transferidas para outras estruturas minerais (zeólitas).

Em relação à produção do caulim, a qual no ano de 2014 foi de aproximadamente 37 milhões de toneladas, Uzbequistão, Estados Unidos, Alemanha, República Tcheca e Brasil, são responsáveis por 61,9 % do total produzido (em 2006 foi 61,8 %, mudando apenas alguns produtores), todos mantendo produções anuais acima de 2 milhões de toneladas; em âmbito nacional, as maiores mineradoras de caulim do Brasil situam-se na Região Norte do país, com estado do Pará possuindo as duas maiores mineradoras de caulim do Brasil, localizadas no município de Ipixuna, representando cerca de 71 % do total da produção interna do caulim brasileiro em 2013, com 1.516.163 de toneladas produzidas, e o Estado do Amapá possui a 3ª maior produção caulim com aproximadamente 278.468 toneladas produzidas (SUMÁRIO MINERAL 2014).

Sabendo-se que o país não possui depósitos significativos de zeolita natural de valor comercial, faz-se necessário a obtenção de peneiras moleculares sintéticas e um empenho no sentido da utilização de matéria prima natural, o qual é importante para o desenvolvimento do país nesta área. Acrescido a isto, está o fato do Brasil possuir extensas reservas minerais de caulim.

4.2. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais (rígidas e estáveis a altas temperaturas, oxidação/redução e radiação) que apresentam um papel

importante em várias áreas tecnológicas, principalmente processos industriais de refino, petroquímica e química fina.

Atualmente, a zeólita ao redor do mundo é explorada por 36 países, com produção entre 2,5 a 3 milhões de toneladas por ano, sendo China, Coreia, Japão, EUA e Cuba os principais produtores. No Brasil, a Indústria Celta Brasil, empresa de comercialização de produtos tecnológicos e ecológicos, é a maior produtora, desenvolvendo-se nos mais diversos segmentos de mercado de potencial utilização.

As razões de seu êxito nas inúmeras aplicações são sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanhos de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas (PERGHER *et al.*, 2005; FUNGARO e IZIDORO 2006; GARAU *et al.*, 2007; BERNARDI *et al.*, 2008; RÍOS *et al.*, 2008; LUVISON *et al.*, 2009; FUNGARO *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2010; SHANG *et al.*, 2010; PILLAI *et al.*, 2012; GALADIMA e MURAZA, 2015; VOLLI e PURKAIT, 2015; SUN *et al.*, 2015) sejam materiais interessantes para serem utilizados também como/na:

- A) trocadores iônicos em detergentes;
- B) peneiras moleculares no controle da seletividade da reação;
- C) adsorventes para purificação de gases;
- D) catalisadores no refino de petróleo;
- E) abrandadores de água salobras;
- F) meio filtrante para retirada de matéria orgânica, amônia e metais pesados da água.
- G) petroquímica;
- H) desengraxante;
- I) hidroisomerização;
- J) síntese de produtos orgânicos;
- K) tratamento de efluentes industriais;
- L) tratamento de rejeito nuclear;
- M) tratamento de esgoto urbano;
- N) tratamento de resíduo radioativo;
- O) captura de SO_x , NO_x , CO_2 ;
- P) nutrição animal;
- Q) drenagem ácida de minerações e solos contaminados;
- R) agricultura quando enriquecida com nutrientes.

A fórmula estrutural da zeólita pode ser expressa pela cela unitária cristalográfica:



, em que n é a valência do cátion M , $x+y$ o número de tetraedros (TO_4) por malha elementar e y/x a razão Si:Al, que pode variar entre 1 e 5 dependendo da estrutura. A fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $Na_{96}Al_{96}Si_{196}O_{384} \cdot 27 H_2O$. A zeólita A é sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,60 Å (PILLAI *et al.*, 2012; NAKAMURA *et al.*, 2014; AYELE *et al.*, 2015).

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). Zeólitas possuem poros de tamanho uniforme, determinados unicamente pela estrutura unitária do cristal (HAICHAO LI *et al.*, 2015).

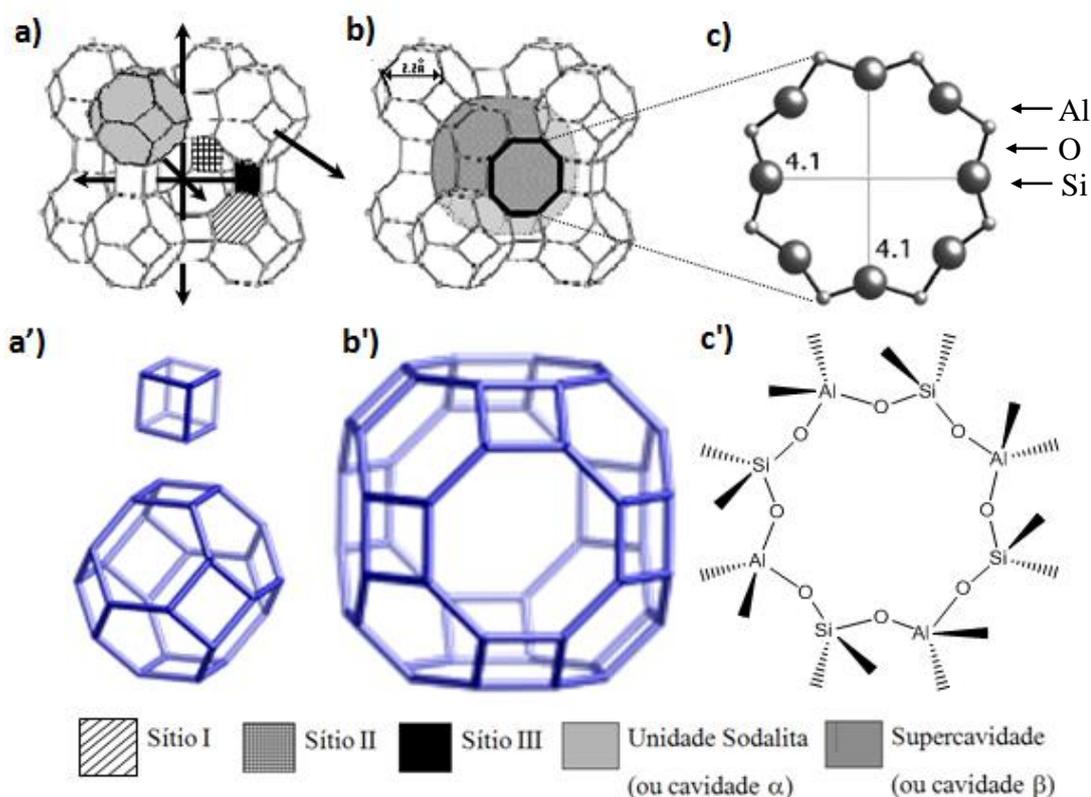
Estruturalmente, as zeólitas A são polímeros cristalinos baseados num arranjo de tetraedros TO_4 (SiO_4^{-4} ou AlO_4^{-5}) ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio (pertencendo aos dois tetraedros), para formar subunidades poliedrais (um cubo simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e, um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, mais conhecido como *cavidade β* ou cavidade sodalita) cujos anéis, ao se unirem, compõem sistema de canais (extenso em uma dimensão), cavidades (regulares e uniformes) e poros (*janelas*: anéis que definem as faces de um poro poliedral, *grades*: poro poliedral em que as janelas são muito estreitas, *largura de poro*: largura efetiva de um canal - descreve a acessibilidade de um sistema poroso a espécies hospedeiras).

A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “*supercavidade α* ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å; e finalmente, com combinação destas supercavidades α entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita A, formando enormes redes constituídas por blocos idênticos (BRECK, 1974; MCCUSKER *et al.*, 2003).

Nos canais há moléculas de água em movimento. Como o alumínio é trivalente, há um desbalanceamento de carga, conferindo à estrutura uma carga negativa que é balanceada por cátions nos canais. Esses cátions que tornam a estrutura das zeólitas eletricamente neutras, e ocupada majoritariamente por um deles, podem ser elementos do grupo 1 ou 2 da tabela periódica, principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio. A estrutura das zeólitas permite a troca de cátions que é determinada, principalmente, pelo diâmetro dos poros. Os íons Na^+ , que estão nas faces hexagonais das cavidades α , podem ser intercambiados, este fenômeno pode alterar (aumentar / diminuir) o diâmetro do poro, devido ao raio do íon presente na cavidade.

Zeólitas possuem poros de tamanho uniforme, determinados unicamente pela estrutura unitária do cristal (Figura 2).

Figura 2 – 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')



A classificação de BRECK (1974) é definida em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (SBU's). As SBU's correspondem a estruturas geradas pelas

ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais; são classificadas em 7 grupos:

- Grupo 1 (S_{4R} - anel simples de 4 tetraedros): analcima, harmotome, phillipsita, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita, (P).
- Grupo 2 (S_{6R} - anel simples de 6 tetraedros): erionita, offretita, levyna, sodalita hidratada.
- Grupo 3 (D_{4R} – anel duplo de 4 tetraedros): A, N-A, ZK-4.
- Grupo 4 (D_{6R} - anel duplo de 6 tetraedros): faujasita, cabazita, gmelinita, (X, Y, ZK-5, L).
- Grupo 5 (T_{5O₁₀}): natrolita, escolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita, edingtonita.
- Grupo 6 (T_{8O₁₆}): mordenita, dachiardita, ferrierita, epistilbita, bikitaita.
- Grupo 7 (T_{10O₂₀}): heulandita, clinoptilolita, estilbita, brewsterita.

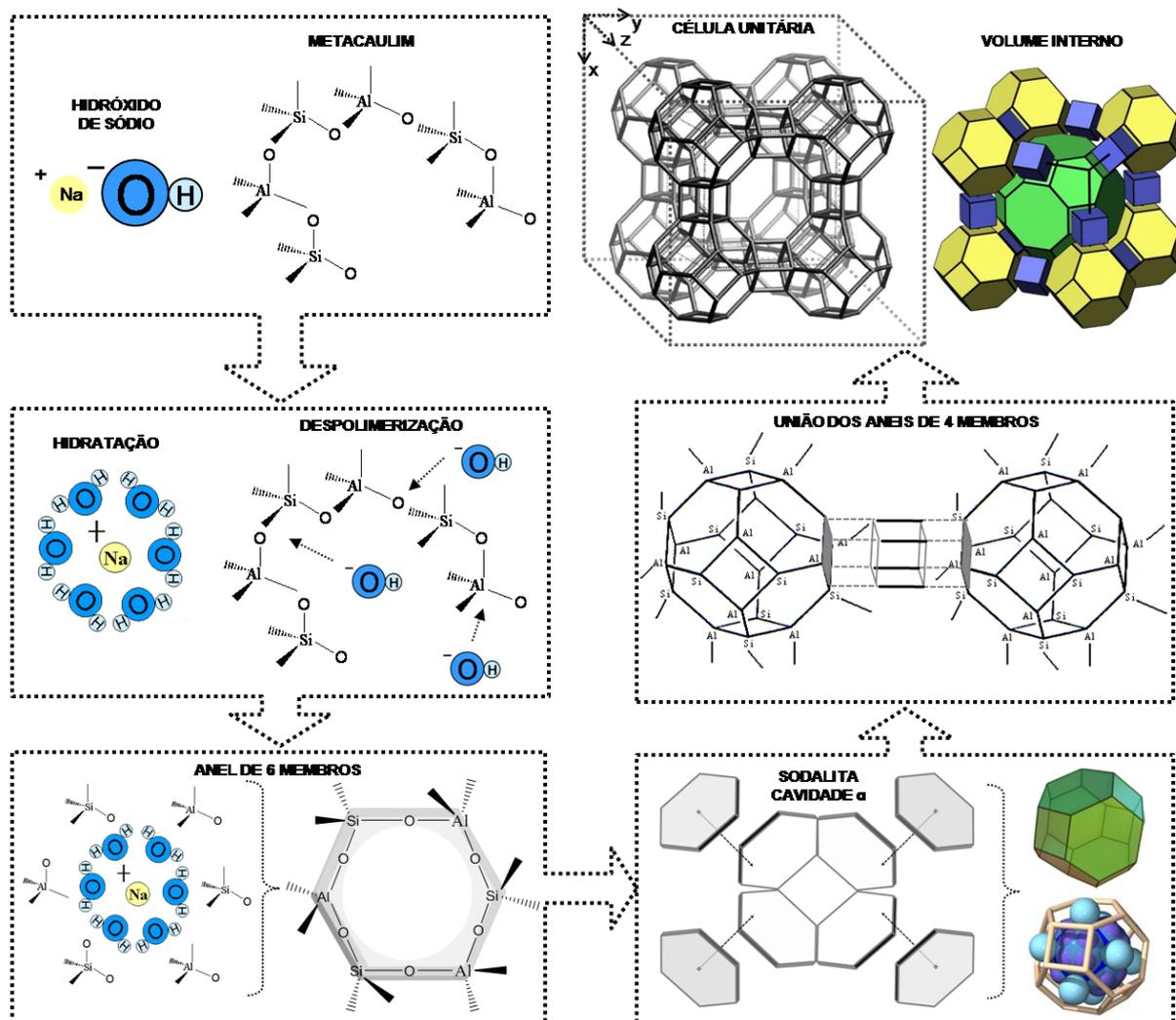
Há ainda a classificação que se baseia na configuração geométrica da estrutura cristalina da zeólita, identificada por um código de três letras, por exemplo: CHA (cabazita, willhendersonita), ERI (erionita), FAU (faujasita), HEU (clinoptilolita, heulandita), MOR (mordenita) etc (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION – IZA 2016).

Apesar de úteis, a enorme quantidade de classificações, em grande parte derivadas, pode causar confusão para muitos pesquisadores. Por isso o critério na escolha de uma deve ser definido pela natureza do trabalho (cristalográfico, mineralógico, etc.)

A síntese tradicional de zeólitas utiliza hidrogéis (grupo de materiais poliméricos) como matéria-prima (Alfaro *et al.*, 2013). Novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias-primas mais econômicas vêm sendo objeto de vários estudos. Matérias-primas naturais, tais como caulim e outros argilominerais vêm sendo empregadas na síntese de zeólitas (MIGNONI *et al.*, 2007; JHA *et al.*, 2008; CAO VILLA *et al.*, 2009; FUNGARO *et al.*, 2010; PROKOF'EV *et al.*, 2012; AYELE *et al.*, 2015; FUXIANG LI *et al.*, 2015; DUAN *et al.*, 2015; BIAN *et al.*, 2015). 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 (GUINET e RIBEIRO 2004).

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 3). Neste método de síntese, a estrutura do gel é despolimerizada com o “ataque” dos íons 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.

Figura 3 – Processo de formação da zeólita 4A a partir de metacaulim e hidróxido de sódio (sol-gel).



4.3. Oclusão de NH_4NO_3

Devido a estrutura das zeólitas apresentar canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares (4\AA no caso da zeólita NaA), nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais, sua estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas (Figura 2). Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico do diâmetro dos poros, que varia de uma zeólita a outra (LARSEN 2007; RIGO *et al.*, 2009).

Desta forma, as zeólitas conferem grande interesse para uso na agricultura, podendo atuar na melhoria da eficiência do uso de nutrientes quanto à sua disponibilidade, na melhora do aproveitamento do nitrogênio (NH_4^+ e NO_3^-) e redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis (MACIAS *et al.*, 2007; BERNARDI *et al.*, 2007), especialmente 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).

Existem três propriedades importantes que determinam a aplicação de zeólitas na agricultura: cinética de troca (tempo de troca catiônica – maior tempo/temperatura para troca de cátions que se encontram em pequenas cavidades), capacidade de troca iônica/CTC (número de miliequivalentes de um dado cátion – menor razão Si:Al, maior CTC) e seletividade do cátion (preferência da zeólita por um determinado cátion em detrimento a outros – quanto menor, mais seletivo) (RIBEIRO *et al.*, 2010).

A interação entre NH_4NO_3 e a zeólita acontece com os diferentes sítios, onde o sal penetra na estrutura porosa com nitrato emparelhado com o íon (PARK *et al.*, 2001; PARK e KOMARNENI 1998)

A literatura relata além do nitrato de amônio, diversos outros sais com possibilidade de oclusão em estruturas zeolíticas (LIQUORNI e MARCUS 1968; PARK e KOMARNENI 1997; LEXA 1999; LEXA *et al.*, 2000; TRIGUEIRO *et al.*, 2002; PARK, *et al.* 2003; CHOI *et al.*, 2005; ZENDEHDEL *et al.*, 2005) e argilas (CARVALHO, *et al.* 2003; KOMARNENI *et al.*, 2003).

4.4. Cultivo Zeopônico

As plantas não encontram disponíveis no solo facilmente o nitrogênio, o potássio, o fósforo e outros elementos necessários ao seu crescimento. 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).

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.

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.

Existe uma nova possibilidade de cultivo, que é o zeopônico, no qual plantas são cultivadas em substrato natural/artificial composto pelo mineral zeólita (BERNARDI *et al.*, 2008), e que funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes para as plantas (PARK *et al.*, 2005; BANSIWAL *et al.*, 2006; BERNARDI *et al.*, 2010).

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 nitrogênio (NH_4^+ e NO_3^-) e redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis (MACIAS, *et al.*, 2007), especialmente 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).

4.5. Importância do nitrogênio para a agricultura

4.5.1. Ciclo do nitrogênio

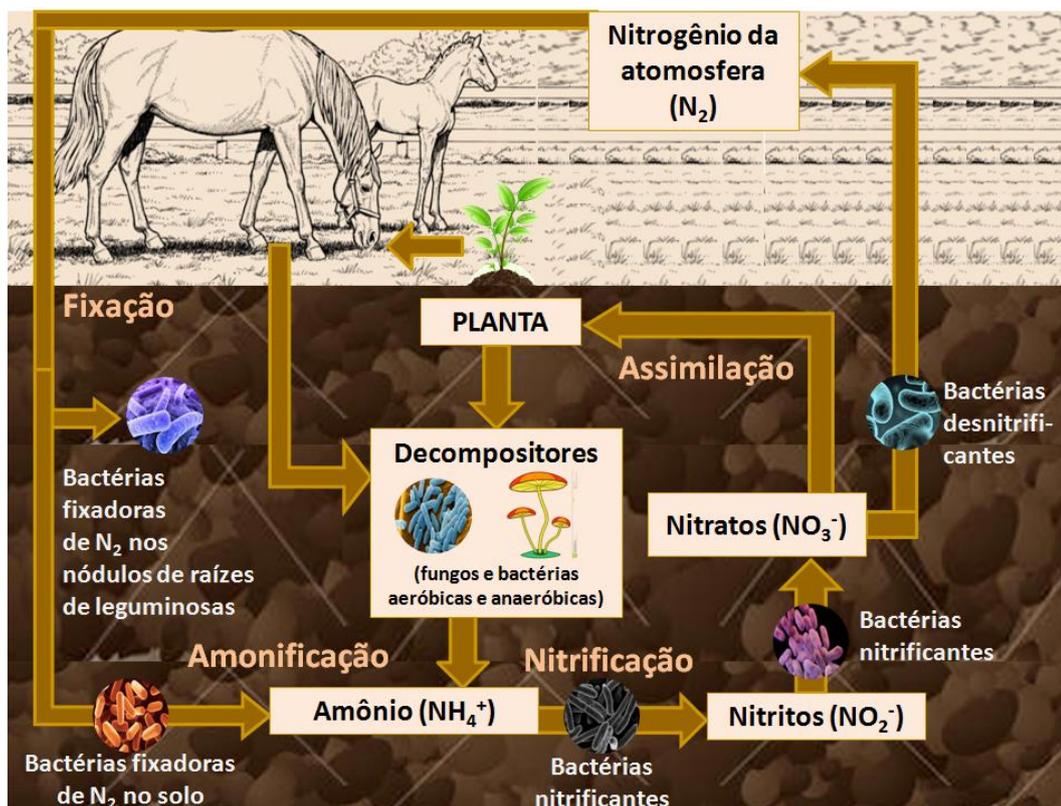
As plantas requerem certo número de elementos além daqueles que obtêm diretamente da atmosfera (carbono e oxigênio sob a forma de dióxido de carbono) e da água do solo (hidrogênio e oxigênio). Todos estes elementos, com exceção do nitrogênio, provêm da desintegração das rochas e são captados pelas plantas a partir do solo. Mesmo representando 79% da atmosfera terrestre, as rochas da superfície terrestre constituem também a fonte primária de nitrogênio, este penetra no solo, indiretamente por meio da atmosfera, e, através do solo, penetra nas plantas que crescem sobre ele. Entretanto, a maioria

dos seres vivos é capaz de utilizar o nitrogênio atmosférico para sintetizar proteínas e outras substâncias orgânicas.

Ao contrário do carbono e do oxigênio, o nitrogênio é muito pouco reativo do ponto de vista químico, e apenas certas bactérias e algas azuis possuem a capacidade altamente especializada de assimilar o nitrogênio da atmosfera e convertê-lo numa forma que pode ser usada pelas células. A deficiência de nitrogênio utilizável constitui muitas vezes, o principal fator limitante do crescimento vegetal (CAMPOS e LIMA 2008; GARCIA *et al.*, 2013).

O processo pelo qual o nitrogênio circula através das plantas e do solo pela ação de organismos vivos é conhecido como ciclo do nitrogênio (Figura 4).

Figura 4 – Ciclo do nitrogênio.

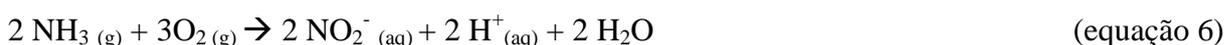


Fonte: Adaptado de GALLO, 2013

O processo denominado “*Amonificação*” trata do excesso de amônio (NH_4^+ ; substâncias simples) gerado por organismos que vivem nos solos, como bactérias saprófitas e várias espécies de fungos, durante a decomposição de materiais orgânicos mortos, tais como proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos e nucleótideos (substâncias complexas). O nitrogênio pode ser fornecido sob a forma de gás amoníaco (NH_3), mas este processo ocorre

geralmente apenas durante a decomposição de grandes quantidades de materiais ricos em nitrogênio, como numa grande porção de adubo ou fertilizante. Em geral, a amônia produzida por amonificação é dissolvida na água do solo, onde se combina a prótons para formar o íon amônio (GARCIA *et al*, 2013; GALLO 2013).

Várias espécies de bactérias comumente encontradas nos solos são capazes de oxidar a amônia ou amônio. A oxidação do amoníaco, conhecida como “**Nitrificação**”, é um processo que produz energia e a energia liberada é utilizada por estas bactérias para reduzir o dióxido de carbono, da mesma forma que as plantas autotróficas utilizam a energia luminosa para a redução do dióxido de carbono. Tais organismos são conhecidos como autotróficos quimiossintéticos (diferentes dos autotróficos fotossintéticos, como as plantas e as algas). As bactérias nitrificantes quimiossintéticas Nitrosomonas e Nitrosococcus oxidam o amoníaco em nitrito (NO_2^-) :



O nitrito é tóxico para as plantas superiores, mas raramente se acumula no solo. Nitrobacter, outro gênero de bactéria, oxida o nitrito, formando nitrato (NO_3^-), novamente com liberação de energia:



O nitrato é a forma sob a qual quase todo o nitrogênio se move do solo para o interior das raízes (GALLO 2013).

4.5.2. *Assimilação de nitrogênio*

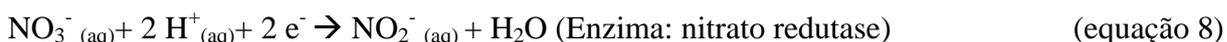
Poucas espécies vegetais são capazes de utilizar proteínas animais como fonte de nitrogênio. Estas espécies que utilizam o nitrogênio da proteína animal compreendem as plantas carnívoras. O nitrogênio é o elemento químico com maior concentração na atmosfera. Porém, os animais e as plantas não conseguem absorvê-lo diretamente do ar, sendo fornecido exclusivamente pela dieta no caso dos animais ou da absorção através dos pêlos radiculares das plantas.

Para ser absorvido o gás nitrogênio N_2 deve ser fixado ao solo, isso ocorre na natureza através de descargas elétricas, fixação biológica através de bactérias de vida livre ou bactérias simbióticas como as do gênero *Rhizobium*, ou através de um processo industrial na produção da uréia, o adubo mais utilizado mundialmente.

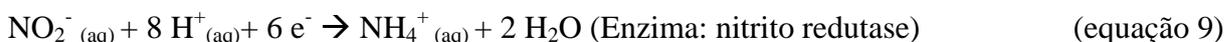
No solo o nitrogênio na forma de amônio (NH_4^+) ou amônia (NH_3) é rapidamente oxidado a nitrito através das bactérias dos gêneros Nitrossomonas e Nitrossococcus, o nitrito por sua vez é rapidamente oxidado a nitrato pelas bactérias do gênero Nitrobacter, sendo que o nitrato é a principal forma de nitrogênio encontrado no solo. O processo de redução do nitrato a nitrito e este a amônia, gás nitrogênio ou óxido nítrico é chamado “*denitrificação*” (liberação de energia) e ocorre em solos saturados com água ou realizado pelas bactérias do gênero Pseudomonas que podem ser usadas para retirar nitrato e nitrito da água. A maioria das plantas absorve nitrato (MEURER, 2004).

Apesar da absorção de nitrato, as plantas não conseguem **assimilar** este composto e produzir biomassa a partir dele. Para a assimilação de nitrogênio é necessário que este esteja reduzido a amônia, por isso as plantas desenvolveram um complexo metabólico enzimático que consegue reduzir nitrato a amônio com gasto de energia, este processo ocorre em duas fases (TAIZ e ZIEGER 2009).

Primeiramente, no citosol o nitrato é reduzido a nitrito com a ação da enzima nitrato redutase com gasto de NADH ou NADPH de acordo com a equação abaixo.



A segunda reação ocorre no cloroplasto dos tecidos clorofilados ou nos plastídios de tecidos aclorofilados, e o nitrato é reduzido a amônio com a ação da enzima nitrito redutase. Em células fotossintéticas, essa redução pode ser considerada um processo genuinamente fotossintético, pois consome poder redutor diretamente do fluxo fotoquímico de elétrons, por meio da ferredoxina. No escuro, ou nos tecidos aclorofilados, o poder redutor é gerado pela oxidação de carboidratos na via glicolítica e na respiração aeróbia. A reação de redução do nitrito pode ser observada na equação abaixo.



Os íons amônio formados pelo processo de redução são transferidos a compostos carbonados para produzir aminoácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados. Este

processo é conhecido como “*Aminação*”. A incorporação do nitrogênio em compostos orgânicos ocorre, em grande parte, nas células jovens e em crescimento das raízes. As etapas iniciais do metabolismo do nitrogênio parecem ocorrer diretamente nas raízes; quase todo o nitrogênio que ascende no xilema do caule já se encontra sob a forma de moléculas orgânicas, principalmente aminoácidos (GALLO, 2013).

Para **absorver** o nitrato do solo, este deve estar diluído em água. Como nem sempre as condições do solo são favoráveis à absorção, as plantas desenvolveram um mecanismo de reserva de substâncias necessárias a sua sobrevivência, e em relação aos compostos nitrogenados, não é diferente. Nas condições ambientais favoráveis a planta absorve nitrato em quantidades maiores que a sua capacidade de processamento, este excesso de nitrato é então armazenado nos vacúolos para posterior utilização (TAIZ e ZIEGER, 2009).

4.6. Importância de condicionadores para solos afetados por sais

Tendo em vista a importância dos condicionadores para solos afetados por sais, e o potencial tecnológico das zeólitas, estas podem atuar como fertilizante na liberação controlada de nutrientes para as plantas, devido à sua capacidade de troca catiônica com diferentes sítios zeolíticos; e como condicionadores de solo, na retenção sódio presente nas águas de irrigação e nos solos, onde a zeólita exerce seu potencial eletrostático de forma a manter dentro de sua estrutura esse cátion.

A água é o fator limitante para o desenvolvimento agrícola, sendo que sua falta ou excesso afetam fundamentalmente o desenvolvimento e a produção das plantas (MORAIS et al., 2011; COSTA et al., 2013). O adequado manejo da irrigação por meio de tecnologias adequadas é o que mais tem contribuído para o aumento na produção de alimentos, pois tem por objetivo maximizar a produção agrícola racionalizando o uso de mão-de-obra, energia e água, evitando a ocorrência de problemas fitossanitários relacionados às aplicações excessivas ou deficientes de água e o desperdício de fertilizantes.

Plantas muito sensíveis à salinidade também absorvem água do solo juntamente com os sais permitindo que haja toxidez na planta por excesso de sal absorvido. Este excesso promove desbalanceamentos e danos ao citoplasma resultando em danos principalmente na bordadura e no ápice das folhas, a partir de onde a planta perde, por transpiração, quase que tão somente água, havendo nestas regiões acúmulo do sal translocado do solo para a planta, e obviamente intensa toxidez de sais.

No Nordeste brasileiro, as águas utilizadas na irrigação apresentam, na maioria das vezes, concentração de sais na faixa de 1 a 30 $\text{mmol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ correspondendo à faixa de condutividade elétrica de 0,1 a 3,0 $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$ (HOLANDA e AMORIM, 1997; NOBRE et al., 2011). As unidades $\text{mmol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$ também podem ser representadas por $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{mmho} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente, com fator de conversão igual a um, no entanto, não pertencem ao Sistema Internacional (SI).

De acordo com a literatura (RUBINIGG et al., 2003) o nível de salinidade dos solos deve ser sempre inferior ao nível nocivo às plantas cultivadas. As plantas tolerantes à salinidade são designadas como plantas halófitas e sua tolerância, devido à suculência (plantas cuja raiz, o talo ou as folhas foram engrossados para permitir o armazenamento de água em quantidades muito maiores que nas plantas normais), pode atingir até cerca de 15 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl, equivalente à metade da concentração da água do mar. As plantas sensíveis à salinidade tendem, em geral, a excluir os sais na absorção da solução do solo mas não são capazes de realizar o ajuste osmótico descrito e sofrem com decréscimo de turgor, levando as plantas ao estresse hídrico por osmose (NEVES et al., 2009).

Visto que, a irrigação é uma prática agrícola que visa principalmente atender as necessidades hídricas das culturas no momento adequado, deve ser usada de forma racional, uma vez que as condições climáticas do Nordeste (altas temperaturas e baixa pluviosidade), além dos elevados teores de sais nas águas de irrigação, vêm causando problemas de salinização nos solos.

O excesso desses sais no solo, absorvidos até mesmo por plantas sensíveis à salinidade, promove desbalanceamentos e danos ao citoplasma resultando em danos principalmente na bordadura e no ápice das folhas, a partir de onde a planta perde, por transpiração, quase que tão somente água, havendo nestas regiões acúmulo do sal translocado do solo para a planta, e obviamente intensa toxidez de sais (NEVES et al., 2009). Por outro lado, o excesso de sódio provoca a dispersão da argila, causando redução da acessibilidade da água até as raízes, inibindo seu desenvolvimento e, conseqüentemente a sua capacidade de retenção de água e nutrientes, resultando no abandono da terra (BIGGS; JIANG 2009).

O excesso de sais no solo afeta o desenvolvimento das plantas em função dos efeitos osmóticos, causado pela acumulação de sais na zona radicular, e pela toxicidade de íons, principalmente sódio e cloreto (MUNNS; TESTER, 2008). Desse modo, a capacidade de tolerar o estresse salino está diretamente relacionada à capacidade de reduzir o acúmulo de íons tóxicos, principalmente nos tecidos fotossintetizantes (LACERDA et al., 2003).

De acordo com DANTAS et al. (2007), cada espécie tem um teor de sódio limite nos tecidos foliares, a partir do qual se observa efeitos de toxicidade. Dessa forma, estratégias para reduzir o acúmulo de sódio nas folhas podem resultar em menores efeitos sobre o desenvolvimento da planta (LACERDA et al., 2004; D'ALMEIDA et al., 2005).

Apesar dos avanços tecnológicos, milhões de hectares continuam sendo salinizados contribuindo severamente para a redução da produção agrícola mundial. Estima-se que aproximadamente 1/3 da área irrigada mundial se apresenta degradada em virtude do processo de salinização.

O processo de recuperação de solos salinos consiste basicamente da adição ao solo de água em quantidade suficiente para lavar o excesso de sais solúveis do perfil. Compreende a dissolução dos sais presentes no solo e o transporte dos íons resultantes, através da zona radicular, em profundidade, fora da área de influência das raízes das plantas. Desta forma, é possível reduzir a alta concentração de sais da solução do solo, característica dos solos salinos, para níveis suficientemente baixos que permitam eliminar ou minimizar as reduções de produção nas culturas pelo fator salinidade. A rotação de cultura também é uma opção (BEZERRA *et al.*, 2010).

A lavagem de recuperação normalmente requer grandes quantidades de água e, quando a salinidade do solo é muito alta ($CE_{es} > 10-15 \text{ dS.m}^{-1}$), se realiza sem utilização agrícola do solo por um determinado período de tempo (semanas a meses). Quando a salinidade do solo não é muito elevada ($CE_{es} < 10-15 \text{ dS.m}^{-1}$), a lixiviação de recuperação pode ser feita com água extra, aplicada na irrigação de culturas tolerantes (AYERS e WESTCOT, 1991). A quantidade de água a ser usada, assim como, o tempo de recuperação de solos salinos, depende da salinidade inicial do solo, da qualidade da água de irrigação, da profundidade do solo a ser recuperada, das técnicas de irrigação utilizadas, etc.

Freqüentemente, o movimento da água através do solo apresenta problemas relacionados com a textura do solo (solos argilosos), drenagem interna (camadas impermeáveis e lençóis freáticos superficiais) que dificultam a capacidade de lixiviação dos sais pelas lavagens (ASSIS JÚNIOR *et al.*, 2007).

A salinização e/ou “sodificação” é um problema com reflexos econômicos, sociais e ecológicos (FERREIRA *et al.*, 2006). No Nordeste do Brasil, são mais de nove milhões de hectares com problemas de salinidade e/ou alcalinidade. Na Bahia, encontra-se a maior área de solos afetados por sais, seguida pelo Ceará.

No caso do Ceará, a salinidade, comum nas regiões áridas e semi-áridas, ainda não pode ser considerada como grande responsável pela desertificação. Entretanto, existem

áreas em que os resíduos da dessalinização de águas salobras estão sendo despejados ao acaso nos solos, elevando a salinidade dos mesmos a níveis tão elevados que o crescimento das plantas cultivadas e nativas é afetado. Se não forem tomadas providências para impedir essa prática ou desenvolver técnicas de manejo capazes de recuperar as áreas já afetadas, o que nem sempre é possível, a salinidade poderá se transformar na grande responsável pela desertificação.

4.7. A cultura de girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma dicotiledônea anual, oleaginosa, com comportamento vegetal conhecido como heliotropismo e pertence à família *Asteraceae*. Apresenta características como (LEITE *et al.*, 2005; PRADO e LEAL, 2006):

- A) elevado potencial de produtividade agrícola com conseqüente geração de receitas (lucro);
- B) boa adaptação a diversas condições edafoclimáticas, caracterizando-se pela relativa resistência a déficits hídricos;
- C) pouco influenciada pela altitude/latitude (assim como flexibilidade quanto a épocas de semeadura, o que facilita a expansão do cultivo no Brasil) (ZOBIOLE *et al.*, 2010);
- D) efeito alelopático (capacidade de as plantas, superiores ou inferiores, produzirem substâncias químicas que, liberadas no ambiente de outras, influenciam de forma favorável ou desfavorável o seu desenvolvimento) sobre muitas plantas daninhas;
- E) melhor aproveitamento da mão-de-obra rural na propriedade; permite a utilização dos mesmos equipamentos (semeadora e colhedora);
- F) excelente opção para sistemas de produção dos tipos sucessão, consorciação e rotação de culturas;
- G) ampliação das possibilidades de uso de terras ociosas, pela tolerância à seca e a baixas temperaturas na fase inicial de desenvolvimento;
- H) alto rendimento de grãos e de óleo.

É uma espécie extremamente versátil, sua importância deve-se ao óleo de excelente qualidade que se extrai de suas sementes (produzida em seus aquênios/frutos), farelo para a ração animal, além de ser utilizada na alimentação humana (fonte de vitamina E

e Selênio) e como planta ornamental (USDA 2012; GAZZOLA *et al.*, 2012; ROCHA *et al.*, 2014; CAMPOS *et al.*, 2015) (Figura 5).

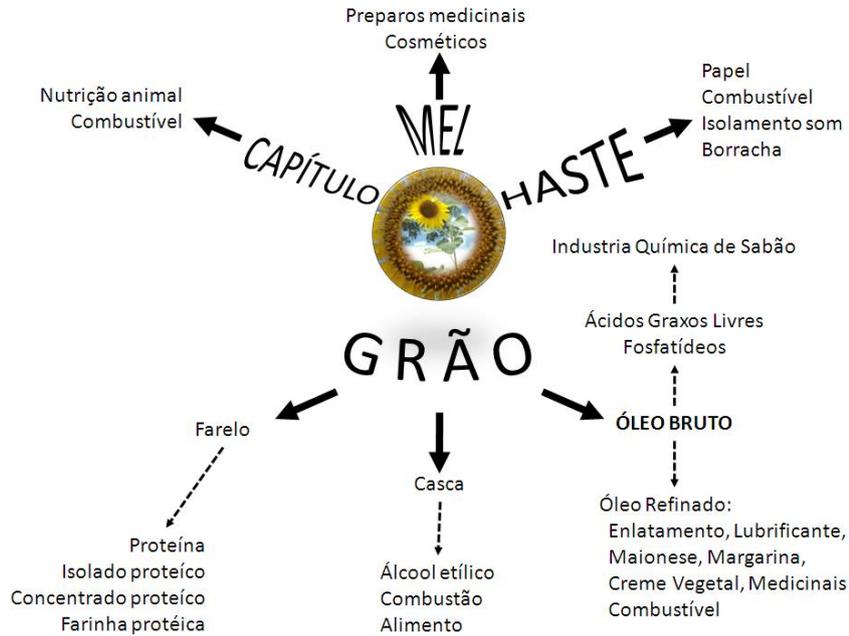
O girassol tem origem na América do Norte, cultivada nos cinco continentes, apresenta os seguintes dados estatísticos (FACTFISH, 2013; BRASIL 2013; CONAB 2013; ROCHA *et al.*, 2014; CAMPOS *et al.*, 2015):

- a) principais produtores a Ucrânia (24 %), EUA (22 %) e Rússia (19 %), entre outros;
- b) cultivado em aproximadamente, 25 milhões de hectares;
- c) produção mundial 2013 de 39,1 milhões de toneladas de grão;
- d) responde por cerca de 13 % de todo o óleo vegetal produzido no mundo;
- e) no Brasil, na safra 2011/2012 foram cultivados 74,6 mil hectares;
- f) região Centro-Oeste possui mais de 90 % da produção;
- g) o Brasil apresenta grande potencial para a produção de girassol, no entanto, participa com apenas 0,3 % da produção;
- h) está entre as 5 maiores culturas produtoras de óleo vegetal comestível do mundo.

A absorção e disponibilidade de nutrientes do solo são influenciadas por diversos fatores, ou seja, a capacidade de exploração do sistema radicular da planta, propriedades do solo e seu manejo, condições climáticas e disponibilidade de água são aspectos fundamentais para se obter uma planta bem nutrida (VILALBA 2008, ZOBIOLE *et al.*, 2011). Logo, a otimização desses fatores é essencial para elevar a eficiência produtiva da cultura (JARDINI *et al.*, 2014)

A Tabela 1 a seguir apresenta alguns nutrientes/fatores e características que podem ocorrer no cultivo do girassol.

Figura 5 – Principais utilizações da planta de girassol



Fonte: Adaptada de GAZOLLA et al., 2012.

A Figura 6 detalha da morfologia da flor de girassol.

Figura 6 – Morfologia da flor de girassol.

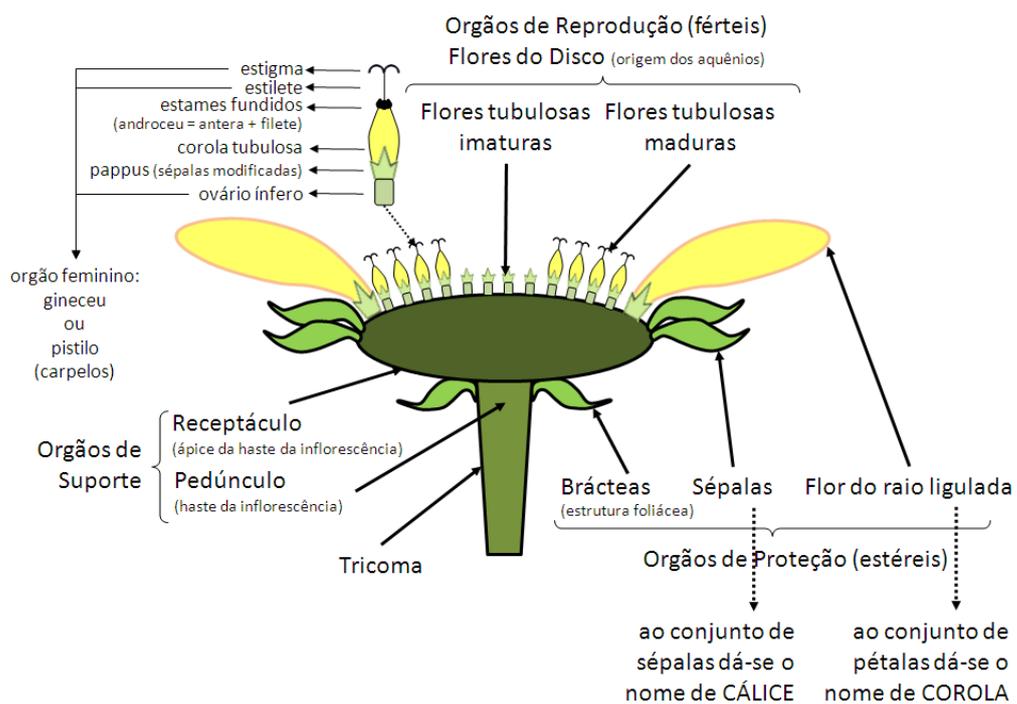


Tabela 1 – Nutriente/Fatores e características que podem ocorrer no cultivo do girassol.

NUTRIENTE / FATOR	CARACTERÍSTICAS
O nitrogênio (N)	elemento mais limitante à produção sendo também o mais absorvido e exportado pelos grãos. Deve estar disponível, em forma assimilável à planta entre as fases 3 a 5 (quatro pares de folhas até a floração, entre 30 e 80 dias após a emergência). Durante esse período, cerca de 80 % do nitrogênio é absorvido, e a absorção de grande quantidade de nitrogênio em relação a fósforo (alta relação N/P), promove formação de plantas excessivamente folhosas, prejudicando a produção e baixando o teor de óleo, razões pelas quais, a relação N/P deve estar sempre próxima de 1.
O fósforo (P)	é igualmente importante, pois nas primeiras fases do desenvolvimento da planta influi diretamente sobre o crescimento das raízes, e posteriormente, sobre a granação, proporcionando um efeito "enchimento de grãos". A absorção de grande quantidade de fósforo em detrimento de nitrogênio (alta relação P/N) ocasiona plantas com baixa produção e com aquênios com alto teor de óleo. Por volta de 60 – 70 % do fósforo é absorvido nas fases 3, 4 e 5, ou seja, 4 pares de folhas até a floração.
O potássio (K)	é o segundo elemento mais absorvido pela planta (atrás apenas do nitrogênio), atuando para aumentar a resistência da planta à seca, às doenças, e ao acamamento, uma vez que confere maior rigidez à haste do girassol. Também atua na regulação da pressão osmótica e na translocação dos fotossintetizados na planta.
O cálcio (Ca)	está relacionado ao metabolismo dos nitratos, a manutenção da integridade da membrana plasmática e ao crescimento radicular. Assim, a sua presença no solo é de grande importância a fim de se garantir que as raízes do girassol se desenvolvam e explorem grande volume de solo.
O magnésio (Mg)	está ligado a constituição da clorofila e à ativação de enzimas relacionadas com o metabolismo energético.
O enxofre (S)	é constituinte dos aminoácidos essenciais cistina, cisteína e metionina,

apresentando assim, ligação direta com a qualidade da proteína produzida

O silício (Si)

esse elemento minimiza vários fatores de estresse sofridos pela planta, tanto bióticos, quanto abióticos. Alguns efeitos benéficos do Si incluem a redução do estresse hídrico, por propiciar menor transpiração; aumento da eficiência na fotossíntese, por manter folhas mais eretas e rígidas e com maior interceptação da luz; aumento da resistência a doenças, a pragas, ao frio, à salinidade, à toxidez provocada pelo excesso de Al, Mn e Fe. Muitos desses benefícios são atribuídos à camada de sílica que se acumula abaixo da cutícula.

O boro (B)

é um elemento de baixa mobilidade dentro do floema, e conseqüentemente, os sintomas de sua deficiência se manifestam nos tecidos jovens ou recém formados, resultando na inibição do crescimento da cultura. A toxicidade desse micronutriente também limita o crescimento, o rendimento e a qualidade das sementes. No estágio de florescimento e na formação da semente, a carência desse nutriente acarreta deformação do tubo polínico não ocorrendo a fertilização, produzindo sementes chochas em alta porcentagem. É absorvido em quase sua totalidade por fluxo de massa, e apesar da baixa eficiência na absorção desse nutriente em condições de déficit hídrico, o girassol é freqüentemente plantado em áreas não-irrigadas. Participa na formação das paredes celulares, na germinação do pólen, na divisão celular, no florescimento e na frutificação.

O ferro (Fe)

As plantas com alto teor de ferro total podem apresentar sintomas de deficiência de ferro, pois este elemento pode estar na forma insolúvel no interior do tecido vegetal ou precipitado nas raízes, não exercendo sua função fisiológica na nutrição da planta. Assim, com o uso de solução ácida, ou que promove a acidez, poderá haver liberação do ferro insolúvel em razão do pH alto na célula, presente nos tecidos vegetais e atender à exigência nutricional das plantas, corrigindo a deficiência nutricional. A deficiência de ferro em plantas de girassol afeta as isoenzimas peroxidase, induzindo um estresse oxidativo secundário, tendo aumento da concentração de H_2O_2 e causa prejuízo

no desenvolvimento inicial da folha e a formação de novas folhas, além de diminuir o teor de clorofila, causando o sintoma característico, o amarelecimento, iniciando da base até a ponta das folhas mais jovens de girassol

O déficit hídrico (DH)

é o principal fator que contribui para a baixa produtividade do girassol, em solos agricultáveis, pois, esta planta apresenta baixa eficiência no uso da água. Este fato constitui-se na maior causa de variabilidade dos rendimentos de grãos, de um ano para outro. A deficiência hídrica limita a absorção de água e nutrientes e, conseqüentemente, reduz a germinação das sementes, abertura dos estômatos, atividade fotossintética, transpiração, atividade enzimática e vários outros processos fisiológicos e metabólicos, reduzindo o rendimento e/ou a qualidade do produto. No entanto, as plantas têm desenvolvido, evolutivamente, mecanismos adaptativos complexos, muitos destes somente possíveis graças às interações com microrganismos benéficos (bactérias do gênero *Rhizobium* que apresentam grande capacidade de captar nitrogênio e torná-las disponíveis para as plantas; bactérias gênero *Bacillus* capazes de controlar pragas e doenças agrícolas).

A salinidade (Sal)

A salinidade é um dos principais fatores do ambiente que limitam o crescimento e a produtividade de plantas, porque, em condições salinas, ocorre redução na disponibilidade de água às plantas, em razão do abaixamento no potencial osmótico da solução do solo; assim, a planta tende a dispendar mais energia para absorver água e nutrientes. Além disso, a salinização leva ao desbalanço nutricional, uma vez que o excesso de Na na solução do solo provoca distúrbio na absorção de nutrientes, alterando as concentrações de nutrientes, como o Ca, Mg e K, na planta.

Variabilidade genética com respeito à tolerância à salinidade

A época (EP)

As características de resistência à seca e à baixa temperatura aliadas à baixa sensibilidade fotoperiódica permitem o cultivo do girassol durante todo o ano nas diferentes regiões produtoras de grãos. Entretanto, devido à interação entre genótipo e ambiente, a escolha de cultivares e da época de semeadura são fatores importantes para o

sucesso dessa cultura. Para expressar o seu máximo potencial produtivo as cultivares devem estar adaptados às condições específicas locais, uma vez que, dependem principalmente das características climáticas de cada região. Para assegurar uma boa produtividade a época de semeadura deve satisfazer as exigências das plantas nas diferentes fases de desenvolvimento e reduzir os riscos do aparecimento de doenças, especialmente após o florescimento.

Fonte: CÂMARA, 2003; CASTRO e OLIVEIRA, 2005; CASTRO *et al.*, 2006; CARVALHO *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2009; NOBRE *et al.*, 2010; PRADO e VARA (2011); SANTOS Jr. *et al.*, 2011; NETO *et al.*, 2011; SEYED *et al.*, 2012; GAZZOLA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2014.

4.8. A cultura de feijão

O feijão-caupi, *Vigna sinensis* (L.), é uma cultura tradicionalmente plantada no Nordeste brasileiro, vem se expandindo para outras regiões do Brasil, principalmente para o Centro-Oeste, em razão da sua ampla adaptabilidade às condições tropicais e ao baixo custo de produção, e em decorrência do intenso trabalho de melhoramento aplicado à cultura nos últimos 20 anos (FREIRE FILHO *et al.*, 2011).

É importante mencionar que o feijão-caupi tem vários nomes populares e isso por vezes confunde as pessoas. Desse modo, para sanar dúvidas que possam existir, alguns desses nomes mais usados no País são: feijão-macássar, feijão-de-corda, feijão fradinho e “setentão”, na região Nordeste; feijão-de-praia, feijão-da-colônia, feijão-de-estrada e manteiguinha na região Norte; feijão-miúdo, na região Sul. Além de feijão-gurutuba e feijão-catador em algumas regiões do Estado da Bahia e norte de Minas Gerais.

Essa cultura possui um formato arredondado de cor clara com o "olho" preto. É uma leguminosa comestível dotada de alto conteúdo protéico, de efeito benéfico na redução do colesterol, boa capacidade de fixar nitrogênio, sendo ainda pouco exigente em fertilidade do solo (BRITO *et al.*, 2011). Tendo como habitat as regiões de clima quente (úmida ou semi-árida), é cultivado, predominantemente, nas regiões Norte e Nordeste do Brasil.

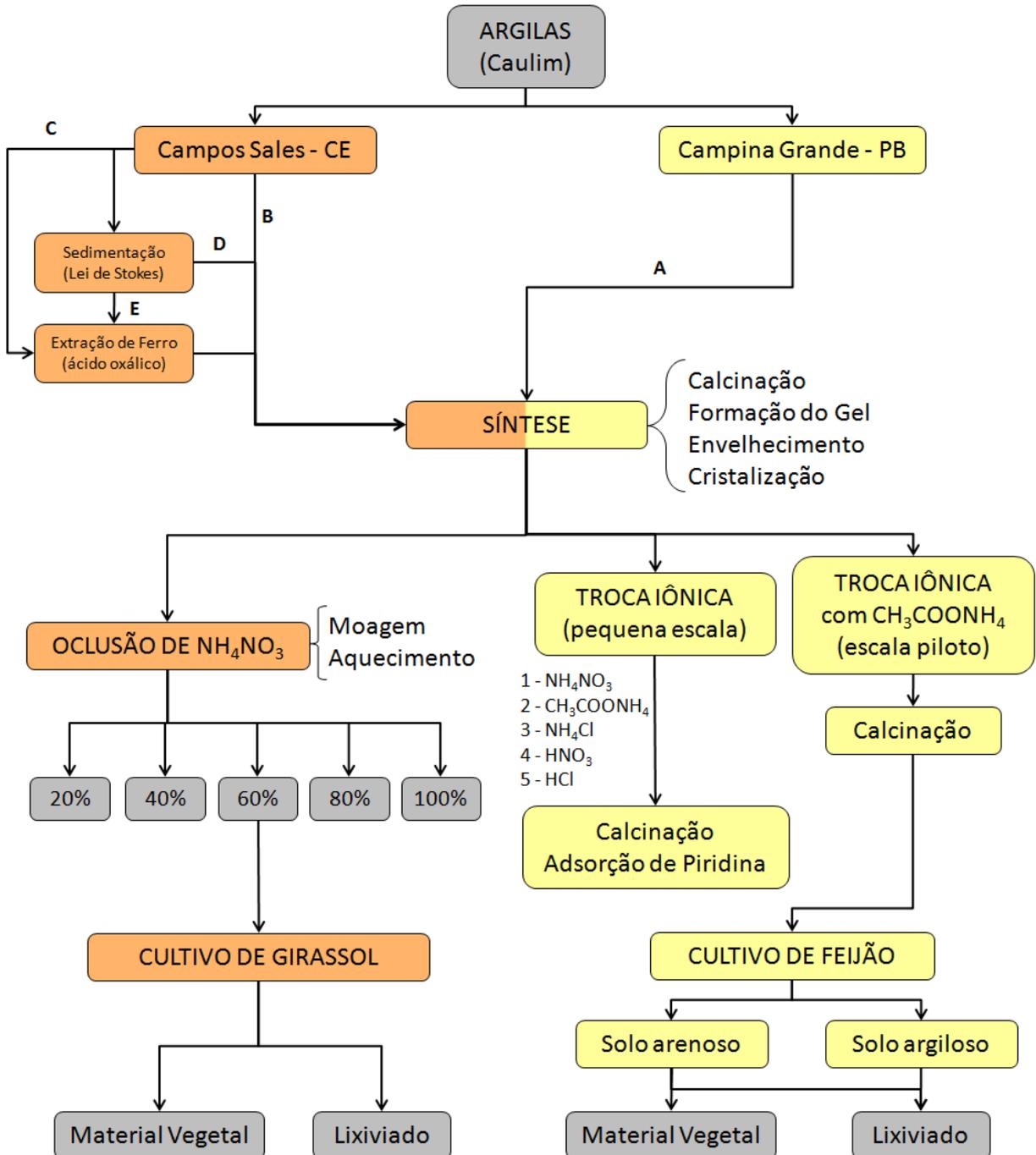
No Brasil são cultivadas várias espécies de feijão; entretanto, para efeito de regulamentação técnica, somente as espécies *Phaseolus vulgaris* (L.) e *Vigna unguiculata* (L.) Walp., feijão comum e feijão-caupi, respectivamente, são consideradas como feijão pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Essas duas espécies são as mais importantes social e economicamente no País.

A área cultivada com essa cultura no país é de aproximadamente um milhão de hectares dos quais cerca de 90 % estão situados na região Nordeste (BEZERRA *et al.*, 2010). A cultura apresenta grande importância na alimentação das populações que vivem nessas regiões, principalmente as mais carentes, pois fornece um alimento de alto valor nutritivo e, portanto, um dos principais componentes da dieta alimentar, gerando também emprego e renda, tanto na zona rural, quanto na zona urbana (LIMA *et al.*, 2007). De acordo com AYERS e WESTCOT (1999), o feijão caupi tolera condutividade elétrica de até $3,3 \text{ dS} \cdot \text{m}^{-1}$ na água de irrigação, razão pela qual é considerada uma espécie moderadamente tolerante à salinidade; contudo, Dantas *et al.* (2002) afirmam que o grau de tolerância do caupi ao estresse salino varia entre genótipos.

5. MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 7 é apresentado o fluxograma da sequência das metodologias utilizadas.

Figura 7 – Fluxograma da seqüência dos procedimentos utilizados (As letras A, B, C, D, e E são os caminhos das sínteses realizadas conforme tópico 2.2 ; os números 1, 2, 3, 4 e 5 são as soluções utilizadas na troca iônica).



5.1. Preparação das argilas cauliníticas

Os dois caulins (Campina Grande-PB e Campos Sales-CE) foram secos em estufa a 60 °C durante 24 horas, triturados, moídos e peneirados.

Não foi realizado nenhum tratamento físico e químico diferenciado com o caulim da Campina Grande-PB, devido ao seu elevado grau de pureza.

5.1.1. Sedimentação - Lei de Stokes

O caulim de Campos Sales-CE foi submetido a um processo de sedimentação, segundo a Lei de Stokes (LIMA *et al.*, 2001; SILVA *et al.*, 1999), a fim de reduzir o percentual de quartzo.

O princípio da Lei de Stokes se baseia na situação em que uma partícula caindo no vácuo, sob um campo uniforme de forças (geralmente gravitacional), não sofre resistência à sua queda. Logo, a velocidade de queda da mesma cresce indefinidamente independente do seu tamanho e densidade. O movimento dessa mesma partícula, se imersa em um meio fluido qualquer, fica sujeito a uma força resistiva, cuja magnitude depende do regime fluidodinâmico vigente, além dos aspectos morfológicos dessa partícula. Quando o equilíbrio é alcançado entre a força gravitacional e a força de resistência do fluido, a partícula alcança sua velocidade terminal de sedimentação e, portanto, cai a uma taxa constante. Como as partículas presentes em uma argila possuem diâmetros distintos, algumas possuirão velocidades maiores que outras. As partículas mais grosseiras, que possuem grande quantidade de quartzo sedimentarão mais rapidamente, enquanto a fração rica em argilomineral, mais fina, ficará na parte superior do fluido. Retirando essa fração superior obtém-se essa fase rica em argilomineral.

A sedimentação baseada na Lei de Stokes consistiu em realizar *dispersão ultrasônica* (desagregar partículas) de uma suspensão de 24 g de amostra em água desionizada para, em seguida, agitar mecanicamente por 30 minutos, com auxílio de uma haste de vidro (com hélice na ponta) conectada a um motor, garantindo a completa homogeneização, em uma proveta de 5 L de dimensão proporcional à de 1 L, como recomenda a Lei de Stokes. A suspensão permaneceu em repouso por 16 h e, em seguida, foi realizado um sifão para retirada de 17 cm da suspensão a partir do menisco, correspondendo a um volume de 1,3 L.

Esta alíquota foi seca em “banho-maria”, estufa a 90 °C / 8 h e peneirada, constituindo a fase argilomineral que foi utilizada para a síntese.

5.1.2. Extração de Ferro com ácido oxálico

O remoção de ferro se procedeu pela adição de ácido oxálico 0,1 mol . L⁻¹ em pH 1,5 às amostras de zeólita e solo, separadamente, gerando uma mistura 7,5 m/v (7,5 g de sólido em 100 mL de solução), sob agitação e aquecimento a 80°C durante seis horas, seguido de lavagem e secagem (GOMES 1996; AMBIKADEVI e LALITHAMBIKA, 2000).

A análise termogravimétrica foi realizada em amostra de caulinitas com varredura de 25 a 600°C, com taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25°C em fluxo de ar sintético com vazão de 60 mL/minuto. O cálculo da energia de ativação foi determinado pelo método de Ozawa, 1970 (ver tópico 2.5).

5.2. Síntese da zeólita NaA

As zeólitas NaA utilizadas nos experimentos de feijão e girassol foram sintetizadas pelo método hidrotérmico a partir dos caulins, provenientes da região de Campina Grande-PB e Campos Sales-CE, respectivamente, utilizando reator de teflon com 500 mL de capacidade volumétrica (montado conforme apresentado na Figura 8, sendo possível a produção de 67 g de zeólita por síntese). Paralelamente, devido ao alto grau de pureza do caulim de Campina Grande-PB, foram realizadas sínteses em seqüência utilizando os sobrenadantes nas sínteses posteriores, a fim de verificar apenas o efeito da cristalização do produto, visto que o meio alcalino é fundamental para o processo de síntese e que, ao aumentar a escala de produção comparada a outros trabalhos (IZIDORO, 2013), pode haver diminuição de rendimento, cristalização e até mesmo não formar o produto desejado.

Fura 8 – Reator de teflon e estrutura utilizada como suporte para manter as condições de síntese.



A síntese foi realizada conforme descrito em Andrade (2011), onde foi realizada uma calcinação para a retirada de água e hidroxila estrutural, tendo como produto o metacaulim. Na formação do gel, o metacaulim reagiu com uma solução saturada de NaOH para despolimerização do metacaulim, a temperatura constante. Em seguida, foi realizada a cristalização em uma estufa a 90 °C. Foram realizadas síntese com as seguintes amostras de partida:

- A) Caulim de Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat) – caulim branco;
- B) Caulim de Campos Sales-CE natural (NaA-CENat) – caulim vermelho;
- C) Caulim de Campos Sales-CE natural sem ferro (NaA-CENatSFe);
- D) Caulim de Campos Sales-CE fração argila (NaA-CEarg);
- E) Caulim de Campos Sales-CE fração argila sem ferro (NaA-CEargSFe).

A avaliação do mecanismo de síntese da zeólita NaA foi realizada a partir dos caulins naturais das duas regiões, Campina Grande e Campos Sales, sem nenhum tratamento preliminar. Para cada amostra, foram realizadas 4 sínteses que foram interrompidas em diferentes etapas. A primeira na etapa de formação de gel, a segunda no envelhecimento, a terceira após uma primeira etapa da cristalização e a segunda ao fim da cristalização. Após cada interrupção, foi feita uma medição de pH e, em seguida, a mistura foi centrifugada e lavada 5 vezes com água deionizada. Foram feitas análises de difração de raios X com os sólidos obtidos em cada interrupção.

5.3. Trocas Iônicas

Nas zeólitas o íon amônio é utilizado como sonda na determinação da CTC (Capacidade de Troca Catiônica), via deslocamento dos sítios de troca e cátions intercambiáveis, com solução aquosa, tornando possível a sua quantificação.

Os produtos das sínteses a partir das amostras de Campos Sales-CE e Campina Grande-PB foram submetidos a processos de troca iônica por batelada a partir da adição de 1 g de amostra em 50 mL de solução, sob agitação magnética a 60 rpm por 8 h, em seguida permanecendo em repouso durante 16 horas. Este procedimento se repetiu por cinco vezes, realizando centrifugações alternadas com cada repetição para retirada do sobrenadante e, em seguida, o sólido foi lavado com água deionizada (3 vezes) e seco em estufa a 60 °C / 8 h (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2001). Foram utilizadas as soluções de nitrato de amônio (NH_4NO_3 10 %), acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 9,6 %), cloreto de amônio (NH_4Cl 6,7 %), ácido nítrico (HNO_3 0,8 mol/L) e ácido clorídrico (HCl 0,8 mol/L). Ressalva para troca iônica com acetato de amônio, na qual a etapa de lavagem foi realizada com 50 mL de etanol 92 % por 3 vezes; e para as trocas iônicas com ácido nítrico e ácido clorídrico, as quais foram conduzidas em sistema de refluxo a 95°C / 4 h.

Foi realizado também um processo de troca iônica com acetato de amônio em escala piloto (Figura 9), utilizando bombona de 60 L de capacidade: 840 g de NaA-PBnat + 16,8 L de solução; agitação a 120 rpm / 2 h; repouso por 24 h; retirar sobrenadante; lavagem com etanol 92 %; sedimentação para retirar sobrenadante; secagem 60 °C / 8 h. Foi utilizada a zeólita sintetizada a partir do caulim de Campina Grande- PB, devido grau de pureza, para melhor controle das propriedades.

Os produtos sólidos das trocas iônicas foram divididos: para determinação da CTC, a qual não foi realizada nenhuma outra etapa; e para quantificação dos sítios ácidos, realizando calcinação a 400 °C / 2 h para liberar NH_3 e gerar material ácido.

Figura 9 – Processo de troca iônica com acetato de amônio em escala piloto.



5.4. Determinação da CTC e nitrogênio - Método Microdestilação Kjeldahl

A determinação da CTC total de uma amostra pode ser obtida pelo método Kjeldahl que consiste na quantificação de nitrogênio amoniacal. Nesses compostos, em que o nitrogênio é um constituinte atômico, faz-se necessário sua transformação em um sal de amônio via digestão.

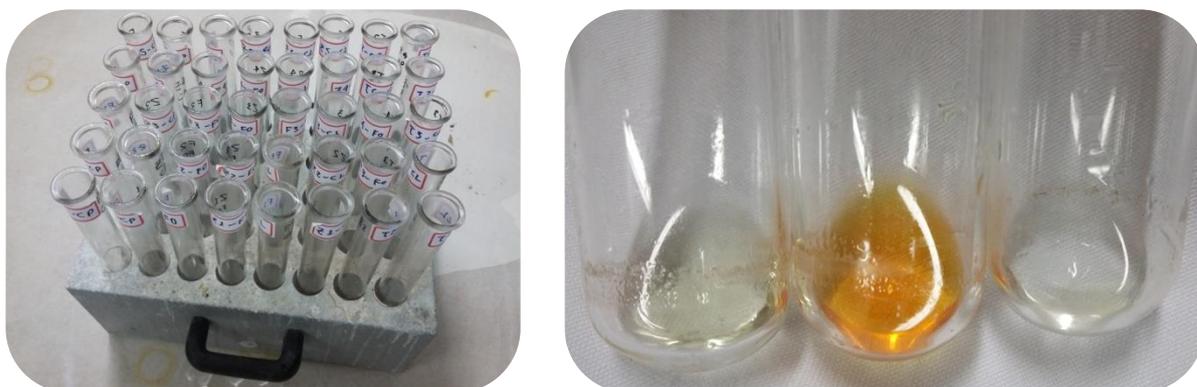
A determinação de nitrogênio proveniente da amônia foi realizada por destilação, utilizando um microdestilador de Kjeldahl da marca TECNAL modelo TE-0363, e subsequente titulação do destilado com solução de ácido clorídrico 0,01 mol/L, determinando a CTC total em unidades de meq / 100 g de amostra; e ácido sulfúrico 0,01 mol/L, determinando nitrogênio total no material vegetal gerado após cultivo de girassol; e ácido sulfúrico 0,001 mol/L, determinando nitrogênio total na amostra do lixiviado coletado durante cultivo de girassol.

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. Na digestão do (a):

- A) **Zeólitas após troca iônica**, usa-se MgO e aquecimento para liberar amônia da estrutura zeolítica; realizando em seqüência, no próprio equipamento a microdestilação.

- B) **Material vegetal**, usa-se uma solução de catalisadora de H_2SO_4 (conc.), contendo K_2SO_4 (2 mL / 100 mL de ácido) para elevar o ponto de ebulição e CuSO_4 (20 mL de solução saturada) para promover um aumento da velocidade de oxidação da matéria orgânica (transformação de proteína e aminoácidos do tecido vegetal em N de NH_4^+ , ou seja, nitrogênio orgânico em mineral (sulfato de amônio)). As amostras foram pesadas (100 mg) em tubos de digestão (Figura 10a) e misturadas com 2mL da solução catalisadora. Após uma noite em repouso, procedeu-se à digestão, por 5 hora em bloco digestor, aumentando a temperatura gradativamente até cerca de 350 °C. Deixou-se esfriar, após a completa digestão da matéria orgânica, caracterizada por um líquido incolor ou levemente esverdeado (Figura 10b), para determinar nitrogênio total por microdestilação.
- C) **Lixiviado**, utiliza-se 2 mL da amostra lixiviada diretamente no processo de microdestilação, sem realizar nenhum processo de digestão.

Figura 10 – Tubos de digestão em suporte, para serem colocados no bloco digestor (a). Coloração das amostras após digestão realizada com material vegetal do girassol.



A microdestilação foi realizada na seguinte forma: uma solução de NaOH 40% m/v (+fenolftaleína) foi dosada durante o procedimento, 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 0,014 mol/L.

A Figura 11 apresenta um Microdestilador de Kjeldahl (analisador elementar).

Figura 11 – Microdestilador de nírogênio (Kjeldahl)



5.5. Quantificação dos sítios ácidos

A aplicação de uma zeólita depende seguramente de sua característica ácida. O estudo das propriedades ácidas de sólidos porosos através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), utilizando-se como molécula sonda a piridina, é bastante explorado por permitir a identificação do tipo de centros ácidos (Brønsted ou Lewis) presentes no material, e de forma semi-quantitativa, a força desses centros ácidos (DEL REY-PEREZ-CABALLERO *et al.*, 2000; LOIOLA *et al.*, 2010)

Na caracterização da acidez destes materiais foi usada a técnica de adsorção/desorção de piridina nas zeólitas na forma ácida (H^+A), seguida por espectroscopia de infravermelho com pastilhas de amostra pura previamente degaseificadas sob vácuo.

O sistema experimental utilizado para a quantificação dos sítios ácidos partiu de uma pastilha pura da zeólita após troca iônica, previamente calcinada em mufla com taxa de aquecimento $15\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ até $400\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 2 h para gerar material ácido. A pastilha da zeólita, após ter seu espectro obtido na região do infravermelho, foi colocada em um balão, onde simultaneamente foi realizado vácuo de aproximadamente 10^{-3} atm e aquecimento a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, objetivando a eliminação de umidade retida na sua

estrutura. Após um curto intervalo de tempo, no qual se verificou a estabilização da temperatura, fechou-se o balão e, ficando evacuado, conectou-se este a um recipiente dentro do qual se encontrava 1 mL de piridina. A diferença de pressão entre os dois recipientes proporcionou a passagem de vapor de piridina através da pastilha de zeólita. A pastilha foi mantida sob vácuo por 30 min para eliminar o excesso de piridina.

Em seguida, obteve-se o seu espectro na região do infravermelho utilizando espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21. A pastilha foi então calcinada sucessivamente a 100, 200, 300 e 400 °C durante 1 h. Cada aquecimento foi seguido por resfriamento em dessecador e análise espectral na região do infravermelho. As análises espectroscópicas da zeólita com piridina foram usadas para investigar a acidez (ver tópico 2.5).

5.6. Determinação espectroscópica de ferro

A determinação espectrofotométrica do Ferro pode ser efetuada por meio de método colorimétrico empregando-se *o*-fenantrolina, cuja calibração foi realizada pelo método dos mínimos quadrados. Tal método é normatizado pela NBR 13.934 (ABNT, 1997) para análise de Ferro solúvel presente em água potável e naturais (SKOOG, 2005; VOGEL, 2000).

Uma solução padrão 10 mg . L⁻¹ de sulfato ferroso heptahidratado – FeSO₄.7H₂O foi usada para preparar soluções padrões com 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 e 5,00 mg . L⁻¹ de Fe (II). Foram utilizados 6 balões volumétricos de 50 mL e transferidos para cada um o volume necessário da solução 10 mg . L⁻¹ de Fe (II) para se obter as concentrações acima desejadas. Em seguida adicionou-se 2 mL de ácido ascórbico (redução: Fe³⁺ → Fe²⁺), promoveu-se a homogeneização, depois adicionou-se 2 mL de ortofenantrolina (complexante) e depois 10 mL de acetato de amônio (regular o pH, evitar precipitação do ferro). Completou-se os volumes dos balões com água destilada. Uma amostra de branco foi feita (todos reagentes, exceto Fe (II)). O mesmo foi feito com as amostras.

Foi usado o espectrofotômetro (UV-Vis THERMO Scientific Genesys 10UV scanning) ajustado para o comprimento de onda adequado ao complexo Fe (II) - ortofenantrolina – 510nm. Empregou-se a solução da prova em branco para ajuste da transmitância. As leituras foram feitas das amostras menos para as mais concentradas. As amostras analisadas foram zeólita (sintetizada a partir do caulim de Campos Sales-PB) e solo para cultivo. A cubeta foi lavada a cada solução, com a própria solução, sempre enxugando.

5.7. Oclusão de NH_4NO_3 na zeólita 4A

O procedimento de oclusão foi realizado com base na literatura pertinente (PARK *et al.*, 2005) com algumas modificações, consistindo em misturar a zeólita NaA e o nitrato de amônio através de misturas físicas em Moinho (marca FRITSCH modelo *Planetary Mono “pulveresette 6”* – Figura 12) a 500 rpm durante 10 min, com diâmetro das esferas de 1cm e jarros de aço carbono de 125 mL de capacidade. A moagem foi conduzida pelo método de via seca por apresentar algumas vantagens como a diminuição de custos energéticos, simplicidade de operação, menor desgaste do equipamento e menor manutenção das instalações (DAROLTA *et al.*, 2010). Em seguida, a mistura foi aquecida em cadinho de porcelana, a 185 °C durante 8 h em estufa previamente aquecida.

Depois de resfriado, o material resultante foi analisado por termogravimetria (TG/DTG). As misturas de NH_4NO_3 (3,0 g; 2,4 g; 1,8 g; 1,2 g; 0,6 g) e zeólita (massa fixa 3,0 g) possuíam razão massa total/esfera de 0,6 para obter a melhor proporção NH_4NO_3 / NaA, o que implica em números de esferas diferentes em cada moagem (10, 9, 8, 7 e 6 esferas) e percentuais do sal na zeólita de 100, 80, 60, 40 e 20 % , respectivamente.

A Tabela 2 mostra algumas propriedades físicas e químicas do sal NH_4NO_3 .

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do NH_4NO_3 .

Propriedade	Valor
Massa molar	80,04336 g/mol
Densidade	1,73 g · cm ⁻³ (20 °C)
Ponto de fusão	169,6 °C
Decompõe-se a	170 °C
Ponto de ebulição	210 °C (1 atm)
Solubilidade em água	192 g/100 mL (20 °C)
ΔH_f° (298)	-366 kJ · mol ⁻¹
Tamanho do íons NH_4^+	250 pm
Tamanho do íons NO_3^-	300 pm

Figura 12 – Moinho planetário com dois eixos (círculos pontilhados da imagem central: de rotação (menor); e translação (maior)) e etapas de fixação do jarro de aço carbono no sistema de moagem.

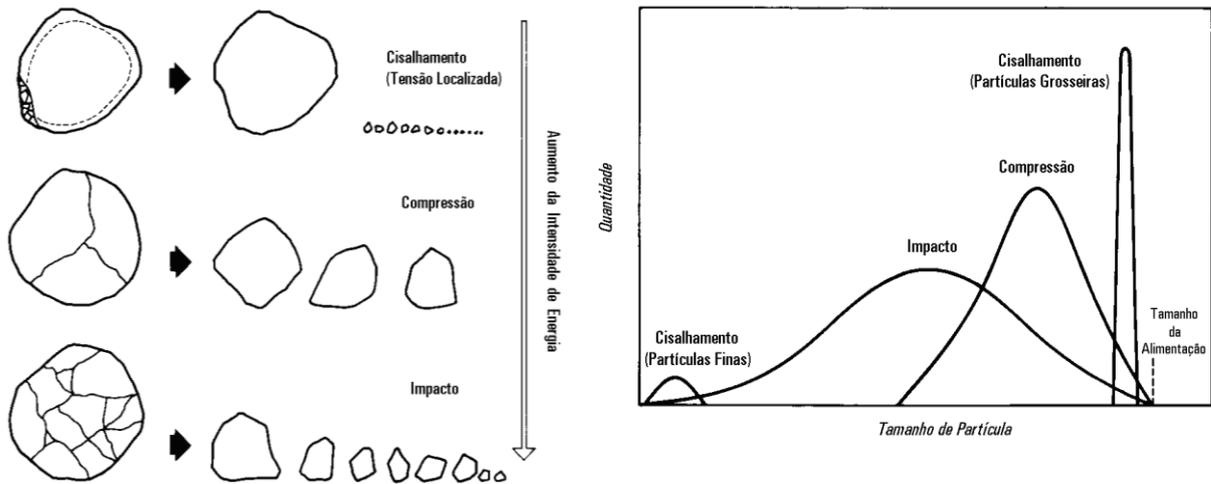


A análise termogravimétrica foi realizada em amostra ocluídas (nas cinco proporções percentuais) com varredura de 25 a 600 °C, com taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25 °C em fluxo de ar sintético com vazão de 60 mL/minuto. O cálculo da E_a foi determinado pelo método de Ozawa (1970) (ver tópico 2.5).

A oclusão foi realizada novamente com a amostra 60 % NH_4NO_3 / NaA, usando 10 porções da mistura (6 g de zeólita e 3,6 g de NH_4NO_3), o que significaram 10 moagens conforme condições citadas, devido à limitação volumétrica dos “jarros” do moinho. Foi utilizada a zeólita sintetizada a partir do caulim de Campos Sales – CE, devido à presença de ferro, que é um elemento considerado micronutriente para as planta e que pode ser disponibilizado aos vegetais.

Existem três mecanismos de quebra que estão sempre presentes nos processos de moagem: abrasão, compressão e impacto. *Abrasão*: ocorre quando a força é insuficiente para provocar uma fratura em toda a partícula. Esse tipo de fratura pode ser provocada por atrito entre as partículas ou de bolas com as partículas. *Compressão*: ocorre quando a força é aplicada de forma lenta e permite que, com o aparecimento da fratura, o esforço seja aliviado. *Impacto*: ocorre quando a força é aplicada de forma rápida e em intensidade muito superior à resistência da partícula (BERALDO *et al.*, 1987). A Figura 13 mostra esquematicamente os tipos de mecanismos de fratura de partículas juntamente com a distribuição granulométrica dos produtos da quebra.

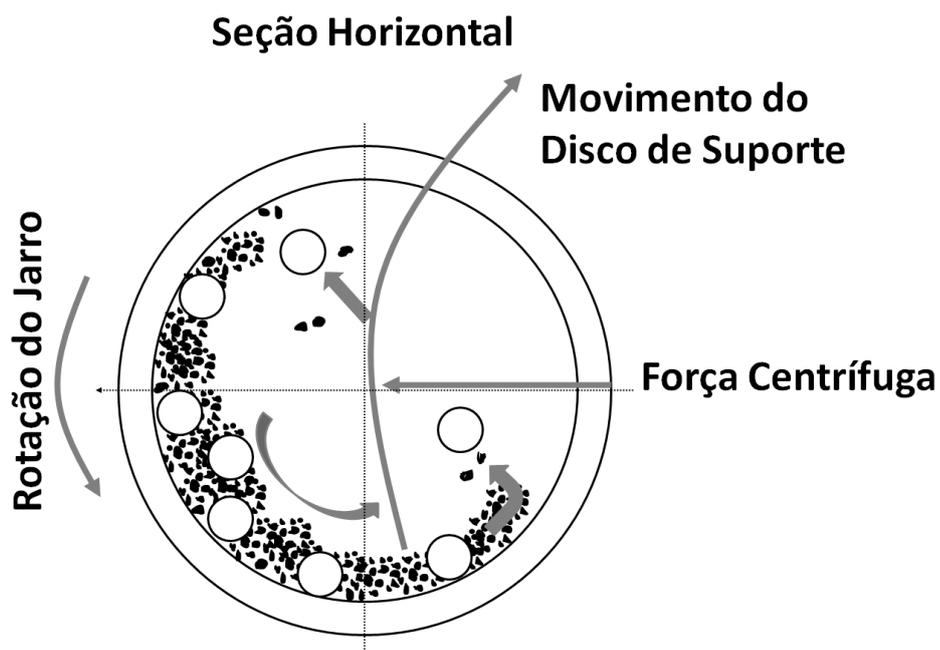
Figura 13 – Mecanismos de fratura e energia aplicada com a distribuição dos fragmentos resultantes da quebra.



Fonte: MAZZINGHY 2009

O moinho planetário possui esse nome devido ao movimento imposto ao jarro de moagem, similar ao movimento dos planetas, com rotação e translação, como pode ser visto na Figura 14. Esses moinhos são considerados de baixa energia devido à alta velocidade linear e baixa frequência de impacto.

Figura 14 – Diagrama esquemático do movimento dos corpos moedores em um moinho planetário.



Fonte: SURYANARAYANA 2001

5.8. Determinação da densidade por picnometria

A medida de densidade aparente (GOMES, 1996) realizada para a zeólita 4A, foi feita por meio de picnometria. Um picnômetro (frasco de vidro especial, de baixo coeficiente de dilatação com a boca esmerilhada e uma saída para o escoamento do excesso de líquido) de 50 mL foi pesado limpo, vazio, seco e tampado em balança analítica com precisão 0,1 mg e, em seguida, cheio de água deionizada, previamente fervida para eliminar gases dissolvidos. Depois, foi colocado em banho a temperatura constante de 30 °C, durante 30 minutos. A parede externa do picnômetro foi seca, inclusive a parte livre do capilar, e aferido o traço de referência e pesado.

Uma massa de 50 mg de zeólita 4A foi pesada e transferida para o picnômetro, o volume foi completado com água fervida e fria, em seguida foi levada novamente ao banho a 30 °C por 30 minutos. Ao esfriar o volume foi acertado até o traço de referência e pesado com a tampa. A mudança na temperatura altera a mediada de densidade aparente de um corpo devido à variação de volume do picnômetro (CÉSAR *et al.*, 2004).

Demonstra-se que a densidade do sólido na temperatura t é calculada pela fórmula:

$$d_s^t = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) \quad (\text{equação 10})$$

onde m_1 , m_2 e m_3 são definidos como sendo a massa da vidraria, massa da vidraria com água deionizada, massa da vidraria com zeólita em suspensão de água deionizada. Sabe-se que:

$$d_s^t = \rho_s^t / \rho_{\text{água}}^t \quad (\text{equação 11})$$

Assim sendo, a massa específica do sólido (ρ_s^t) é dada pela equação:

$$\rho_s^t = d_s^t \times \rho_{\text{água}}^t \quad (\text{equação 12})$$

obs: $\rho_{\text{água}}^{20^\circ\text{C}} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$

5.9. Cultivo de girassol em casa de vegetação

O solo foi fornecido e caracterizado pelo Departamento de Ciências do Solo, sendo que o mesmo foi coletado na estação meteorológica do Campus do Pici (Fortaleza-CE). As caracterizações realizadas incluem o perfil-hidráulico, descrição morfológica, análise granulométrica e análise química.

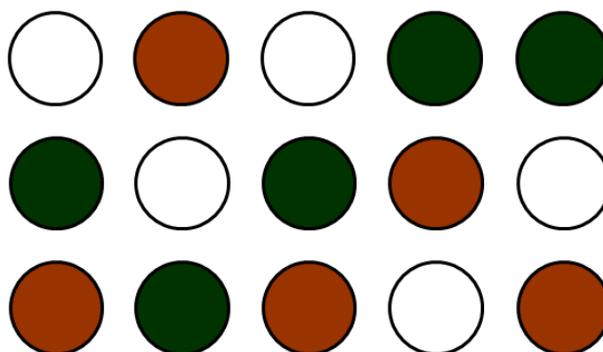
O solo foi seco em casa de vegetação e peneirado utilizando peneira com abertura de malha de 2mm e novamente posto para secar por 120 h (5 dias). Como no procedimento de

coleta do solo não foi conservado o estado natural físico, e por conseqüência a disposição dos poros, a amostra é dita deformada.

5.9.1. Preparo, condução e finalização das condições de cultivo

A montagem do experimento ocorreu em Fortaleza-CE, em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo (3°44'S; 38°34'O) no período de abril a junho de 2014, sendo que os resultados apresentados foram obtidos nos meses de julho e agosto de 2014. No cultivo de girassol foram utilizados 10 Kg solo de características franco-arenosa em cada vaso de polietileno com 15 Kg de capacidade. Realizou-se tratamentos com zeólita ocluída, fertilizante mineral e o “controle”. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizados, com cinco repetições por tratamento, conforme Figura 15.

Figura 15 – Experimentos zeopônicos realizados em *casa* de vegetação para cultivo da cultura de milho, onde marrom é a adubação com zeólita, em verde a adubação mineral (mineral) e em branco os controle.



A adubação nitrogenada foi realizada com 12 g de N-NaA; e adubação mineral usando 4,52 g de NH_4NO_3 , dos quais correspondem à mesma quantidade efetivamente ocluída na estrutura da zeólita. Os nutrientes foram aplicados via solução nutritiva, que foi adicionada de acordo com as proporções dos macro e micronutrientes expressos na Tabela 3 (MOREIRA *et al.*, 2006; FAGUNDES, 2007; NOBRE *et al.*, 2011; SANTOS JR. *et al.*, 2011; CAMPOS *et al.*, 2015), além de água deionizada, a fim de que o solo adquirisse a capacidade de campo. A semeadura foi feita com 5 sementes (girassol catissol) a aproximadamente 3 cm de profundidade e equidistantes. A adubação nitrogenada recomendada pelos manuais de

adubação (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004) pode ser enquadrada no conceito de manutenção, sendo considerada a contribuição da matéria orgânica e da cultura precedente, a expectativa de rendimento e as perdas do sistema (imobilização, volatilização e lixiviação). No entanto, a adubação utilizada neste trabalho foi estritamente a necessária pela cultura.

O experimento foi conduzido por 60 dias, a contar da data de emergência (ação natural em que o broto vegetal rompe as folhas da gema e se desenvolve em direção à superfície do solo), realizando o desbaste com 7 dias (deixando duas plantas por vaso) e adições de água deionizada (com base no peso do vaso em capacidade de campo) 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 21º dia se sucedeu diariamente até o fim do 50º dia, quando foi cessada a irrigação, mantendo desta forma até o 60º dia.

Foram avaliados: nitrogênio presente no lixiviado ao longo das semanas; nitrogênio presente na parte aérea; nitrogênio remanescente no solo; matéria seca da parte aérea; peso e quantidade de semente produzidas; diâmetro e altura da planta.

Para efeito de monitoramento, foram observados (qualitativamente) os estádios fenológicos da cultura de girassol.

Tabela 3 – Nutrientes, fontes e doses aplicadas no experimento em casa de vegetação.

Nut.	PA	Nut. (mg/vaso)	Fertilizante	Solubilidade em H ₂ O a 25°C (g/100mL)	PM (g/mol)	Nut. / Fert. (%)
K	39,098	2,853	KH ₂ PO ₄	-	136,08	28,73
N	14,007	2,260	NH ₄ NO ₃	205	80,04	35,00
Ca	40,078	1,460	CaCO ₃	-	100,09	40,03
P	30,974	2,260	KH ₂ PO ₄	20	136,08	22,76
Mg	24,305	0,305	MgSO ₄ . 7H ₂ O	-	246,47	9,86
S1	32,066	0,403	MgSO ₄ . 7H ₂ O	50	246,47	13,01
S2	32,066	0,066	MnSO ₄ . H ₂ O	-	169,01	18,97
S3	32,066	0,009	CuSO ₄ . 5H ₂ O	-	249,68	12,84
S4	32,066	0,028	ZnSO ₄ . 7H ₂ O	-	254,23	12,61
Mn	54,938	0,113	MnSO ₄ . H ₂ O	4	169,01	32,50
Cu	63,546	0,017	CuSO ₄ . 5H ₂ O	32	249,68	25,45
B	10,811	0,006	H ₃ BO ₃	5	61,83	17,48
Mo	95,94	0,006	Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O	84	241,94	39,65
Zn	65,392	0,057	ZnSO ₄ . 7H ₂ O	57	287,56	22,74

obs: a fonte de ferro foi proveniente do material de partida para síntese da zeólita.
Valores baseados na literatura (CAJAZEIRAS, 2007)

5.9.2. Determinação da matéria seca e de nitrogênio

Ao final do cultivo, as plantas foram colhidas com corte na base do caule, o capítulo foi separado para que houvesse a retirada das sementes, sendo as mesmas contadas e pesadas. Tanto caule, folhas e flor foram postos para secar primeiramente ao ar, sobre superfície plástica limpa e à sombra. Posteriormente, o material foi embalado em sacos de papel identificados e colocados para secar em estufa com circulação forçada de ar em temperaturas variando de 65 a 70 °C até atingir peso constante. A temperatura não ultrapassa 70 °C para se evitar a perda de nutrientes. Quando secos, o material foi colocado em dessecador e, após resfriar, foi pesado.

A produção de matéria seca (MS) da parte aérea do girassol (g/vaso) em todos os tratamentos foi obtida após secagem em estufa com circulação de ar a 60 °C, até peso constante.

5.9.3. Digestão e quantificação 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 (para aumento da área de contato) em Moinho tipo WILLYE da marca TECNAL modelo R-TE 650, e analisadas quanto ao teor de nitrogênio após solubilização sulfúrica (item 2.4B).

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.

5.10. Cultivo de feijão de corda em casa de vegetação (substrato arenoso)

O experimento foi conduzido na Casa de Vegetação pertencente ao Departamento de Engenharia Agrícola – CE, localizada nas coordenadas 03°44'25" S e 38° 34'28'9" W. Segundo a classificação de Köppen, o clima da região é do tipo Aw', por possuir um clima tropical chuvoso, com precipitações de outono a verão e temperatura média maior de 18 °C durante o ano inteiro. Foram utilizadas sementes de feijão-de-corda [*Vigna unguiculata* (L.)], fornecidas pelo Laboratório de Sementes da UFC. A duração do experimento que compreendeu desde a semeadura até a colheita do material, foi de dois meses (17 de setembro a 17 de novembro de 2013).

5.10.1. Tratamentos e amostragens

Foi realizado inicialmente o preparo dos vasos (6 a 8 litros), os quais continham mistura homogênea de areia lavada de rio + adubo orgânico (3/1), totalizando 40 vasos substrato arenoso. Foi utilizado substrato arenoso para facilitar a lixiviação da água ao longo do vaso. Os vasos foram devidamente distribuídos sobre bancadas de tijolos na casa de vegetação (Figura 16). As sementes já selecionadas foram inseridas nos vasos, sendo que cada um recebeu 5 sementes, sendo estas colocadas a uma profundidade de 5 cm. Após a germinação e o estabelecimento das plântulas (cerca de 12 dias após a semeadura), foi feito o

desbaste deixando-se apenas duas plantas por vaso e foi dado início a aplicação dos tratamentos.

Figura 16 – Distribuição dos vasos na casa-de-vegetação: visão geral a esquerda e visão ampliada a direita (aproximadamente 14 dias de cultivo). FORTALEZA, CAMPUS DO PICI, 2011.



Aos 20 vasos que continham substrato arenoso foram adicionados 5 g de zeólita A ácida (obtida após calcinação da zeólita que havia como contra-íon NH_4^+ , pois após liberação de $\text{NH}_3(\text{g})$, H^+ passa a neutralizar a densidade de carga negativa da zeólita), sendo mais 20 sem zeólita.

Os tratamentos foram aplicados em dias alternados e a quantidade de água aplicada às plantas foi de acordo com o princípio do lisímetro de drenagem (BERNARDI *et al.*, 2005), mantendo-se o solo na capacidade de campo e adicionando-se frações de lixiviação para prevenir o acúmulo excessivo de sais. Este princípio funciona como um sistema de drenagem de água onde quando colocada a água até a capacidade de campo daquele solo, a quantidade de água drenada subtraída da água adicionada é exatamente a quantidade de água evapotranspirada

As plantas foram irrigadas com água de diferentes concentrações de sais, correspondendo aos seguintes tratamentos: 0,8, 2,2, 3,6 e 5,0 dS m^{-1} , com presença ou ausência de zeólita. Para o preparo das soluções salinas, utilizou-se o NaCl, obedecendo-se a relação entre a condutividade elétrica da água de irrigação (CEa) e sua concentração ($\text{mmol}_e \text{L}^{-1} = \text{CE} \times 10$), extraída de Rhoades *et al.* (2000).

Quando as plantas atingiram 60 dias foi realizada a amostragem que consistiu em cortar as folhas de todas as plantas, acondicioná-las em sacos de papel e colocá-las em estufa

com circulação de ar por 5 dias. Foram realizados os mesmos procedimentos com as hastes para posterior avaliação da massa seca. Para a análise de sódio das folhas e hastes, utilizou-se a metodologia conforme EMBRAPA (1997).

5.10.2. Análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente ao acaso, seguindo um arranjo fatorial (4 x 2), correspondendo a quatro níveis de salinidade e presença ou ausência da zeólita, com 5 repetições. A parcela experimental foi constituída de um vaso plástico contendo duas plantas cada. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) conforme o delineamento descrito anteriormente. As médias foram comparadas por meio do teste de Tukey com nível de significância de 5 %. Foi utilizado o Software estatístico Sisvar versão 5.3.

5.11. Cultivo de feijão de corda em casa de vegetação (substrato franco-arenoso)

O experimento foi conduzido na Casa de Vegetação pertencente ao Departamento de Engenharia Agrícola – CE, localizada nas coordenadas 03°44'25" S e 38° 34'28'9" W. Foram utilizadas sementes de feijão-caupi [*Vigna sinensis* (L.)] fornecidas pelo Laboratório de Sementes da UFC, o qual realiza pesquisas para melhoramento genético desta cultura há certo tempo (PAIVA *et al.*, 1990). A duração do experimento que compreendeu desde a semeadura até a colheita do material foram de 40 dias (16 de maio a 25 de junho de 2016).

5.11.1. Tratamentos e amostragens

Tentando avaliar a capacidade de troca catiônica da zeólita em diferentes substratos, foi realizado inicialmente o preparo dos vasos (6 a 8 litros), totalizando 40 vasos com substrato franco-arenoso e, em seguida, o preparo dos vasos com substrato franco-arenoso, totalizando mais 40 vasos com substrato franco-arenoso. Os vasos foram devidamente distribuídos sobre bancadas de tijolos na casa de vegetação (Figura 17). As sementes de feijão 70 (“setentão”) já selecionadas foram inseridas nos vasos, sendo que cada um recebeu 5 sementes, sendo estas colocadas a uma profundidade de 5 cm. Após a

germinação e o estabelecimento das plântulas (cerca de 7 dias após a semeadura), foi feito o desbaste deixando-se apenas duas plantas por vaso e foi dado início à aplicação dos tratamentos.

Figura 17 – Distribuição dos vasos na casa-de-vegetação: visão geral a esquerda e visão ampliada a direita (aproximadamente 7 dias de cultivo). Fortaleza, Campus do Pici, 2016.



Em 20 vasos com substrato franco-arenoso foram adicionados 35 g de zeólita A ácida, sendo mais 20 sem zeólita. Em cada vaso foi colocado no fundo uma tela de nylon por dentro para evitar perda de substrato, já que este possui partículas menores, e uma mangueira de com aproximadamente 10 cm de comprimento por fora para coleta do lixiviado.

Os tratamentos foram aplicados em dias alternados e a quantidade de água aplicada às plantas foi de acordo com o princípio do lisímetro de drenagem (BERNARDI *et al.*, 2005; MELO *et al.*, 2013), mantendo-se o solo na capacidade de campo e adicionando-se frações de lixiviação para prevenir o acúmulo excessivo de sais.

As plantas foram irrigadas com água de diferentes concentrações de sais, correspondendo aos seguintes tratamentos: 0,8, 2,2, 3,6 e 5,0 dS m⁻¹, com presença ou ausência de zeólita. Para o preparo das soluções salinas, utilizou-se o NaCl, obedecendo-se a relação entre a condutividade elétrica da água de irrigação (CEa) e sua concentração (mmol_c L⁻¹ = CE x 10), extraída de Rhoades *et al.* (2000) e Menezes *et al.* (2014).

Quando as plantas atingiram 40 dias foi realizada a amostragem, que consistiu em separar folhas e hastes (caule mais pecíolo) de todas as plantas, acondicioná-las em sacos de papel e colocá-las em envelopes de papelão para secagem ao ar livre por 7 dias. Posteriormente foi avaliada a massa seca.

O ciclo total do feijão até a produção da vagem corresponde a 60 dias. No entanto, como não foram avaliados parâmetros de fertilização *versus* produção, apenas capacidade de troca catiônica (retenção de sódio) da zeólita em solo *versus* matéria seca, optou-se por encerrar o ciclo aos 40 dias, visto que quando se inicia a produção do grão pela planta, pouco se produz matéria seca (ANDRADE *et al.*, 2009).

As plantas foram colhidas aos 40 dias após a semeadura (DAS), separando-se folhas e hastes (caule mais pecíolos), as quais foram colocadas para secar em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C, até obtenção da massa seca. Em amostras do lixiviado, coletado aos 20 e 40 DAS, e em amostras de folhas e hastes devidamente preparadas, foram determinadas os teores de Na⁺ em fotômetro de chama. Para a determinação dos teores nas folhas foi obtido extrato com HCl 1N, segundo metodologia de MIYAZAWA *et al.* (1984).

5.11.2. Análise estatística

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizados, em esquema fatorial 4 x 2, composto por quatro níveis de salinidade da água de irrigação (0,8, 2,2, 3,6 e 5,0 dS m⁻¹), com ou sem adição da zeólita A (35 g por vaso), com cinco repetições. Cada repetição foi composta por um vaso, com duas plantas cada, com um total de 40 vasos.

Os dados foram submetidos à análise de variância e após verificar a significância pelo teste F, procedeu-se o teste de comparação de médias de Tukey ($p \leq 0,05$) e as análises de regressão, utilizando-se o pacote estatístico ASSISTAT versão beta.

5.12. Técnicas Utilizadas

5.12.1. Análise Térmica

A análise térmica diferencial (DTA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria (TG) podem ser utilizadas, por ex., na compreensão dos mecanismos físico-químicos relativos a processos de decomposição térmica ou no estudo e desenvolvimento de novos compostos. Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas têm sido amplamente utilizadas para estudo de materiais, onde são empregadas principalmente

para obtenção de dados referentes à cinética de degradação térmica de diferentes materiais. Os parâmetros desejados são obtidos a partir das curvas TG ou DSC (ANDRADE *et al.*, 2007).

A análise térmica é definida como sendo “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura”. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a Análise Térmica Diferencial (DTA - do inglês “Differential Thermal Analysis”), na qual se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês “Differential Scanning Calorimetry”), na qual se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência (BERNAL *et al.*, 2002).

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

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 mL.min⁻¹ para as amostras de zeólitas NaA e NH₄A. Para as amostras de zeólita com sal ocluído houve modificação na razão de aquecimento para 20°C/min. Análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em equipamento DSC Shimadzu com razão de aquecimento de 15 °C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de calor 50 mL.min⁻¹.

Os estudos cinéticos de termodegradação foram realizados com as amostras submetidas às razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C.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 13 (Mothé e Azevedo 2002):

$$\int_{x_0}^x dx/g(x) = A \int_{t_c}^t \exp(-\Delta E_a/RT) dt$$

A - fator pré-exponencial
E_a - energia de ativação
R - constante dos gases
T - temperatura em kelvin.

(equação 13)

Mediante a 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 integração da equação anterior (Ozawa 1981):

$$E_a = -(R/b) \cdot \Delta \log \beta / \Delta (1/T)$$

E_a - energia de ativação, J / mol
 R - constante dos gases, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹
 T - temperatura, K.
 b = 0,457 / K (grau de liberdade)
 β - razão de aquecimento, K / min

(equação 14)

5.12.2. Espectroscopia de Absorção 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. Todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético têm associados certa quantidade de energia, dada por:

$$E = h \nu = h (c / \lambda) = h c \nu$$

E , a energia (Kg m² / s² ou J)
 h , constante de Plank (6,6261 × 10⁻³⁴ m² kg / s ou J s)
 ν , frequência (s⁻¹ ou Hz)
 c , velocidade da luz (m / s)
 λ , comprimento de onda (cm)
 ν , número de onda (cm⁻¹)

(equação 15)

A área das bandas características de interação entre a piridina e a zeólita (tópico 2.6) foram usadas para calcular a acidez de cada sítio, Lewis e Brönsted, por meio da equação (LOIOLA *et al.*, 2010):

$$Q_{L,B} = (A_{L,B} \pi D^2) \cdot (4 w E_{L,B})^{-1}$$

D = diâmetro da pastilha (cm)

w = massa da amostra (g)

A_{L,B} = absorvância

E_{L,B} = coeficiente de extinção da interação de piridina com os sítios ácido:

de Lewis → **E_L** = 2,22 ± 0,21 cm.μmol⁻¹

de Brönsted → **E_B** = 1,67 ± 0,12 cm.μmol⁻¹

(equação 16)

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

5.12.3. Difractometria de Raios-X (Refinamento)

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) cujos comprimentos de onda têm valores próximos dos das distâncias entre os planos cristalográficos; 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:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

λ é o comprimento de onda

n o número de planos de átomos

d a distância interplanar, fazendo-se corresponder a um dado plano de índices (*h k l*) um único ângulo **θ**.

(equação 17)

Dado que os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades.

Para o estudo das estruturas cristalinas os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal.

O método Rietveld (1967) é aplicado após fazer a medida de difração de Raios-X ou de Nêutrons em uma amostra policristalina, obtendo-se um perfil de difração (difratograma observado). Este método tem como principal objetivo fazer ajustes (refinamento), mais precisamente de parâmetros chamados estruturais e instrumentais, mediante um padrão já existente (modelo teórico ou modelo inicial), com base em um banco de dados (varias informações a respeito da estrutura do material) de maneira a gerar um perfil teórico (difratograma calculado). Os ajustes são feitos com o uso do método matemático chamado de mínimos quadrados, onde o programa procura minimizar a função S_i , que é definida como a soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença da intensidade observada e a calculada (Young 1995):

$$S_i = \sum W_i (I_{i(\text{obs})} - I_{i(\text{calc})})^2$$

S_i , soma sobre todos os pontos

$W_i = 1 / I_{\text{obs}}$ (corresponde ao desvio para cada ponto)

$I_{i(\text{obs})}$, intensidade observada para o i-ésimo ponto no padrão de difração

$I_{i(\text{calc})}$, intensidade calculada para o i-ésimo ponto no padrão de difração

(equação 18)

O método dos mínimos quadrados é um modelo matemático capaz de encontrar o melhor ajuste, de uma serie de parâmetros (chamados de parâmetros refináveis), para o modelo inicial. O método tenta minimizar a diferença entre o quadrado das distâncias tomadas na vertical. Esses parâmetros permitem calcular através de um algoritmo um padrão de difração modelo, adequado à fase que se pretende estudar, isso é feito variando os parâmetros

de forma que a soma das diferenças entre a intensidade observada e a calculada, elevada ao quadrado atinja um valor mínimo.

É importante ressaltar que o refinamento precisa seguir uma seqüência, onde normalmente os primeiros parâmetros que são refinados, chamados instrumentais são: fator de escala (entre as intensidades calculada e experimental), *background* (linha de base), *W*, *NA* e *NB*. Logo em seguida são ajustados os parâmetros estruturais, os quais estão relacionados com a amostra: parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*) e quando necessários os ângulos (α, β, γ) entre os vetores; posições atômicas (*x*, *y*, *z*), parâmetros térmicos (isotrópicos ou anisotrópicos) e por último o *V*, *U* e *W* (CAGLIOTTI, 1958), que são parâmetros de ajustes da largura a meia-altura, *FWHM* (*Full Width at Half Maximun*), expressa na forma:

$$(\text{FWHM})^2 = \mathbf{U} \tan^2\theta + \mathbf{V} \tan\theta + \mathbf{W} = (\beta_{\text{inst}})^2$$

FWHM é a largura de pico a meia altura.

U (0.0037), **V** (-0.0033) e **W** (0.0115) são parâmetros de ajustes da largura a meia-altura, foram obtidos a partir do arquivo de saída extraído dos parâmetros de refinamento do método Rietveld da amostra de LaB₆.

β_{inst} foi obtido do pó de LaB₆ (SRM660-National Institute of Standard Technology) padrão.

(equação 19)

O perfil calculado deve se ajustar ao máximo do perfil observado. Observe que o método nem sempre vai conseguir um ajuste perfeito entre o perfil inicial e o perfil final (calculado), e por conseqüência, o difratograma calculado também nem sempre será exatamente igual ao observado. A diferença relativa entre as curvas ajustadas é chamada de resíduo (LIMA 2015). Esse ajuste nos dá vários valores referentes aos parâmetros refinados, ou seja, quanto mais próximo o difratograma calculado estiver do observado, mais próximo da realidade vai ser a estrutura calculada (SCHERRER 1918).

O refinamento, usando o método Rietveld foi feito com o padrão de difração de pó usando o software DBWS9807 (BLEICHER; SASAKI; PAIVA-SANTOS, 2000). Esse é um programa escrito em linguagem Fortran e exibido em uma plataforma gráfica, cujo objetivo é refinar dados obtidos pelo difratômetro de raios-X, que possui duas linhas de emissão característica (*K α 1* e *K α 2*).

O resultado do refinamento pelo método Rietveld é usado para o cálculo do tamanho da partícula a partir da equação de Scherrer (AZÁROFF 1968):

$$L = (k \lambda) / \beta \cos\theta$$

k é o coeficiente de forma do ponto de rede recíproca ($k \approx 1$ considerando uma forma esférica do ponto).
 β (em radianos) é a largura do pico a meia altura (FWHM) do pico
 θ é o ângulo de Bragg.

(equação 20)

O valor de β , considerando uma distribuição gaussiana para todos os picos, foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = [(\beta_{\text{exp}})^2 - (\beta_{\text{inst}})^2]^{1/2}$$

β_{exp} é a largura do pico medido da amostra a ser analisada.
 β_{inst} é a largura do pico associado à divergência do feixe de raios-X incidente na amostra.

(equação 21)

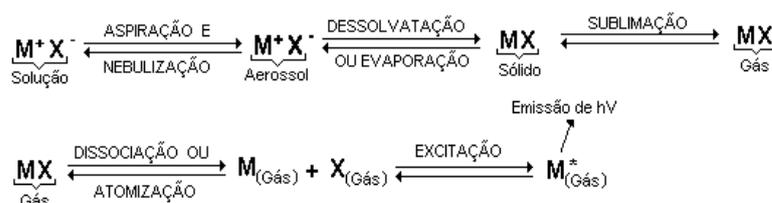
As análises foram realizadas no laboratório de cristalografia do Departamento de Física da UFC em um difratômetro de raios-X (método do pó) usando uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ da marca Philips (Cu $K\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{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

5.12.4. Fotometria de Chama

A espectrometria de emissão atômica por chama é uma alternativa instrumental de baixo custo em relação à sua ampla aplicabilidade para determinação Na^+ em diferentes amostras simples e que requerem tratamento prévio mínimo.

Neste trabalho, a amostra contendo o cátion metálico (Na^+) em solução é inserida em uma chama na forma de um aerossol por um sistema de bombeamento e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas (OKUMURA, 2004). A chama excita os átomos induzindo a amostra a emitir radiação eletromagnética; a intensidade da luz emitida é proporcional à concentração desta espécie química de interesse, ou seja: $I = k C$.

Os processos mostrados diagramaticamente a seguir ocorrem durante o processo de medida da intensidade de um determinado analito:



(equação 22)

Uma curva de calibração foi traçada usando as concentrações de 5, 20, 50, 75 e 100 ppm como padrão de Na^+ para uma respectiva leitura de absorvância. Os valores de absorvância das amostras analisadas (lixiviados do cultivo de feijão e sobrenadantes das trocas iônicas) foram aplicados a uma equação de reta, correspondendo a um dado valor de concentração. O fotômetro de chama utilizado é da marca Analyser modelo 910.

5.12.5. Espectroscopia Mössbauer

Tal como o átomo, o núcleo também é um sistema de ligado que pode apresentar diversos estados quânticos, dotados de valores de energia bem definidas. Habitualmente, um átomo se encontra no chamado estado fundamental, que é o de energia mais baixa. Entretanto, quando um núcleo resulta de uma desintegração radiativas, ele geralmente se apresenta num de seus inúmeros estados excitados, que possuem maior energia. Tais estados são, porém,

instáveis, pois o núcleo, em pouquíssimo tempo, retorna a seu estado fundamental, emitindo um fóton. Essa radiação eletromagnética de altíssima energia é chamada fóton gama. Um estado excitado cuja vida média é τ , em geral, não pode ser representado por um único valor de energia. As transições nucleares de um estado excitado para o estado fundamental envolvem uma faixa de energia ΔE .

A técnica envolvida na espectroscopia Mössbauer usa raios gama emitido a partir de um núcleo em um estado excitado de energia E_e , sofrendo uma transição para o estado fundamental de energia E_g . O quantum de energia emitido é igual a diferença entre o dois estados de energia: $E_0 = E_e - E_g$. Sob determinadas condições que explicitaremos adiante, o raio gama emitido do núcleo da fonte radiotiva pode ser totalmente absorvido por um núcleo da mesma espécie, que na experiência é a amostra do material que esta sendo analisado. Quando o emissor decai emitindo um fóton com a energia necessária e suficiente para excitar o absorvedor, ocorre o que chamamos de absorção ressonante nuclear ou Efeito Mössbauer.

Atualmente, os experimentos Mössbauer são feitos movendo a fonte relativamente ao absorvedor (alguns poucos são feitos movendo-se o absorvedor e mantendo-se a fonte parada) de uma forma controlada e registrando os quanta-g transmitidos como uma função da velocidade relativa (efeito Doppler). O espectro Mössbauer (curva da transmissão relativa versus velocidade Doppler) mostra máxima ressonância e, portanto, mínima transmissão relativa em velocidades onde as linhas de emissão e absorção superpõem-se idealmente.

Como a largura de linha das transições nucleares é pequena, para núcleos de meia vida relativamente longa, a absorção ressonante é, nestes casos, extremamente sensível a variações nas energias dos níveis nucleares. Assim, pode-se analisar a vizinhança eletrônica do núcleo através das interações hiperfinas. As principais interações hiperfinas são: Deslocamento Isomérico (δ) ou *Deslocamento químico* (interação energética da parte da nuvem eletrônica com a carga nuclear dentro do volume do núcleo); *Desdobramento Quadrupolar* (ΔEQ) (distribuição assimétrica da carga nuclear); *Interação Magnética* (H_{eff}) (Um núcleo atômico no estado de energia E e número quântico de spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético $\rightarrow \mu$ e pode interagir com um campo magnético $\rightarrow H$ existente na região nuclear.).

Os espectros Mössbauer foram registrados em modo de transmissão, à temperatura ambiente por um espectrômetro Comtec FAST. Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidade operando no modo sinusoidal, variando de $-4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a $+4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a fim de se observar todas as transições de energia possíveis dos parâmetros hiperfinos dos núcleos de ^{57}Fe . As amostras foram devidamente secas em estufa a 393K por 2 horas e maceradas até granulometria adequada, e em seguida foram colocadas em

porta-amostra de acrílico com fenda circular de 0,5 cm de espessura e diâmetro de 0,5 cm. Os fótons transmitidos foram detectados por uma câmara de ionização operando no modo contador proporcional, enquanto um analisador multicanal foi utilizado para contagem e definição dos espectros.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

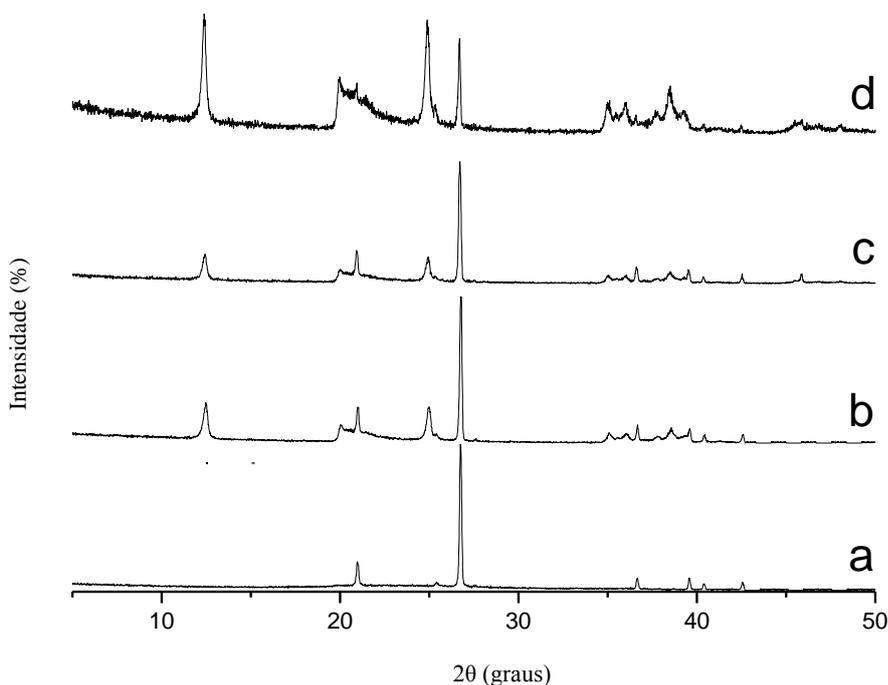
6.1. Preparação das argilas caulínicas

A sedimentação tem um papel fundamental, em se tratando da eficiência do método de Stokes, pois ao realizá-la retirou-se grande parte de areia (quartzo, um agregado mineral abundante nos pegmatitos, e de maior densidade) e silte, permanecendo a caulinita em maior percentual, além de evidenciar os picos da caulinita antes inibidos pelo alto índice de difração do quartzo.

Observou-se nas difrações de raios-X (Figura 18) que, embora o método seja reconhecidamente eficiente, não foi tão eficiente quanto o esperado, pois não foi possível a eliminação de todo o quartzo. Numa análise mais detalhada, em que se avaliou uma possível retenção de quartzo pelos agregados ferrosos, ficou evidente que ao se retirar os agregados por solubilização/complexação de ferro com ácido oxálico uma maior quantidade de quartzo foi eliminada durante a sedimentação.

A presença de quartzo em quantidade significativa se dá devido à origem da argila, que é proveniente de paleotermitas (depósitos areno-argilosos) e metatufos (depósitos residuais).

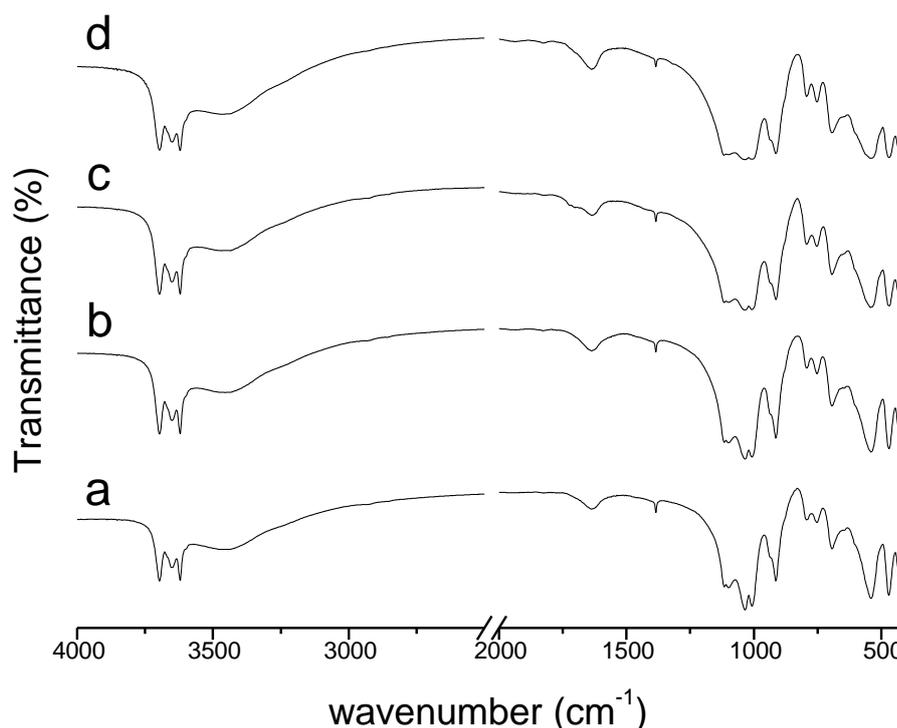
Figure 18 – Difratogramas de caulim com ferro (a), caulinita com ferro (b), caulim sem ferro (c) e caulinita sem ferro (d)



Nas análises espectroscópicas de infravermelho (Figura 19), não se observa nenhuma diferença significativa entre as amostras.

Todas as bandas nas figuras “a” são características do caulim, conforme cita a literatura (BREEN *et al.*, 2007): 430, 472, 532, 696, 754, 793, 914, 1005, 1045 e 1115 cm^{-1} .

Figure 19 – Espectros de infravermelho de caulim com ferro (a), caulinita com ferro (b), caulim com ferro (c) e caulinita com ferro (d).



A Figura 20 e Figura 22 exibem as curvas termogravimétricas das caulinitas branca e vermelha, respectivamente, em cinco taxas de aquecimento. Na Figura 20, as curvas da amostra de caulinita branca apresentaram um evento em 500 °C, evidenciando a desidroxilação do alumínio da caulinita que está em simetria octaédrica, passando para a simetria tetraédrica (PTACEK *et al.*, 2010). Isto indica que as hidroxilas (OH) ao serem eliminadas dos sítios octaedros, resultam na destruição das folhas 1:1. As curvas de caulinita vermelha apresentam dois eventos: o primeiro em torno de 340°C o qual tem sido atribuído a presença da FeO(OH) , e o segundo evento em torno de 500°C, indicando comportamento típico de caulinitas conforme pode ser visto na Figura 19.

Figura 20 – Análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas da caulinita branca.

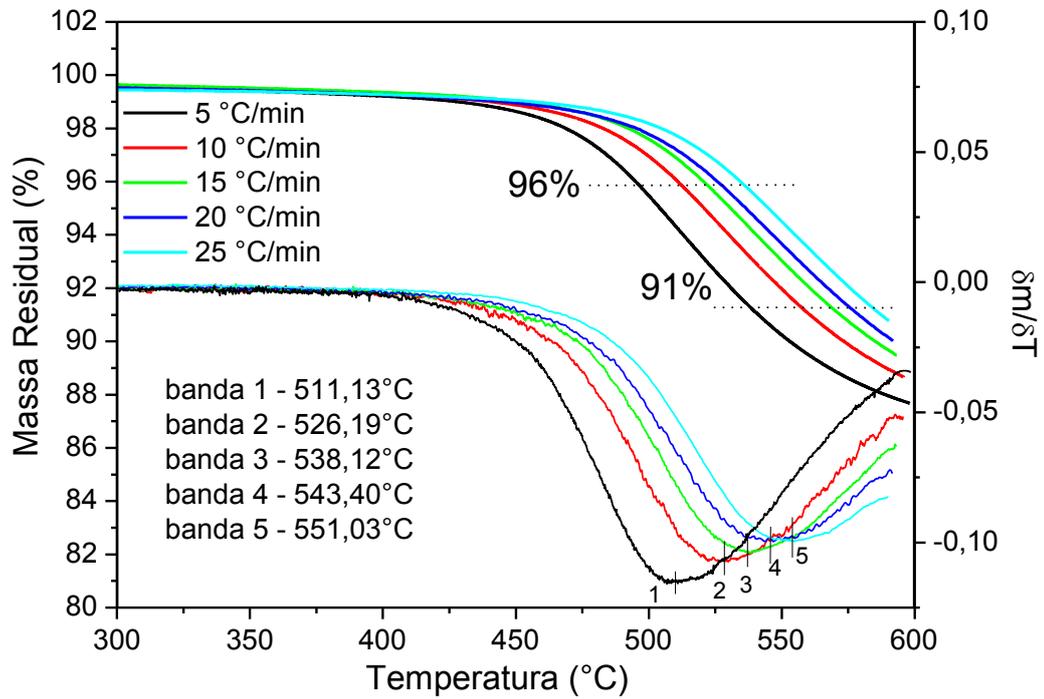


Figura 21 – Logarítmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra de caulinita branca.

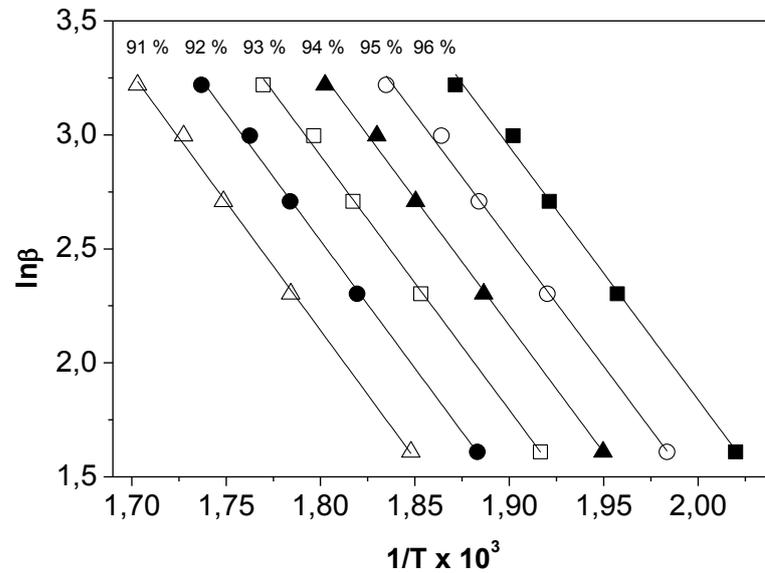


Figura 22 – Análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas da caulinita vermelha.

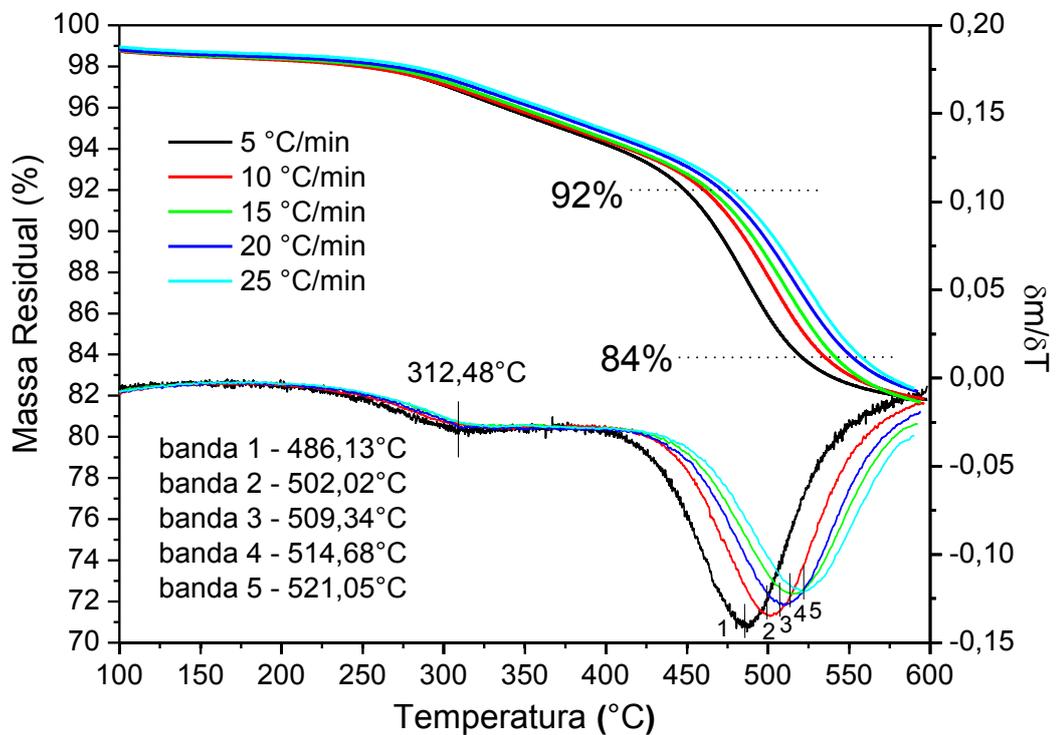
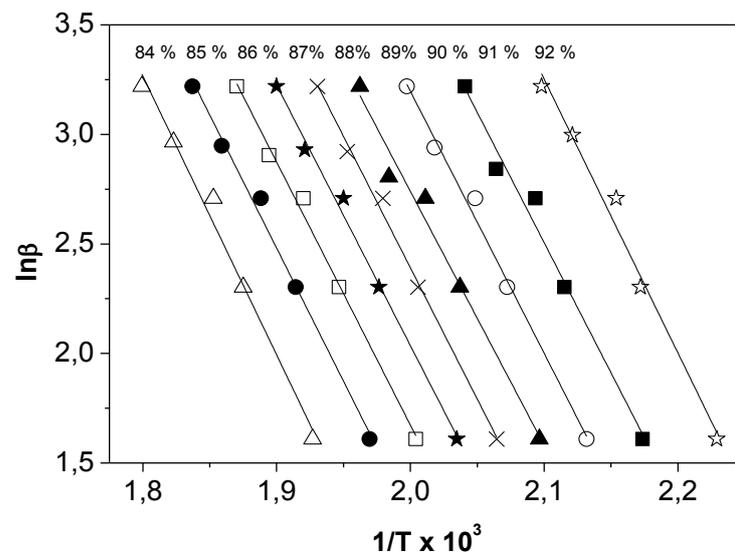


Figura 23 – Logaritmo de Beta em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da amostra de caulinita vermelha.

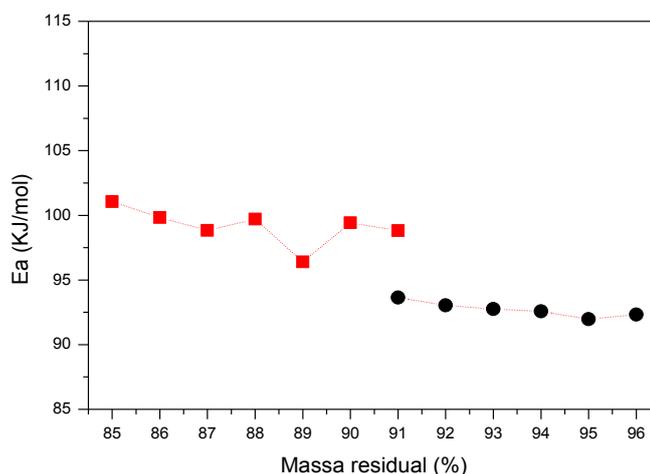


O cálculo da E_a foi realizado pelo método de OZAWA, 1970. Este método relaciona cada temperatura da taxa de aquecimento entre 5 a 25°C com uma quantidade de perda de massa fixa. O coeficiente angular da reta permite encontrar a E_a para cada percentual da perda

de massa. A Figura 3 mostra a relação entre E_a e a massa residual escolhida para as faixas de 96 - 91 % e 92 - 84 % para a caulinita branca e vermelha respectivamente.

As energias de ativação média da caulinita vermelha e branca foram 100,0 kJ/mol com variância de 8,0 , e 92,0 kJ/mol com variância de 0,3 , respectivamente. Na faixa de 450 a 500 °C tanto caulinita branca quanto a vermelha se comportaram de formas diferentes devido a variação de suas energias, isto ocorre pelo fato da caulinita branca não conter ferro isomórfico, conferindo uma maior estabilidade térmica. Observa-se que para a caulinita vermelha, a não linearidade entre o aumento da perda de massa com a E_a indica possivelmente a presença de ferro (II) em sítios octaédricos.

Figura 24 – Energia de Ativação versus massa residual das amostras de caulinita Campos Sales-CE (■) e caulinita Campina Grande-PB (●).

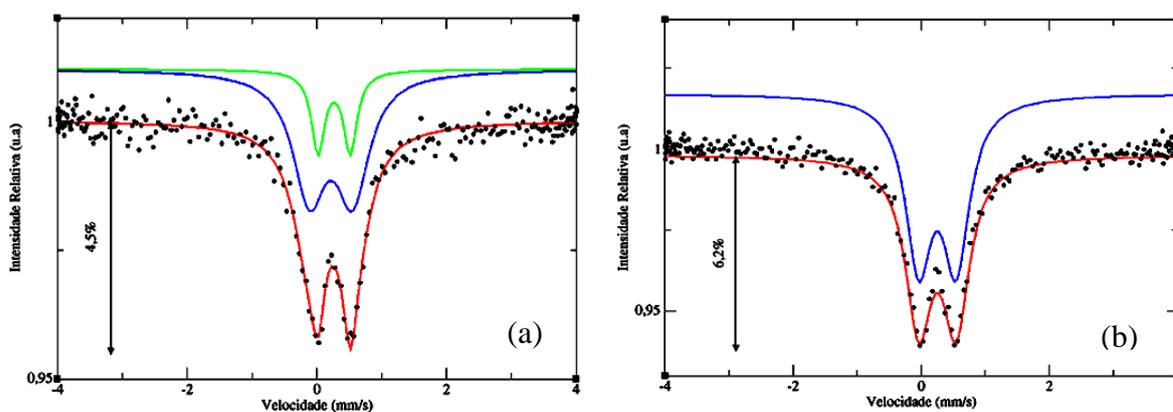


Em caulinitas, o alumínio pode ser parcialmente substituído por ferro estrutural que ocupam sítios tetraédricos (Fe^{3+}) e/ou octaédricos (Fe^{3+} e Fe^{2+}) (CASTELEIN *et al.*, 2002; LOMBARDI *et al.*, 2002). A simetria de ferro, bem como seu estado de valência pode ser detectado por meio de espectroscopia de Mössbauer (BENTABOL, CRUZ e HUERTAS, 2009) bem como elucidar questionamentos de como o ferro pode afetar a estabilidade térmica do material obtido como mostrado na Figura 25.

Os resultados das medições, como o desvio isomérico (δ), o efeito quadripolo (QS) podem identificar a simetria e como também distinguir entre os estados de oxidação do ferro em diferentes sítios estruturais respectivamente. Observou-se que para a mistura o δ foi de 0,26 e 0,22 e o QS foi de 0,49 e 0,66; já para a caulinita o δ foi de 0,31 e 0,32 e o QS foi de

0,69 e 0,66. Pelo que os dados apresentam o ferro esta em simetria octaédrica com estado de oxidação III.

Figura 25 – Espectro de Mössbauer a 300K das amostras metacaulim do caulim de Campos Sales-CE (a) e caulim de Campina Grande -PB (b).



6.2. SÍNTESE DA ZEÓLITA LTA

6.2.1. Sínteses em escala piloto

Para melhor conhecimento do material utilizado como fonte de silício e alumínio na síntese foram realizadas as análises químicas dos dois caulins (branco e vermelho). Análises químicas (Tabela 4) descartam a existência de minerais como ilita devido ao baixo percentual da espécie potássio encontrada no caulim de Campos Sales e caulim de Campina Grande. A análise química do caulim de Campina Grande-PB (espectroscopia de emissão atômica), caulim branco, foi fornecida juntamente com material pela empresa CAULISA S/A, após “perda ao fogo”. A análise química do caulim de Campos Sales, caulim vermelho, foi fornecida pela Profa. Dra Iranir Clezar Mattos do departamento de Geologia da UFC, realizando análise Semi-Quantitativa de Fluorescência de raios-X.

Tabela 4 – Análises Químicas das argilas: caulim Campos Sales – CE e caulim de Campina Grande-PB.

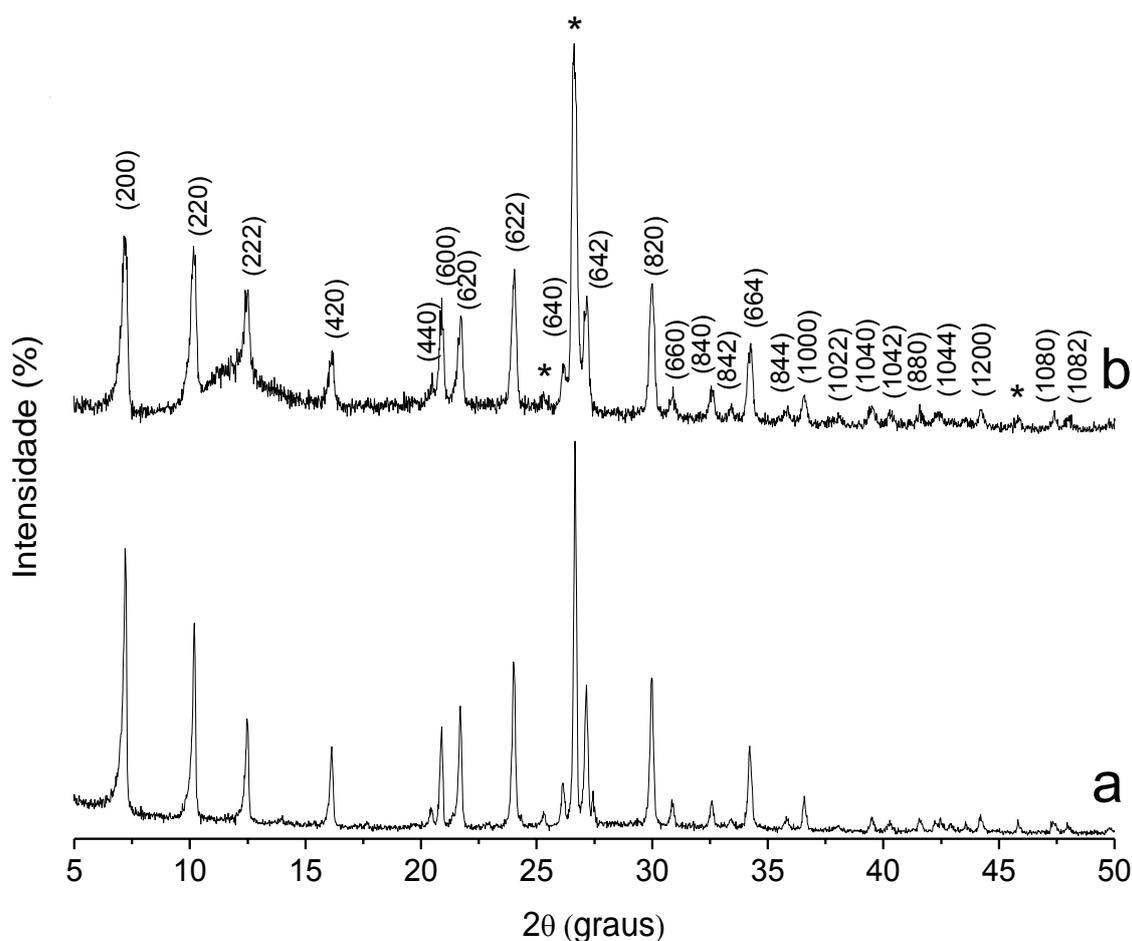
Argila	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P.F.
Caulim do CE	55,51	25,75	2,37	0,27	0,10	0,10	0,20	0,97	14,73
Caulim da PB	52,84	44,00	0,60	0,05	traços	0,04	0,06	0,02	2,39

O resultado da análise química do caulim de Campos Sales evidencia que na sua composição mineralógica as amostras podem conter minerais argilosos e com quartzo, feldspato, mica e óxido/hidróxido de Ferro. Esta se aproxima da composição química da caulinita pura, sendo provenientes do campo de paleotermitas (MATTOS *et al.*, 2009).

A razão Si:Al no caulim branco é aproximadamente igual a 1 (um). Esta proporção, que é mantida mesmo após calcinação, é essencial para síntese da zeólita A. Esta proporção não é vista no caulim vermelho devido à presença de quartzo em maior quantidade nesta.

Os difratogramas da Figura 26 apresentam os produtos das sínteses realizadas em escala piloto com as amostras NaA-PBnat e NaA-CENat.

Figura 27 – Difratograma de Raios-X das sínteses realizadas em escala piloto com as amostras NaA-PBnat (a) e NaA-CENat (b) (os números em cada pico são os *hkl*).



Na síntese realizada a partir do caulim puro, obteve-se uma zeólita 4A pura, conforme esperado; na síntese realizada a partir de argilas caulínicas, também obteve-se Zeólitas do tipo NaA.

Através do refinamento (Figuras 28 e 29) 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.

Figura 28 – Difratoograma de raios-X da zeólita 4A obtida (pontos preto) e difratograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (linha contínua cinza).

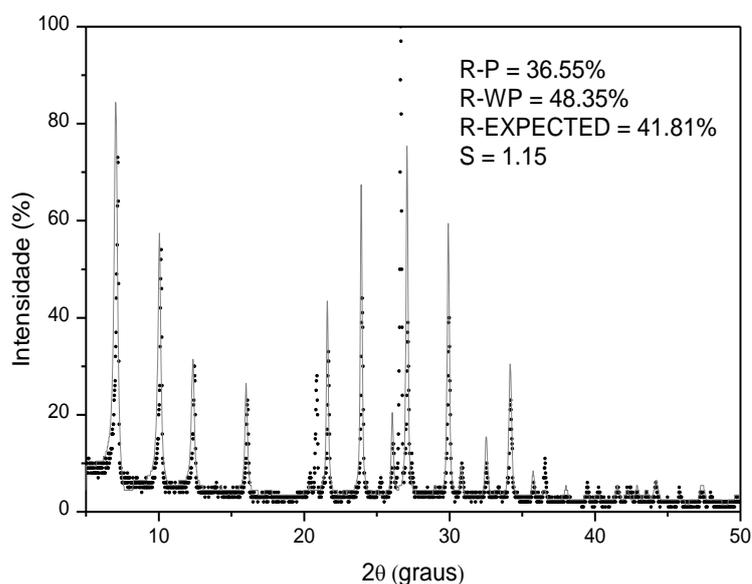
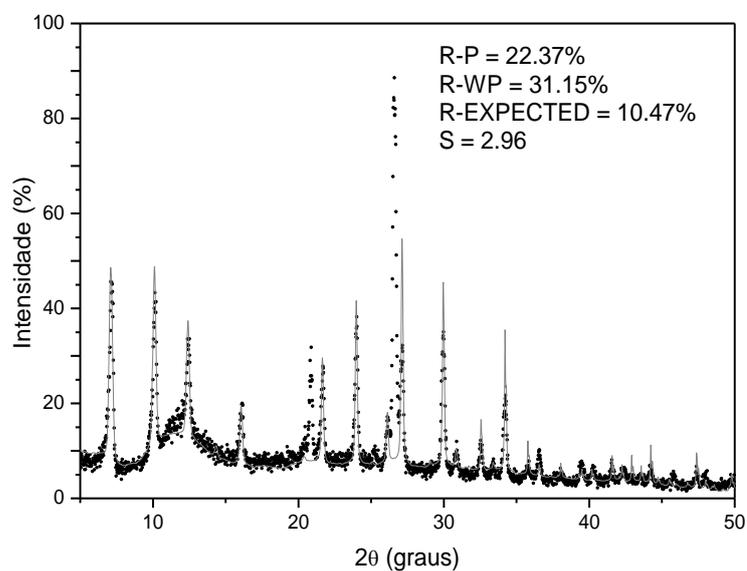


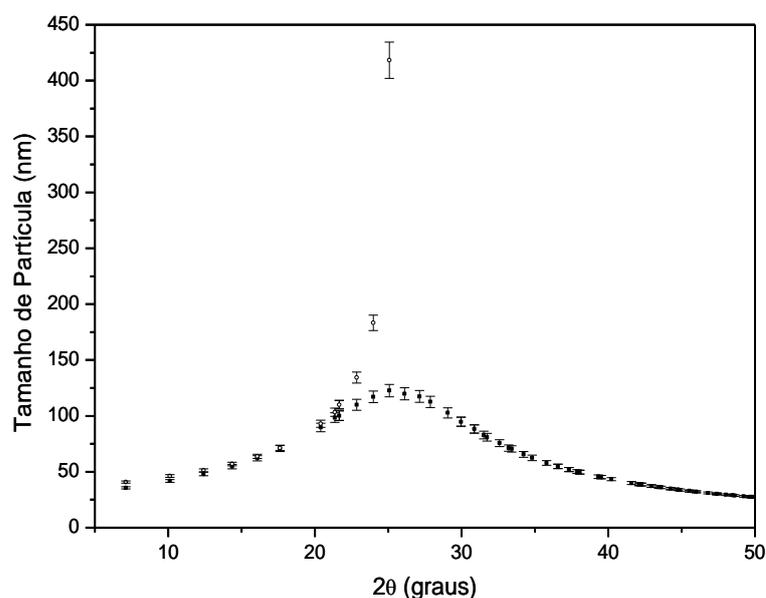
Figura 29 – Difratoograma de raios-X da zeólita 4A obtida (pontos preto) e difratograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (linha contínua cinza).



Constatou-se que as zeólitas A sintetizadas pertencem ao sistema cristalino cúbico e ao grupo espacial Fm3c. Os dados provenientes do refinamento indicam os seguintes parâmetros cristalográficos: $a = b = c = 24,497 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Para as zeólitas branca e vermelha, os valores dos erros, respectivamente: erro esperado (*R-EXPECTED*) foram de 41,81 % e 10,47 %; os erros obtidos (*R-WP*) foram de 48,35 % e 31,15 %; as razões *R-WP/R-EXPECTED* foram iguais a 1,15 e 2,96. Estes valores são considerado ótimo por se tratar de uma amostra de elevado grau de cristalinidade como é o caso das zeólitas, além de serem sintetizadas em escala relativamente alta comparado às sínteses realizadas comumente em laboratórios de pesquisa. O erro esperado pode ser interpretado como o difratograma calculado tendo 51,65 % e 68,85 % de semelhança com o difratograma obtido experimentalmente, o que não caracteriza um produto de qualidade ou pureza baixa, visto que claramente se observa a coincidência dos picos referente ao padrão zeolítico. Pode-se atribuir esse erro elevado à não realização do refinamento da segunda fase cristalográfica, por dificuldades operacionais para encontrar um padrão cristalográfico referente aos picos da posição 2θ $21,8^\circ$ e $26,7^\circ$, atribuídos inicialmente à agregados ferrosos, silte e quartzo.

Com base dos resultados do refinamento, obtive o gráfico do tamanho de partícula da zeólita mediante aplicação na Eq. de Scherrer, e assim representado-lo na Figura 30, para a zeólita branca e vermelha. No caso da zeólita vermelha, não foi possível fazer esse cálculo em todos os ângulos de difração.

Figura 30 – Tamanho de partícula calculado para a zeólita sintetizada a partir do caulim de Campina Grande.



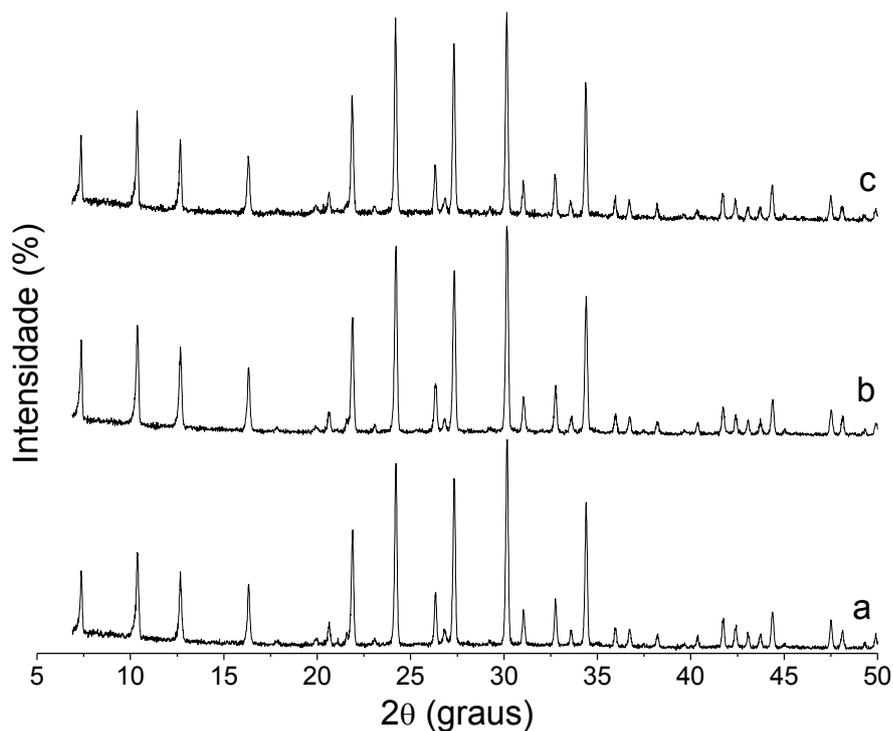
Os resultados obtidos mostram que o tamanho de partícula varia de 26,8 a 122,7 nm, e valor médio de 56,7 nm e mediana 45,4 nm. A curva mostrada no gráfico da Figura 30 possui comportamento gaussiano, típico de sistemas cúbicos.

As duas sínteses realizadas a partir das argilas naturais (caulim de Campina Grande-PB e caulim de Campos Sales-CE) resultaram na zeólita A com graus de cristalinidade satisfatório, com todos os picos correspondentes aos planos cristalográficos do padrão LTA. No entanto, apenas o produto da síntese a partir da amostra NaA-CEnat apresentou uma distorção no plano 222. No geral, essa última amostra, apresentou uma medida com ruídos mais pronunciados, devido a presença de ferro. A combinação de certos comprimentos de onda ($K\alpha^{Cr} = 0.229100$ nm; $K\alpha^{Fe} = 0.193736$ nm; $K\alpha^{Cu} = 0.154184$ nm) e certos elementos pode levar a forte fluorescência, que fortalece o fundo num difratograma. Um exemplo forte é o da presença de ferro numa amostra, quando é usada radiação provinda de cobre. Neste caso, devem ser evitados elementos do ânodo com comprimento de onda menor que o comprimento de onda de elementos presentes na amostra.

A presença dos picos na posição 2θ em 25,3, 26,5 e 45,8 graus são tratados mais a diante.

Verificou-se também o efeito da utilização do mesmo sobrenadante em sínteses realizadas em seqüência, cujos difratogramas de raios-X estão representas pela Figura 31.

Figura 31 – Sínteses reutilizando sobrenadantes: 1 vez (a), 2 vez (b), 3 vez (c).



A reutilização não afetou em nada o processo de cristalização da zeólita, tão quanto à obtenção do produto final da síntese.

6.2.2. Avaliação do Mecanismo de Síntese da Zeólita

Verificou-se na primeira etapa de síntese, que houve solubilização do aluminossilicato seguida de precipitação de um sólido amorfo. Este sólido representa o precursor de um processo térmico de solubilização do silicato, onde a estrutura do gel é despolimerizada por íons OH^- , produzindo espécies solúveis, enquanto que o cátion hidratado atua como um template para a formação de um núcleo-cristal chamado de unidade sodalita, fase metaestável, na etapa posterior. O tamanho e carga do cátion hidratado que serve como um sítio de nucleação para a unidade de estrutura poliedral. O envelhecimento da mistura reacional ocorre via oligomerização do metacaulim, uma estrutura com cristais na fase metaestável, como sugerem os espectros na região do infravermelho, devido ao aparecimento de bandas referentes a grupos silanóis. O envelhecimento proporciona diminuição na duração da cristalização e no tamanho dos cristais nos produtos finais (LI *et al.*, 2004). Na terceira etapa, com a indução térmica, ocorre a formação de núcleos cristalinos criados pela interface sólido-líquido (barreira de energia livre). Na transição para a quarta etapa, ocorre a cristalização devido ao tempo de indução requerido para formação do núcleo. A nucleação e a separação dos componentes líquidos e sólidos da mistura reacional levam à cristalização das zeólitas (BRECK, 1974). Não houve alteração no perfil dos difratogramas na quarta etapa, porém o rendimento foi maior ao final de todas as etapas propostas. A zeólita obtida a partir da argila de Campos Sales, que possui ferro em substituição isomórfica ao alumínio, não apresentou alterações em seu difratograma correspondente da zeólita A (Figura 31). Foi observado também que os difratogramas da argila de Campina Grande (Figura 32) tiveram o mesmo comportamento.

Figura 32 – Difratoograma de Raios-X das etapas da síntese com caulim Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).

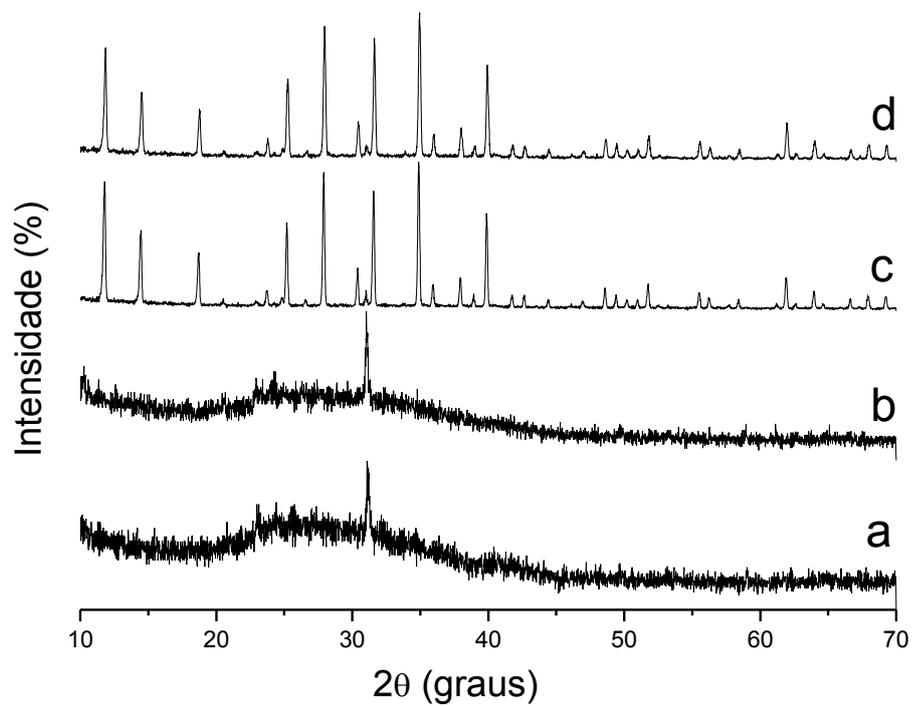
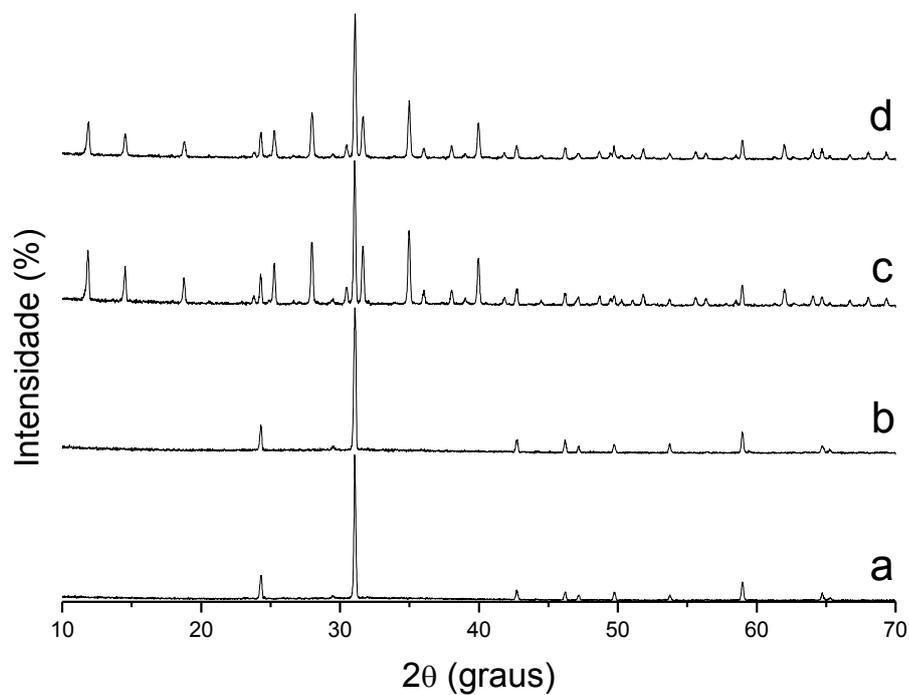


Figura 33 – Difratoograma de Raios-X das etapas da síntese com caulim Campos Sales-CE natural (NaA-CENat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).



As Figuras 34 (“c” e “d”) e 35 (“c” e “d”) mostram uma banda de deformação da ligação OH da água em **1655 cm⁻¹** (SILVERSTEIN *et al.*, 1979), em **459 cm⁻¹** referente às vibrações internas de deformações das ligações T—O (anéis duplos de quatro membros, D4-R), em **559 cm⁻¹** (vibrações externas do D4-R), em **731 cm⁻¹** (vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T(Si, Al)—O), em **1014 cm⁻¹** (vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T(Si, Al)—O), em **1634 cm⁻¹** (deformação angular do grupo hidroxila) (HUANG e JIANG 1997; SILVA *et al.*, 2012). Na Tabela 5 é mostrado um resumo de diferentes absorções no infravermelho com suas respectivas interpretações.

Comparando os espectros moleculares na região do infravermelho da Figura 34 e 35, podemos observar que a formação da célula unitária zeólita ocorre apenas após a cristalização devida o surgimento das bandas em 467, 567, 671 e 997 cm⁻¹. Compete esclarecer que esses valores são próximos dos observados no caulim, 472, 532, 696 e 914 cm⁻¹ (BREEN *et al.*, 2007).

As bandas características da zeólitas não são observadas após etapa de envelhecimento, conforme os espectros “b”. Nesta etapa, a mistura reacional apenas favorece a despolimerização das partículas sólidas de sílica, proporciona diminuição na duração da cristalização e no tamanho dos cristais nos produtos finais.

Tabela 5 – Atribuição das bandas (cm⁻¹) observadas no infravermelho para zeólita A em comparação com outros trabalhos.

Neste trabalho cm ⁻¹ (Energia - 10 ⁻²⁰ J)	Hung <i>et al.</i> , 1997	Selim <i>et al.</i> , 2004	Yamada <i>et al.</i> , 2005	Loiola 2006	Silva <i>et al.</i> , 2012	Atribuição
459 (0,91)	467	453	460	467	453	D4-R (interno)
559 (1,11)	557	543	560	557	554	D4-R(externo)
731 (1,45)	668	659	660	669	663	ν_s T(Al, Si)-O (interno)
1014 (2,01)	1006	1002	1000	997	1002	ν_{ass} T(Al, Si)-O (interno)
1634 (3,25)	-	1658	1650	1655	1652	(O-H) da água
3448 (6,85)	-	3495	-	-	3439	ν (O-H) da água (banda larga)

Figura 34 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das etapas da síntese com caulim Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).

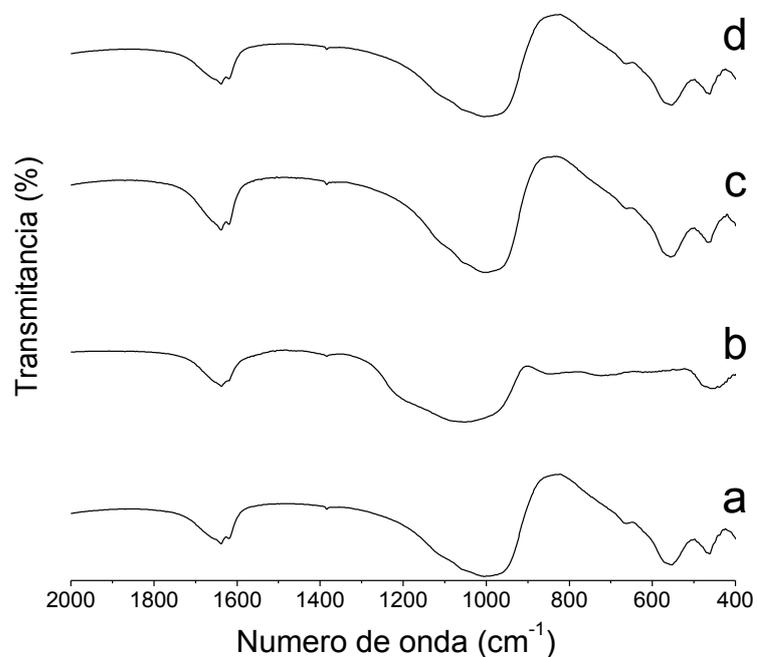
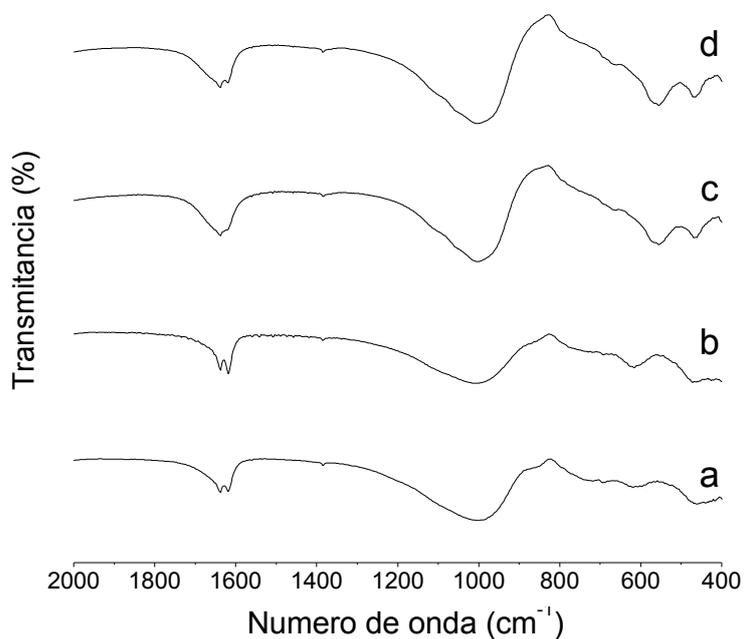


Figura 35 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das etapas da síntese com caulim Campos Sales-CE natural (NaA-CEnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).



A zeólita NaA apresenta um evento exotérmico em 155 °C e outro em 350 °C, conforme as curvas de DSC (Figura 36), 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.

Análises termodinâmicas (Figuras 36 e 37) mostram 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. Esse efeito pode ser observado nas análises de calorimetria exploratória diferencial das zeólita obtidas de ambas as argilas naturais, cujas bandas em 155 °C e 350 °C surgem após a cristalização.

Figura 36 – Calorimetria Exploratória Diferencial das etapas da síntese com caulim Campina Grande-PB natural (NaA-PBnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).

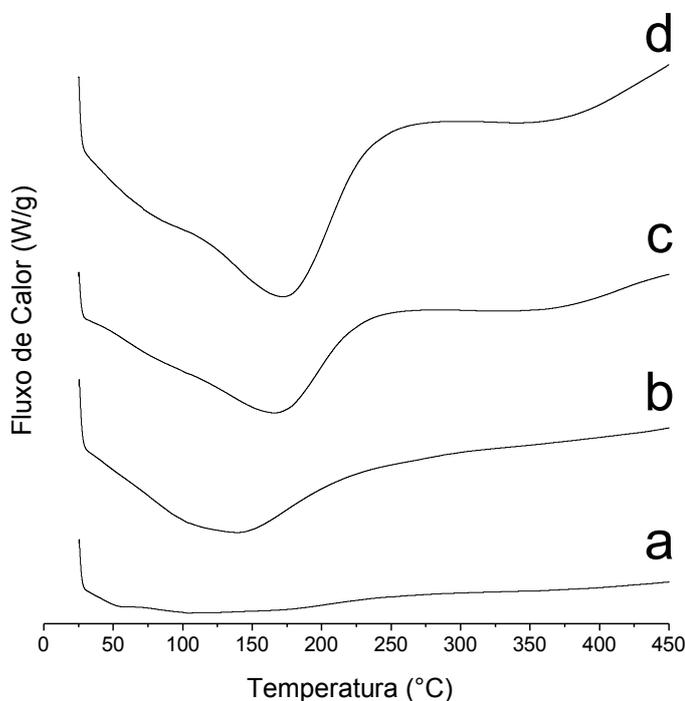
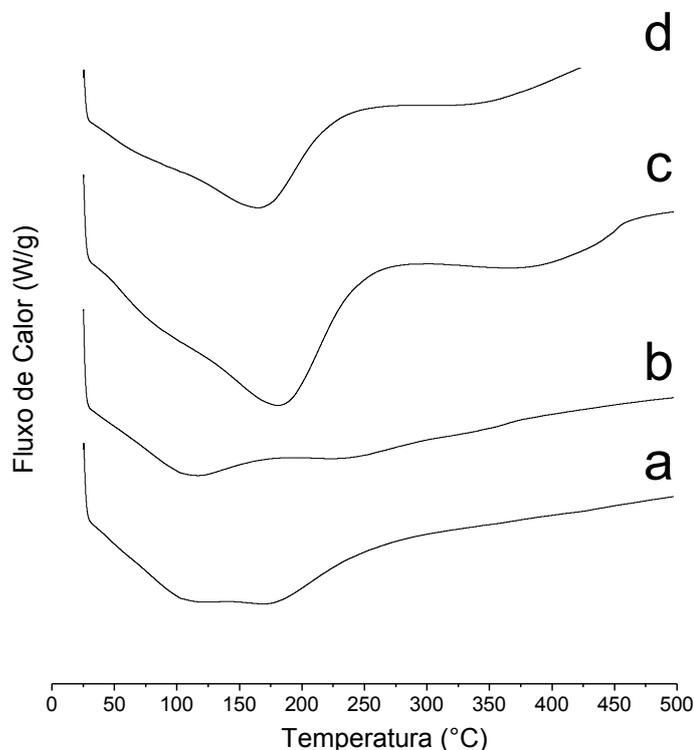


Figura 37 – Calorimetria Exploratória Diferencial das etapas da síntese com caulim Campos Sales-CE natural (NaA-CEnat): formação do gel (a); envelhecimento (b); cristalização I (c); cristalização II (d).



6.2.3. Influências dos argilominerais e minerais de ferro na síntese a partir de Caulim Campos Sales-CE

A obtenção de uma fase pura de filossilicato é desejável, e isto foi alcançado a fração de argila (caulinita) pura, como sugerem os difratogramas das zeólitas obtidas.

Os difratogramas da Figura 38 mostram que os resultados podem ser divididos em 3 grupos. O primeiro grupo são as amostras “a” e “b”, que são amostras naturais (caulins). O grupo 2 com as amostras “d” e “e” metacaulins, e amostra “c” com maior percentual de argila caulínica obtida de “b”. O grupo 3, constituído pela amostra “f” (padrão de zeólita A), e as amostras “g”, “h”, “i”, “j”, e “l”, correspondem às zeólitas obtidas.

Esta argila de Campos Sales-CE recebeu tratamentos distintos, sedimentação baseado na Lei de Stokes para a retirada da fração argilomineral (caulinita) e remoção de ferro solúvel por complexação com ácido orgânico. Segundo Mattos et al., 2009, as amostras de solo são de depósitos areno-argilosos apresentaram agregados ferrosos (goetita), e a presença de uma quantidade significativa de quartzo é devido a origem da argila, que é proveniente de

paleotermitas. A sedimentação tem um papel fundamental, em se tratando da eficiência do método de Stokes, pois ao realizá-la retiramos uma grande quantidade de areia (quartzo) e silte difratando em 20,8 e 26,7 graus, evidenciando os picos da caulinita antes inibidos pelo alto índice de difração do quartzo, mas permanecendo caulinita em maior percentual, (SILVA *et al.*, 2012).

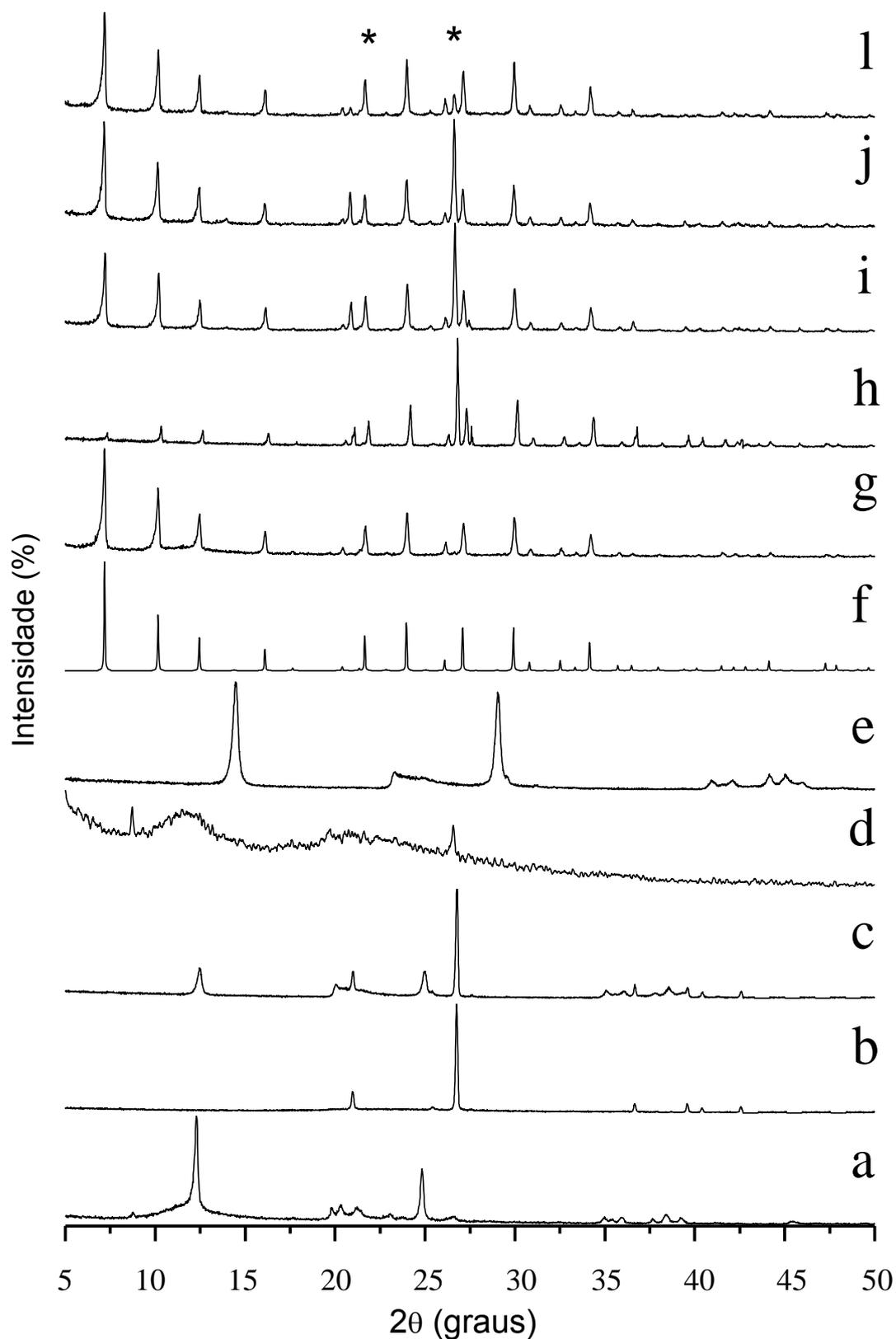
É possível perceber através das análises que há indicativo da presença de minerais agregados* nas amostras (f) e (g), mesmo após a síntese, independente da gênese da argila. Isso indica que esses minerais não interferem na síntese da zeólita, pois os picos coincidem com os do padrão cristalográfico.

Na síntese realizada a partir de um caulim puro, obteve-se uma zeólita 4A pura.

De forma análoga, no entanto, mais eficiente, ocorreu com as amostras onde houve a remoção de ferro, indicando que há retenção de quartzo pelos agregados ferrosos. Os picos das figuras 1 b, 1d, 2b e 2d são coincidentes com o padrão cristalográfico da zeólita 4A, porém, observa-se ainda a presença dos picos em 24,5 e 31,2 graus (quartzo retido pelos minerais agregados de ferro) com redução de intensidade na respectiva ordem das figuras citadas.

Análises anteriores de Mössbauer (Figura 25) indicaram que dentre os minerais agregados há a ocorrência de minerais de ferro, como hematita e goetita, Fe_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$), respectivamente.

Figura 38 – Difratoograma de raios-X das amostras com granulometria de 200mesh: NaA-PBnat (a); NaA-CEnat (b); fração caulinita de “b” (c); amostra “a” calcinada (d); amostra “b” calcinada (e); padrão cristalográfico da zeólita 4A (f); produto da síntese da amostra “a”(g), amostra “b” (h) e amostra “c”(i); produto da síntese da amostra “b” sem ferro (j) e amostra “c” sem ferro (l).



A seguir são apresentadas os difratogramas e infravermelhos para cada processo de síntese utilizando as amostras NaA-CEnat (Figura 39 e 40), NaA-CEarg (Figura 41 e 42), NaA-CEnatSFe (Figura 43 e 44), e NaA-CEargSFe (Figura 45 e 46).

Figura 39 – Difratogramas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulim com ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeólite 4A obtida a partir de “b” (d).

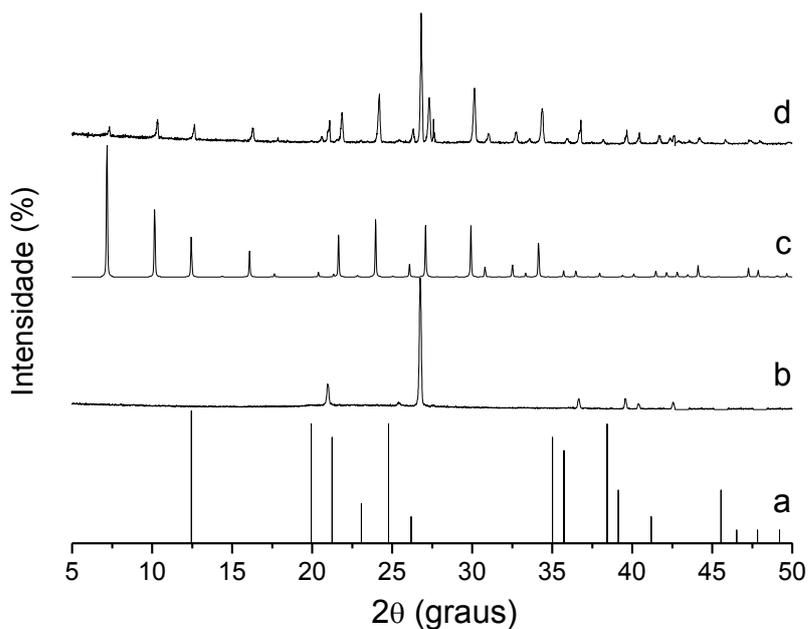


Figura 40 – Infravermelho: caulim com ferro (a), metacaulim com ferro (b), zeólite 4A obtida a partir de “a” (c).

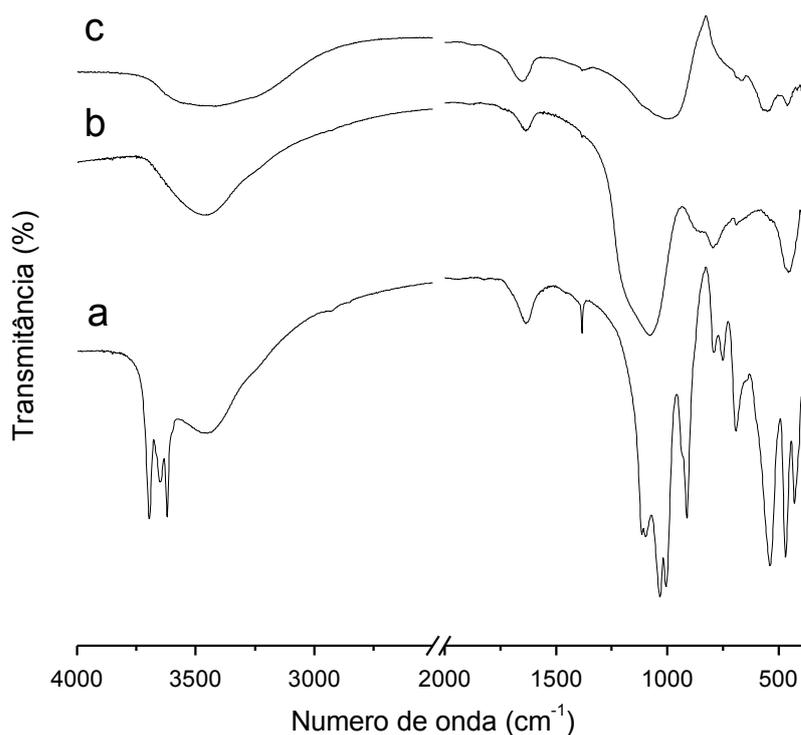


Figura 41 – Difratoformas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulinita com ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeolite 4A obtida a partir de “b” (d).

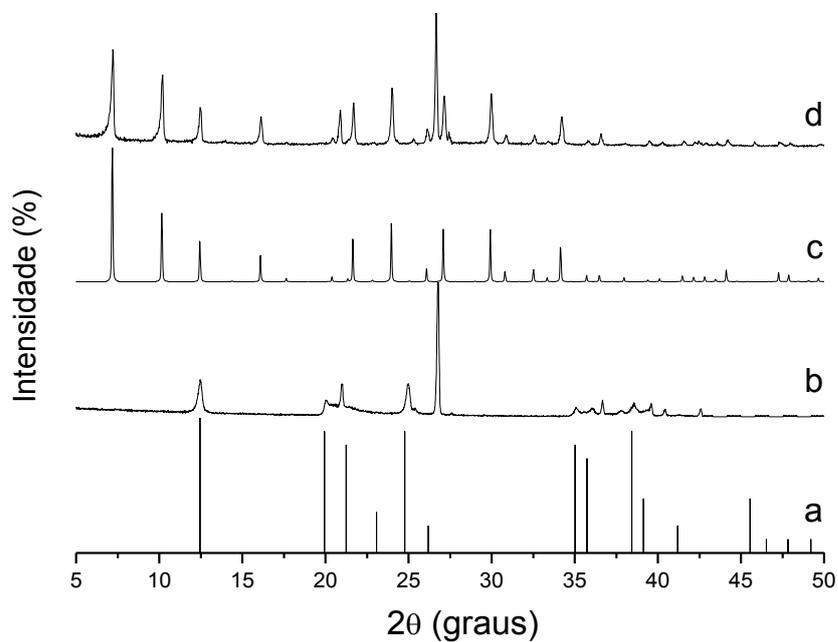


Figura 42 – Infravermelho: caulinita com ferro (a), metacaulinita com ferro (b), zeolite 4A obtida a partir de “a” (c).

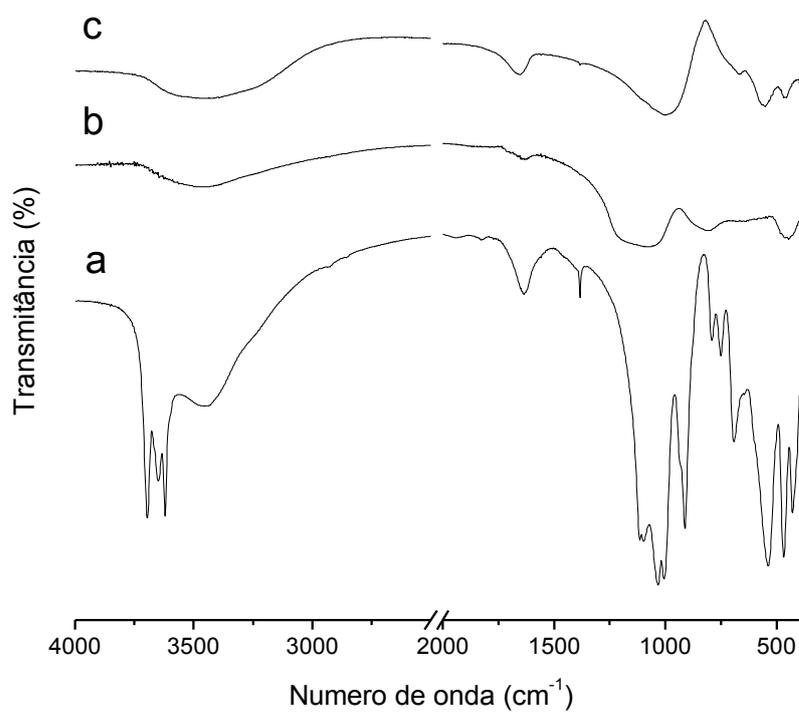


Figura 43 – Difratomogramas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulim sem ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeólite 4A obtida a partir de “b” (d).

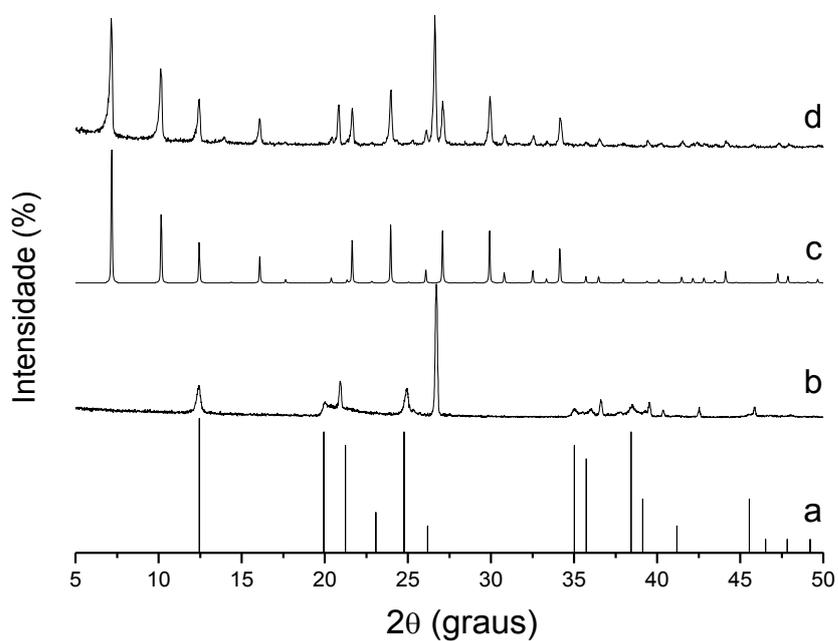


Figura 44 – Infravermelho: caulim sem ferro (a), metacaulim sem ferro (b), zeólite 4A obtida a partir de “a” (c).

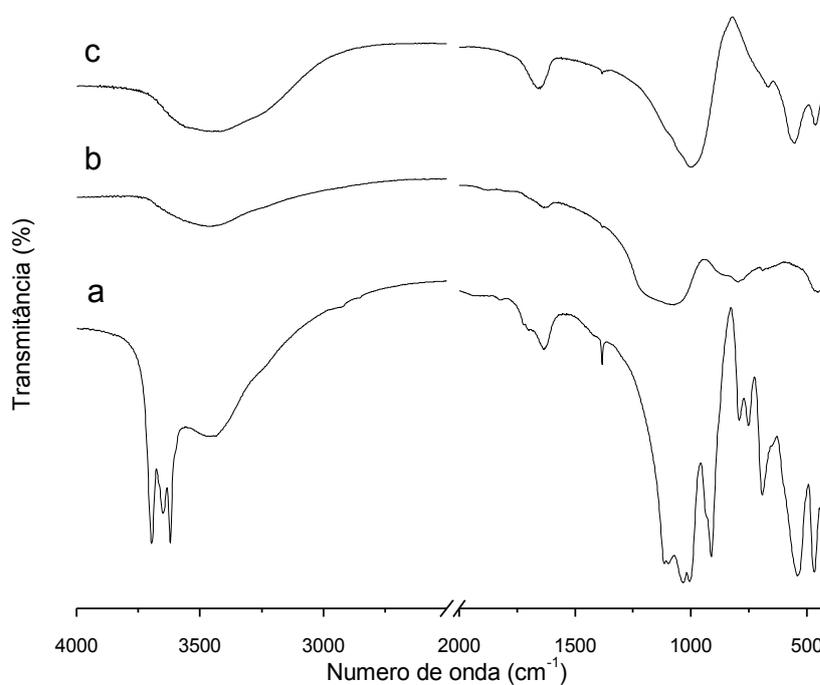


Figure 45 – Difratoformas de Raios-X: padrão cristalográfico caulim (a), caulinita sem ferro (b), padrão cristalográfico zeólita 4A (c), zeolite 4A obtida a partir de “b” (d).

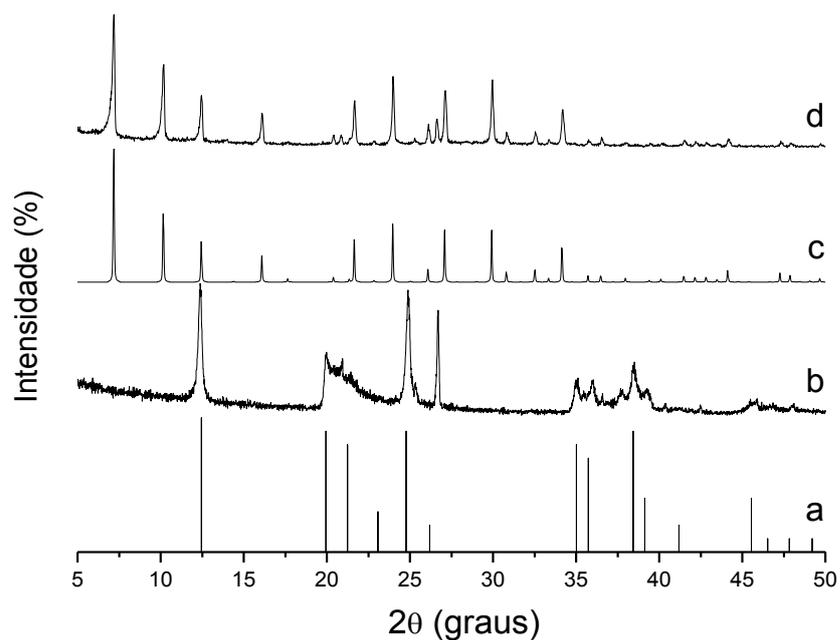
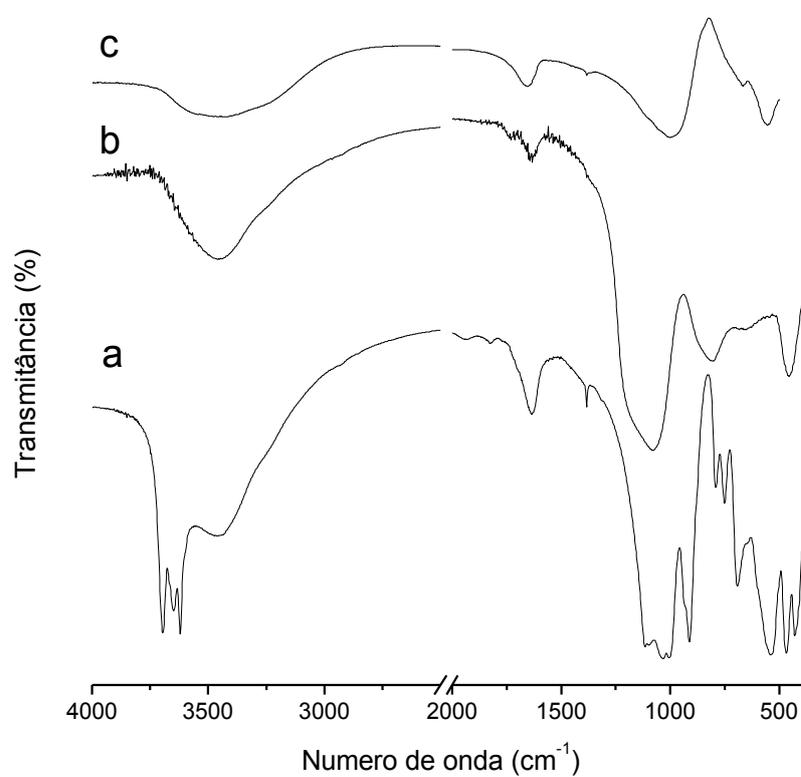


Figura 46 – Infravermelho: caulinita sem ferro (a), metacaulinita sem ferro (b), zeolite 4A obtida a partir de “a”(c).



Os resultados de difração de raios-X (Figura 39) revelaram que tendo argila (caulim natural) como material de partida há uma diminuição no grau de cristalinidade das estruturas, principalmente as difrações em que apontam para os planos atômicos 200, 220 e 222. Análises termogravimétricas e espectroscópicas (Mössbauer e FT-IR) reforçam esta evidência. Na espectroscopia FT-IR, por exemplo, mostraram bandas correspondentes à zeólita padrão, além de bandas nos intervalos 700-900 cm^{-1} e 1600-1800 cm^{-1} , atribuídas a alumínio hexacoordenado e a deformação hidroxilas de goethitas, respectivamente. A banda em 895 cm^{-1} é relativo a átomos de ferro vicinal (BOILY et al., 2006).

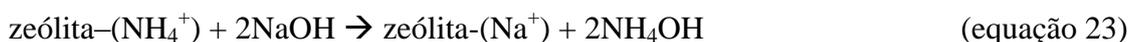
Os espectros moleculares na região do infravermelho das Figura 40b, 42b, 44b e 46b revelam desdobramento da banda em 914 cm^{-1} , característico da reação de metacaulinização, que diz respeito à mudança de geometria do alumínio octaédrico para tetraédrico.

Todas as zeólitas apresentaram o mesmo perfil de infravermelho com apenas distorções nas posições das bandas estruturais, devido à natureza da matéria-prima utilizada para síntese da zeólita.

6.3. Determinação da CTC e quantificação dos sítios ácidos

Para determinação da CTC, usando o método de Kjeldahl, uma solução de NaOH 40% m/v (+fenolftaleína) é dosada durante procedimento para alcalinizar o meio (reação 1), produzindo amônia aquosa, que é destilada por arraste de vapor d'água (reação 2) e recolhida em solução de ácido bórico 2% m/v contendo os indicadores verde de bromo-cresol e vermelho de metila (reação 3) para detecção do ponto final na retrotitulação dos íons borato formados, com solução padronizada de ácido clorídrico (reação 4).

Reação 1:



Reação 2:



Reação 3:



Reação 4:



A Tabela 6 apresenta um comparativo dos resultados da capacidade de troca catiônica, teor de Na⁺ no sobrenadante e quantificação dos sítios ácidos.

Tabela 6 – Tabela comparativa dos resultados da capacidade de troca catiônica, teor de Na⁺ no sobrenadante e quantificação dos sítios ácidos.

Solução Troca iônica	Zeólita 4A (CTC - meq)	Teor de Na ⁺ (sobrenadante) ppm	Temperaturas									
			25 °C		100 °C		200 °C		300 °C		400 °C	
			qL (μmol/g)	qB (μmol/g)	qL (μmol/g)	qB (μmol/g)	qL (μmol/g)	qB (μmol/g)	qL (μmol/g)	qB (μmol/g)	qL (μmol/g)	qB (μmol/g)
NH ₄ Cl	405,03 ± 18,67	3726,4	539,3	0,0	599,0	0,0	405,4	0,0	613,3	0,0	532,2	0,0
NH ₄ Cl*	279,80 ± 12,34	2568,9	1093,3	352,0	939,7	278,3	928,8	237,8	925,2	195,4	993,0	182,5
NH ₄ CH ₃ COO	433,92 ± 21,24	2516,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NH ₄ CH ₃ COO*	267,18 ± 15,84	1964,1	916,0	398,5	903,1	346,8	838,2	335,6	817,9	314,6	804,8	240,9
HNO ₃	169,31 ± 18,22	23987,0	360,4	0,0	345,2	0,0	339,6	0,0	354,6	0,0	374,3	0,0
HNO ₃ *	86,07 ± 7,92	14308,4	294,0	409,4	265,6	335,9	259,2	323,2	235,7	287,8	230,4	230,3
NH ₄ NO ₃	369,14 ± 33,32	4585,3	1042,7	0,0	1027,0	0,0	927,4	0,0	1005,5	0,0	962,1	0,0
NH ₄ NO ₃ *	372,34 ± 49,71	2468,1	1435,1	493,6	1372,6	440,0	1341,2	403,9	1315,3	387,0	1314,6	277,3
HCl	**	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HCl*	**	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

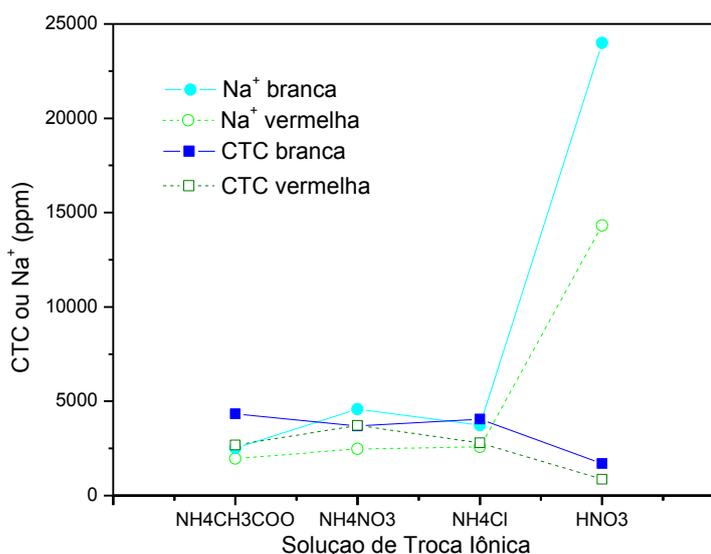
* Solução utilizada para troca iônica com amostras de zeólita vermelha

** Amostra não contém nitrogênio para determinação de meq pelo método de Kjeldahl

Dentre todas as trocas iônicas, aquela que se mostrou mais apropriada (maior CTC) para obtenção de uma zeólita ácida após calcinação, foi a realizada com acetato de amônio e zeólita 4A (obtida de NaA-PBnat). Os menores valores de CTC foram observados nas trocas com ácido nítrico e ácido clorídrico, não sendo este último uma possível quantificação. Todas as trocas realizadas com zeólita vermelha apresentaram menor CTC (31%, 38% e 49% menor que a CTC da respectiva solução de troca com zeólita branca), apenas a troca com nitrato de amônio foi levemente superior ($\approx 1\%$).

A Figura 47 relaciona CTC e Na^+ no sobrenadante da troca iônica com as soluções de acetato de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio e ácido nítrico. Nesta figura, utilizou-se a escala em ppm para CTC, visto que o fator de conversão meq/100g para ppm é 10.

Figura 47 – Relação CTC e Na^+ no sobrenadante da troca iônica com as soluções de acetato de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio e ácido nítrico.



A relação entre as variáveis (CTC e Na^+) avaliadas na Figura 47 proporcional em cada processo de troca iônica, como se esperava, já que CTC os íons Na^+ e NH_4^+ são de mesma carga. Portanto, CTC é uma relação direta com a quantidade de NH_4^+ que efetivamente entrou na estrutura microporosa, entendendo que a troca iônica é favorável devido ao excesso de íons (força iônica alta) na solução de troca. Desta forma, ocorre o deslocamento Na^+ da estrutura zeolítica suficientemente para que ocorra a troca. No caso do ácido nítrico, a CTC determinada pelo método de Kjeldahl (destilação de nitrogênio total = NH_4^+ e NO_3^-) diminui devido a ausência do cátion NH_4^+ , pois a zeólita possui densidade de

carga negativa que deve ser balanceada por um contra íons positivo. Sendo assim, NO_3^- não entra na estrutura e não desloca o sódio, que por sua vez é removido pela força iônica de H^+ , apresentando valores bem altos de Na^+ .

As amostras de zeólita vermelha apresentaram ambos os sítios (Lewis e Brönsted). Também não foram observados sítios ácidos de Brönsted em nenhuma das zeólitas branca submetidas a troca iônica, mostrando que esse material possui exclusivamente acidez de Lewis, como já relatado pela literatura. As amostras que continha NH_4^+ como cátion de compensação foram as que apresentaram maior CTC, e por conseqüência níveis significativos de acidez de Lewis.

A seguir, os gráficos das degradações térmica dos sítios ácidos de Lewis (qL) e Brönsted das zeólitas obtidas (Figuras 48, 49 e 50).

Figura 48 – Degradação térmica dos sítios ácidos de Lewis (qL) da zeólita obtida a partir de NaA-PBnat.

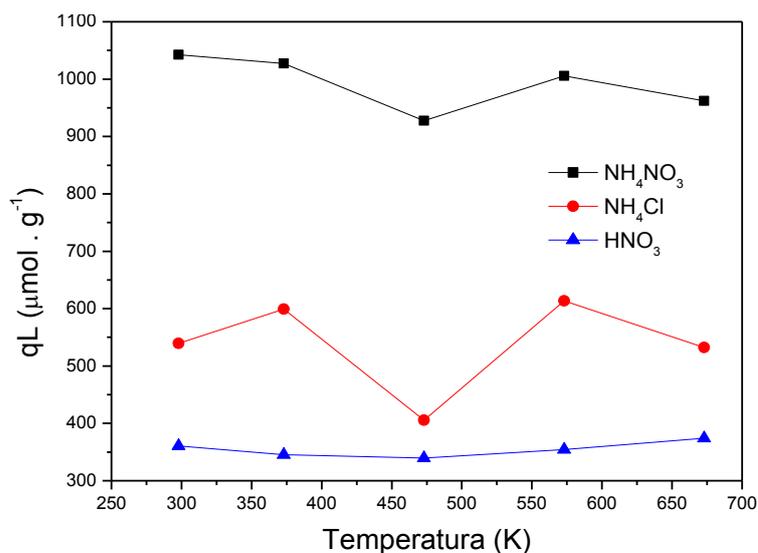


Figura 49 – Degradação térmica dos sítios ácidos de Lewis (qL) da zeólita obtida a partir de NaA-CENat.

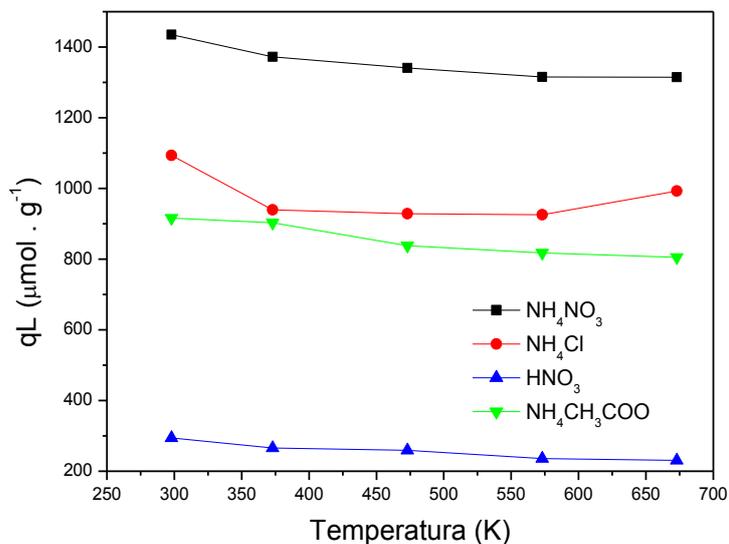
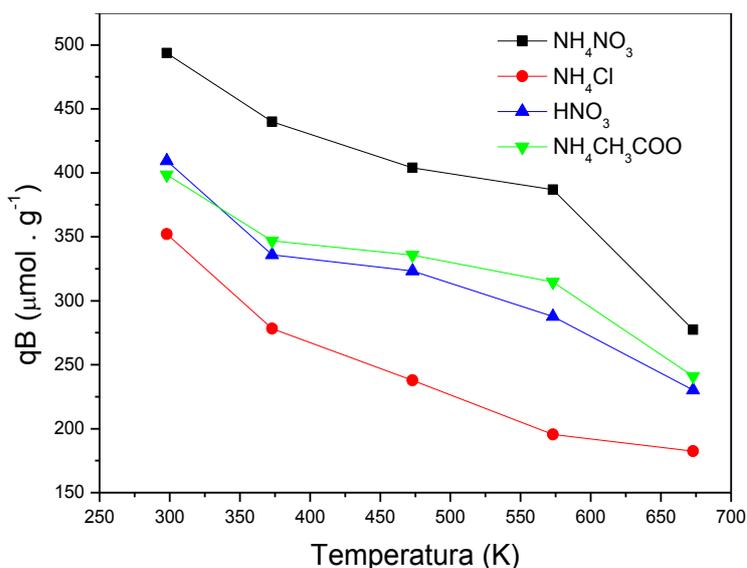


Figura 50 – Degradação térmica dos sítios ácidos de Brønsted (qB) da zeólita obtida a partir de NaA-CENat.



A região de estiramento nos espectros, 1455 a 1440 cm^{-1} , são características de sítios de Lewis, correspondendo à coordenação da molécula de piridina que se liga ao Al tetracoordenado da estrutura zeolítica. A protonação deve ocorrer no átomo de oxigênio da ligação Si-O-Al. Como na estrutura zeolítica o Al forma apenas quatro ligações, ele irá apresentar deficiência de elétrons e agirá, portanto, como sítio ácido de Lewis (LOIOLA, et al. 2010).

As bandas observadas na região de 1550 a 1500 cm^{-1} são referentes aos sítios ácido de Brönsted. A acidez de Brönsted deve decorrer prioritariamente dos sítios de coordenação do íon amônio. Estudos sugerem que esta acidez se manifesta nas unidades hexasil da zeólita, indicando assim a localização preferencial dos contra-íons. Entre 300 e 400°C deve ocorrer a liberação de espécies H^+ em decorrência da termodegradação dos íons amônio e conseqüente liberação de amônia (NH_4^+).

O estudo sobre a degradação térmica dos sítios ácidos de Lewis se mostrou mais constante que os sítios de Brönsted nas duas zeólitas, como mostra as Figuras 48, 49 e 50. Para zeólita vermelha, pode-se quantificar sítios de Brönsted, provavelmente devido à interação da pirina com os minerais agregados provenientes do material de partida da síntese. Os qL (Figuras 48 e 49) apresentaram também valores maiores em $\mu\text{mol/g}$ qB (Figura 50).

A degradação térmica do sítio ácido de Brönsted se mostrou ordenada (gradativa) na zeólita vermelha, sendo um indicativo de uma maior uniformidade na energia dos sítios internos das cavidades beta (interação mais forte com a piridina, em menor quantidade) e alfa (interação mais fraca com a piridina, em maior quantidade) da zeólita.

Pode-se observar que os sítios de Lewis na zeólita vermelha são favorecidos em quantidades $\mu\text{mol/g}$, pois as trocas iônicas com nitrato de amônio e cloreto de amônio na zeólita branca possuem qL menores (Figura 48) que os qL observados na Figura 49, além de ainda ter sido possível a quantificação de sítios com a solução de acetato de amônio.

Para as amostras obtidas da troca iônica com HNO_3 , observa-se que a presença de argilominerais provenientes da amostra de caulim vermelho (como foi observado nos difratogramas de raios-X – Figura 39) possibilitou a formação de sítios Brönsted, pois na amostra de zeólita branca, da qual a fonte de caulim é pura, não foram identificados sítios de Brönsted.

Observou-se a seguinte ordem crescente de qL: ácido nítrico, acetato de amônio, cloreto de amônio e nitrato de amônio.

6.4. Determinação espectroscópica de ferro

Para determinar o teor de ferro, foi realizada a extração com ácido oxálico e em seguida, após lavagens sucessivas do sólido, a redução de ferro (III) a ferro (II) com ácido ascórbico. O ferro (II) reage com a ortofenantrolina formando um complexo. O complexo formado apresenta cor alaranjada, que pode ser facilmente medida pelo espectrofotômetro e

está relacionada à concentração de ferro (II) na amostra, segundo a lei de Lambert-Beer. A intensidade da cor é independente da acidez do meio no intervalo de pH de 2 a 9, mas o pH é mantido entre 2,5 e 4,5 para garantir que todo o Fe^{3+} seja reduzido a Fe^{2+} .

É importante seguir a seqüência exata das substâncias adicionadas durante o experimento (ácido ascórbico, ortofenentrolina e o acetato de amônio). Caso contrário, os resultados não seriam reais e possíveis serem quantificados.

A Figura 51 apresenta imagens das soluções padrão e amostras de sobrenadante obtidas após extração do mesmo com ácido oxálico, e posterior complexação com 1-10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), segundo reação a seguir; utilizadas para realizar medida no espectrofotômetro.

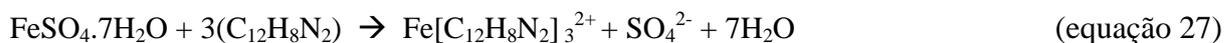
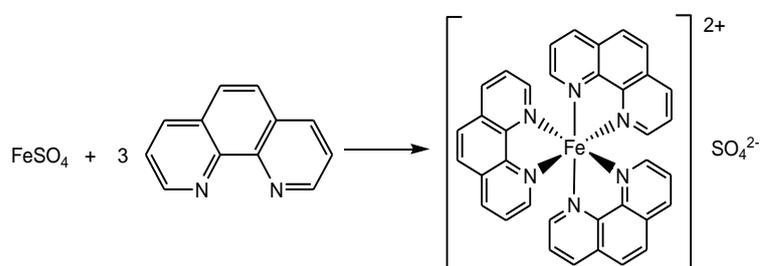


Figura 51 – Soluções Padrão e amostras utilizadas para realizar medida no espectrofotômetro.



Os valores de absorvância e absortividade molar das respectivas concentrações são apresentados na Tabela 6. As Figura 52 e 53 são resultados da análise espectroscópica de ferro solúvel.

Tabela 6 – Valores de absorbância, absortividade molar e concentrações dos padrões e das amostras (comprimento do caminho óptico, $b = 1 \text{ cm}$)

Concentração (ppm)	A	$\epsilon (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
0,4	0,063	0,158
1	0,157	0,157
1,4	0,206	0,147
2	0,308	0,154
5	0,745	0,149
sobrenadante – zeólita (1,212)	0,184	0,152
sobrenadante – solo (1,112)	0,169	0,152

Figura 52 – Análise espectroscópica de ferro solúvel presente na estrutura zeolítica: espectro de absorção da solução estoque de 10 ppm.

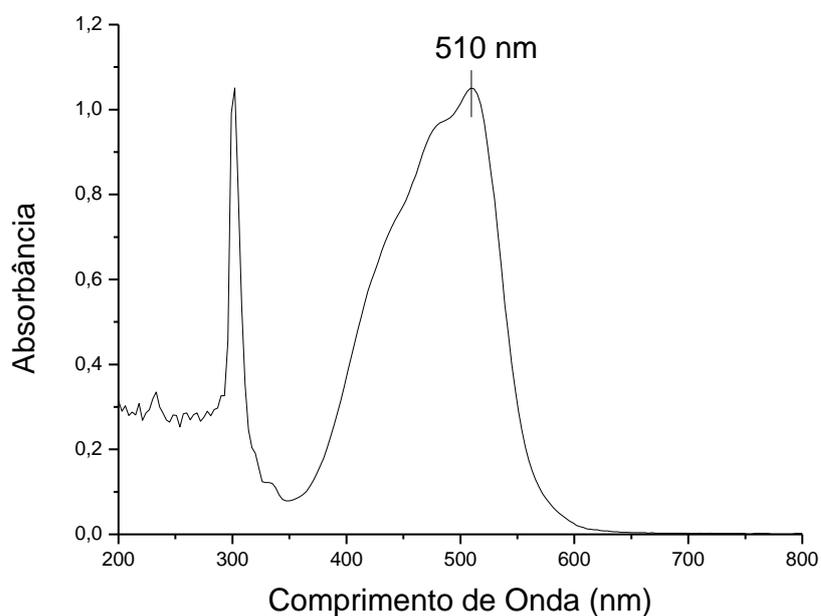
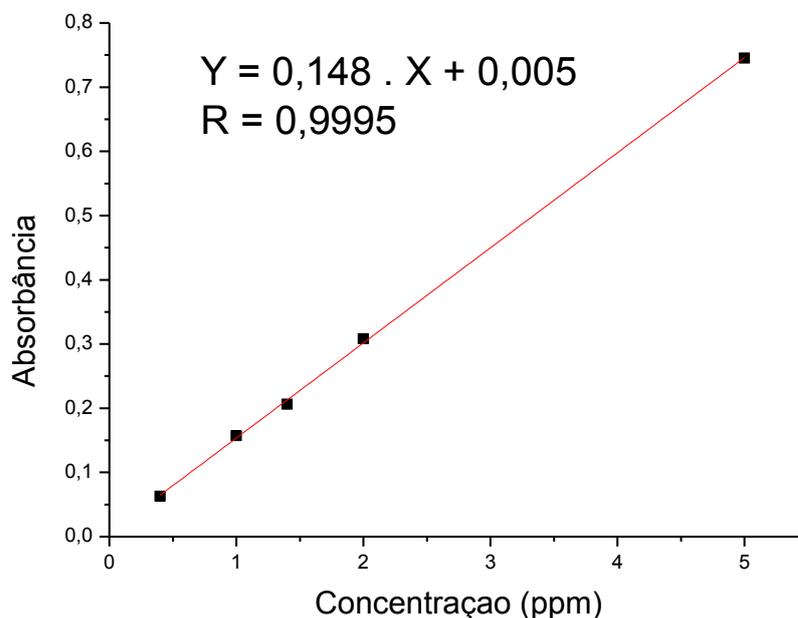


Figura 53 – Análise espectroscópica de ferro solúvel presente na estrutura zeolítica: curva de calibração.



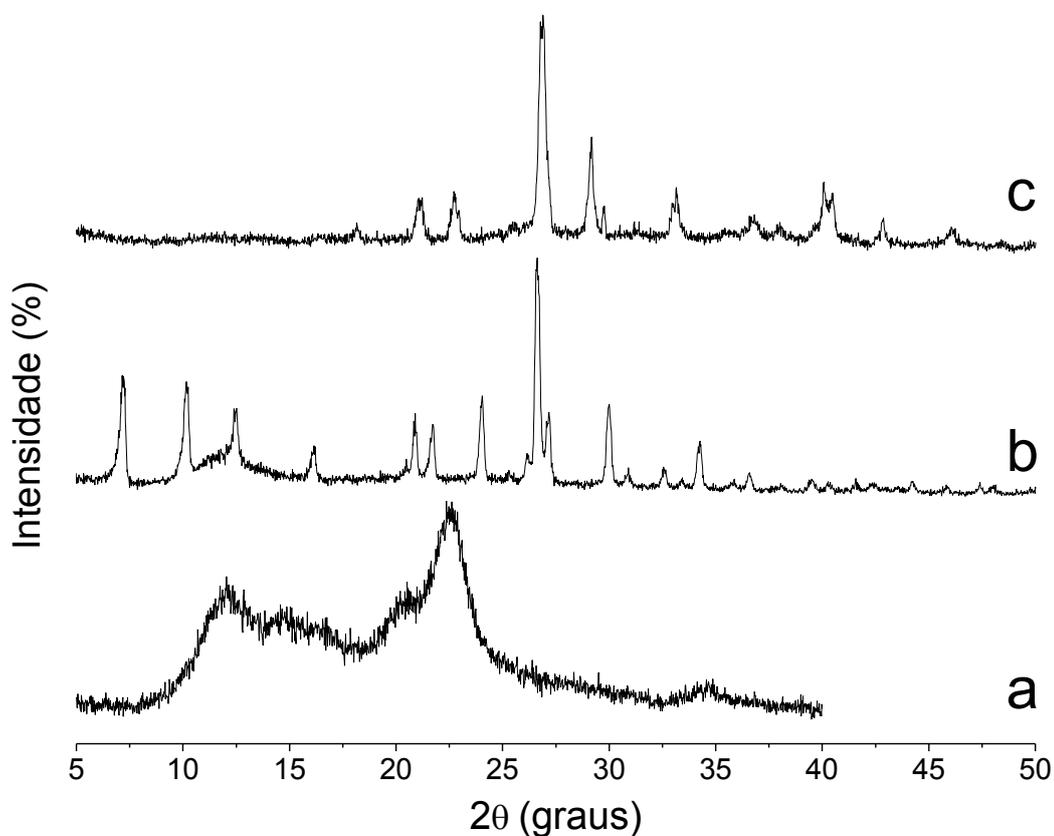
A medida foi feita em comprimento de onda de 510 nm para minimizar os erros instrumentais, ou seja, em uma região onde a absorvidade molar (ϵ) é constante (ver Figura 52), conforme se observa na Tabela 6. A absorvidade molar média foi $0,153 \pm 0,004 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

A curva de calibração está representada pela Figura 53. Usando a equação da reta, foi possível encontrar a concentração de ferro na amostra de zeólita e solo, 1,212 (para as 12g aplicadas no solo) e 1,112 ppm, respectivamente. Como foi constatado goetita nas análises de Mossbauer, $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$, que é solúvel em ácidos, este ferro torna-se disponível para a planta (HOUSECROFT e SHARPE 2008). Totalizando 2,324 ppm de ferro presentes do meio, sendo que para o cultivo com fertilizante mineral, o ferro adicionado foi proveniente de uma solução concentrada de Fe-Aminoácido. Esse valor total não é satisfatório para a cultura, que necessita de 57 mg de ferro por quilo de solo

6.5. Oclusão de NH_4NO_3

A Figura 54 apresenta as medidas de difratogramas de raios-X das amostras de nitrato de amônio, zeólita 4A obtida do caulim natural de Campos Sales e zeólita 4A ocluída.

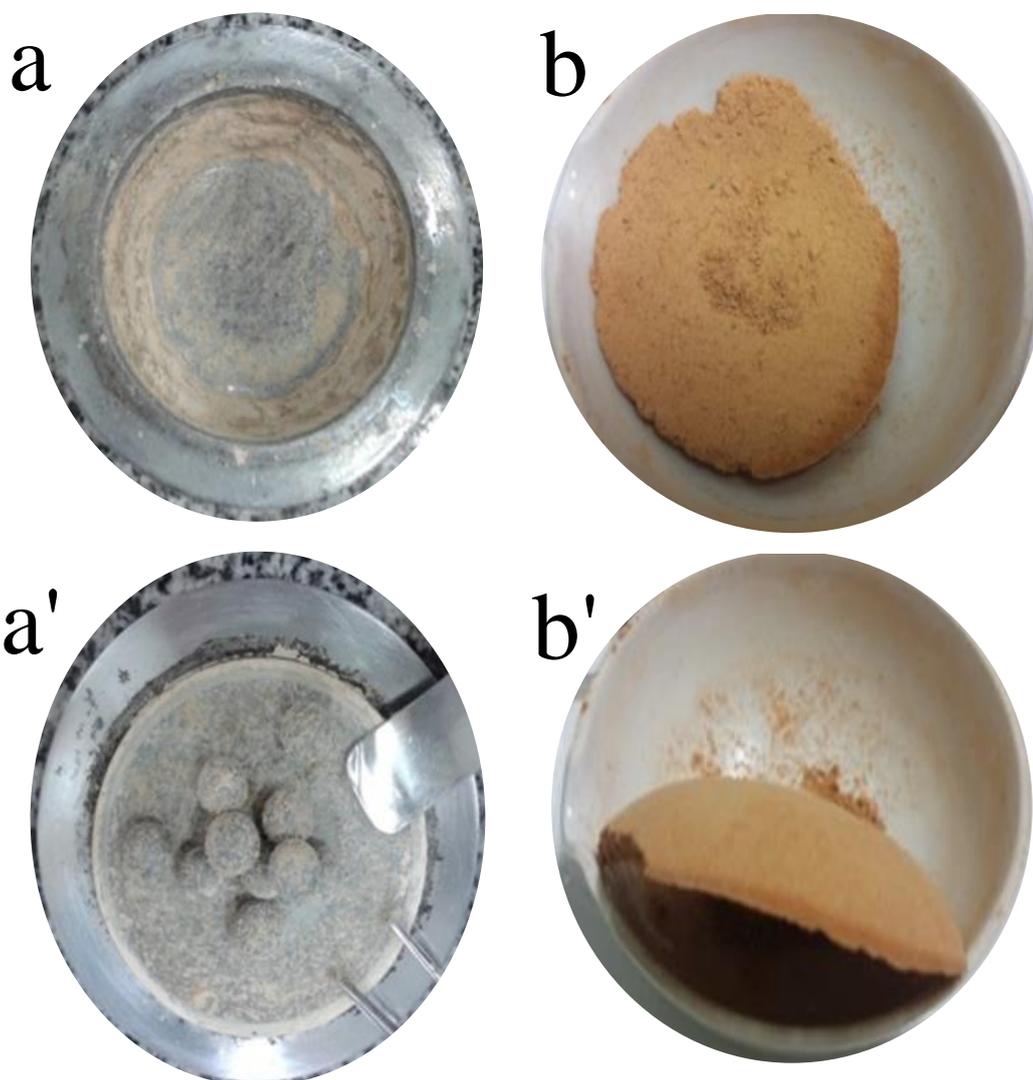
Figura 54 – Difratogramas de raios-X das amostras de nitrato de amônio (a), zeólita 4A obtida do caulim natural de Campos Sales (b) e zeólita 4A ocluída (c).



Observa-se que após processo de oclusão, a presença do pico em 26,5 continua a difratar com relativa intensidade, porém alguns planos cristalográficos da zeólita não são mais observado, principalmente os picos nos planos 200, 220, 222 e 420.

Imagens após a etapa de moagem são apresentadas na Figura 55 (a e a'), e imagens após a etapa de aquecimento na Figura 55 (b e b').

Figura 55 – Imagens obtidas após as etapas de oclusão: moagem (a e a') e aquecimento (b e b').



A Figura 56 representa análise termogravimétrica a 20 °C/min da zeólita ocluída com diferentes percenturias da mistura NH_4NO_3 / NaA (20, 40, 60, 80 e 100% da massa de zeólita usada na oclusão); e sua derivada na Figura 57. Na Tabela 7 estão os valores das respectivas reais perdas de massa (% não associado exclusivamente a totalidade de as utilizado na oclusão) a uma dada temperatura das amostras 20%N-NaA, 40%N-NaA, 60%N-NaA, 80%N-NaA, 100%N-NaA.

Figura 56 – Análise termogravimétrica da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (representadas em porcentagem da massa de zeólita usada na oclusão): amostras 20%N-NaA (a), 40%N-NaA (b), 60%N-NaA (c), 80%N-NaA (d), 100%N-NaA (e).

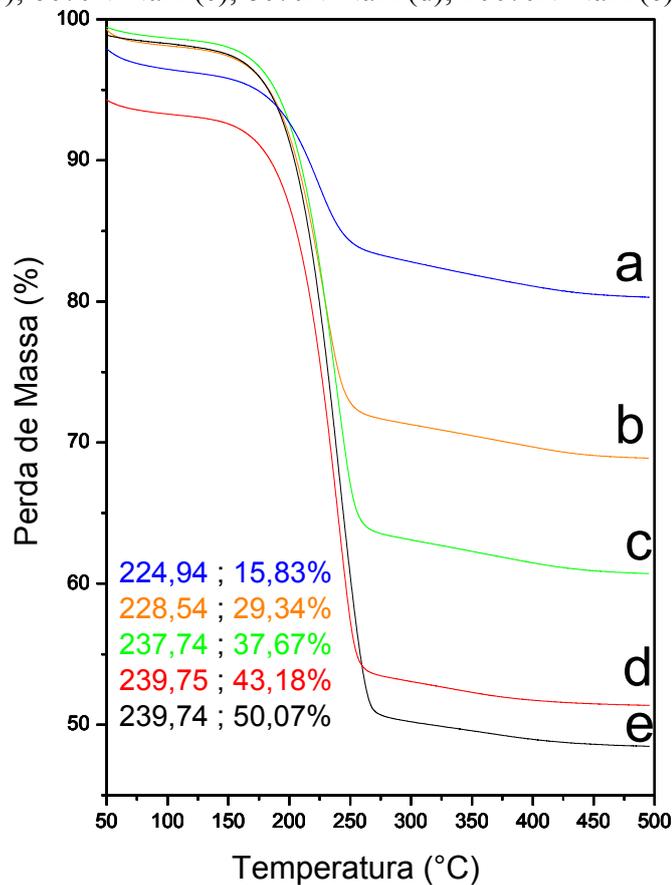


Figura 57 – Derivada termogravimétrica da zeólita ocluída com diferentes concentrações de nitrogênio (representadas em porcentagem da massa de zeólita usada na oclusão): amostras 20%N-NaA (a), 40%N-NaA (b), 60%N-NaA (c), 80%N-NaA (d), 100%N-NaA (e).

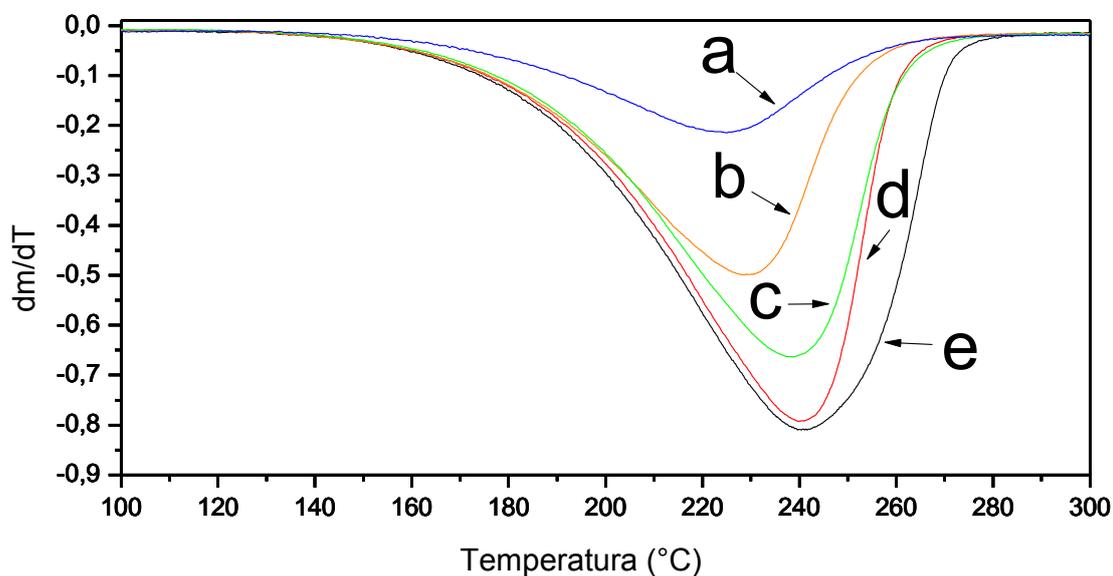


Tabela 7 – Proporções de NH_4NO_3 e zeólita NaA (massa fixa 3,0 g) usadas para oclusão (mistura obtida antes de colocar no moinho) e dados termogravimétricos depois da oclusão.

NH_4NO_3 (g)	Nitrogênio (g)	Nº esferas	% NH_4NO_3 / NaA	% Nitrogênio na mistura	Temperatura máxima do evento (°C)	Perda de massa do evento (%)	Perda de massa esperada (%)
3,0	1,05	10	100	35	239,75	50,07	50,00
2,4	0,84	9	80	28	239,74	43,18	44,44
1,8	0,63	8	60	21	237,74	37,67	37,50
1,2	0,42	7	40	14	228,54	29,34	28,57
0,6	0,21	6	20	7	224,94	15,83	16,67

As perdas de massa obtidas para cada mistura de oclusão foram confirmadas, tomando por base o valor esperado do percentual de NH_4NO_3 em relação à massa total da mistura.

O processo de oclusão foi realizado tendo como base a razão massa da mistura/esferas igual a 0,6 (variável constante) para melhor controle das variáveis relacionadas à proporção zeólita e nitrogênio, devido à limitação mássica do jarro de oclusão, o que significa uma melhor abordagem para efeito comparativo das quantidades de energia envolvidas no processo de oclusão. A mistura de 60 % (6 g de zeólita e 3,6 g de nitrato de amônio) se mostrou mais apropriada para cultivo de girassol, de acordo com as necessidades da cultura (exigência nutricional mínima), resultando em um material que sofre 37,67 % de perda de massa até 237,74 °C, segundo a análise termogravimétrica apresentada na Figura 6. Esta massa residual foi atribuída ao nitrogênio volatizado na forma NH_3 (amônia), conforme mostraram também resultados infravermelho de amostras submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas, e seria este nitrogênio possível de ser disponibilizado quantitativamente para a planta. A partir da massa do material ocluído (12 g em cada vaso), pode-se relacionar os 37,67 % de massa perdida com a massa de nitrogênio necessária para adubação e cultivo do girassol.

Os outros processos termodegradativos sofreram perdas de massas proporcionais variando entre aproximadamente 16 % e 50 %, e temperaturas entre 225 e 240 °C como mostra a Figura 56. Para melhor aproveitamento de nitrogênio se utilizou o material com 60 % de nitrato de amônio, pois ocorre estabilização da temperatura máxima na perda de massa pra esse evento comum a todas as TG's. Desta forma, pode-se esperar que o sal interagiu de forma mais contínua e homogênea com a estrutura zeolítica.

O valor de nitrogênio adicionado em cada vaso foi o dobro da necessidade nutricional (valor mínimo exigido pela cultura), visando realizar um segundo cultivo com girassol para avaliar o efeito da disponibilidade de nitrogênio em longo prazo. No caso da solução nutritiva, foi adicionado somente quando realizado o segundo cultivo. Não foi observado crescimento e desenvolvimento da cultura, neste segundo cultivo.

As proporções do sal ocluído na estrutura da zeólita se mantiveram experimentalmente como pode ser observado nos valores da perda parcial na Tabela 7 e na DTG da Figur 57.

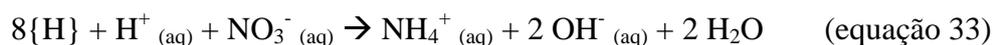
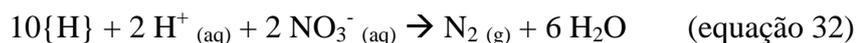
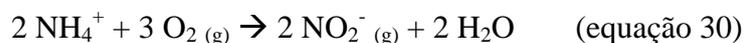
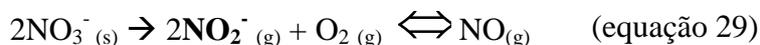
Devido à porosidade regular e dimensões definidas apresentadas pela estrutura da zeólita 4A, a oclusão do nitrato de amônio depende num primeiro momento das dimensões que tanto os íons quanto o diâmetro das janelas dos poros possuem, pois deve haver um livre acesso dos íon no interior dos poros da zeólita (Kithome *et al.*, 1998; BUSHUEV e SASTRE, 2010).

Como as características estruturais desta zeólita favorecem a oclusão de uma maior quantidade de sal, os resultados alcançados são próximos dos observados por Park *et al.* sob outros aspectos.

Segundo alguns autores (Vyazovkin *et al.*, 2001; Oxley *et al.*, 2002; Rubtsov *et al.*, 2005; Shen e Wang 2005; Lang e 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 relacionados com interações fracas, 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 para os vários tipos de sítio de adsorção que se encontram na cavidade β da estrutura da zeólita. E este fenômeno pode ser observado através de análises no infravermelho.

A interação entre o NH_4NO_3 e a zeólita, representada pela Figura 2, ocorre em regiões distintas da estrutura porosa (janelas, grades, canais, cavidades, largura de poro), e de forma lenta (ESPOSITO, *et al.* 2004).

As perdas de massa podem estar associadas às reações a seguir:



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 baixas, já que nessas condições, o calor é melhor absorvido pela estrutura.

Pela reação 1, a liberação de amônia e H_3O^+ é benéfico para disponibilização de nitrogênio e ferro para planta, visto que, goetita ($\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$) é solúvel em meio ácido (dando origem a $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$), além de considerar um fenômeno muito importante, pois evitaria o aumento da acidez do solo. Em meio alcalino aquoso concentrado, Fe_2O_3 forma $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ (HOUSECROFT e SHARPE 2008). Já a decomposição do nitrato em óxido de nitrogênio, acredita-se que ocorra devido à polarização do íon nitrato pelos cátions intrazeolíticos. O poder polarizante dos cátions neste caso é muito importante, já que NO_3^- é uma base dura e, portanto, não é facilmente polarizável. Quanto mais polarizante o cátion, mais fácil será a decomposição do nitrato.

Nas Figuras 58, 59, 60, 61 e 62 são apresentadas as Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 20 %, 40 %, 60 %, 80 % e 100 % de nitrato de amônio, respectivamente: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).

Figura 58 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 20% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada - DTG (c).

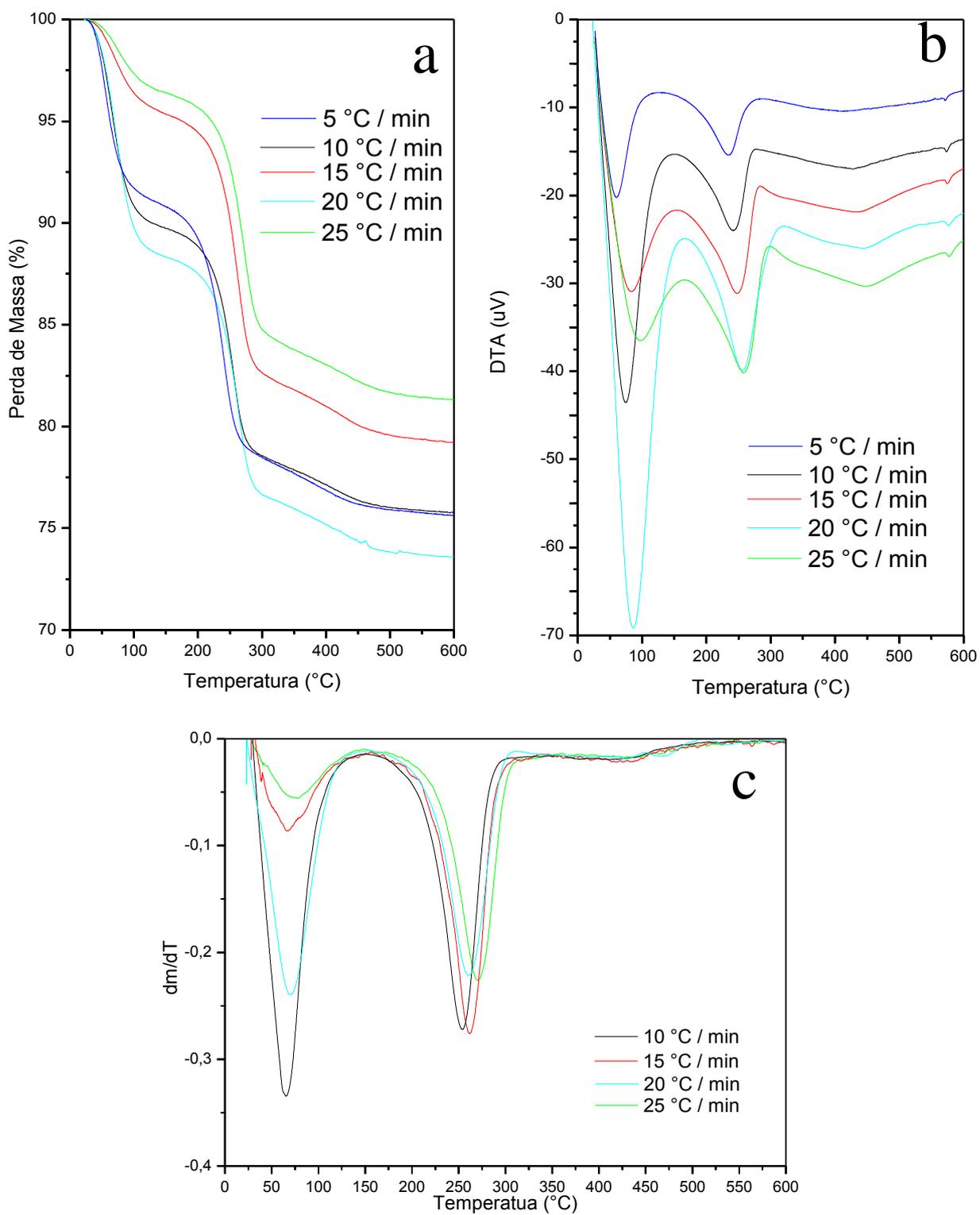


Figura 59 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 40% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada - DTG (c).

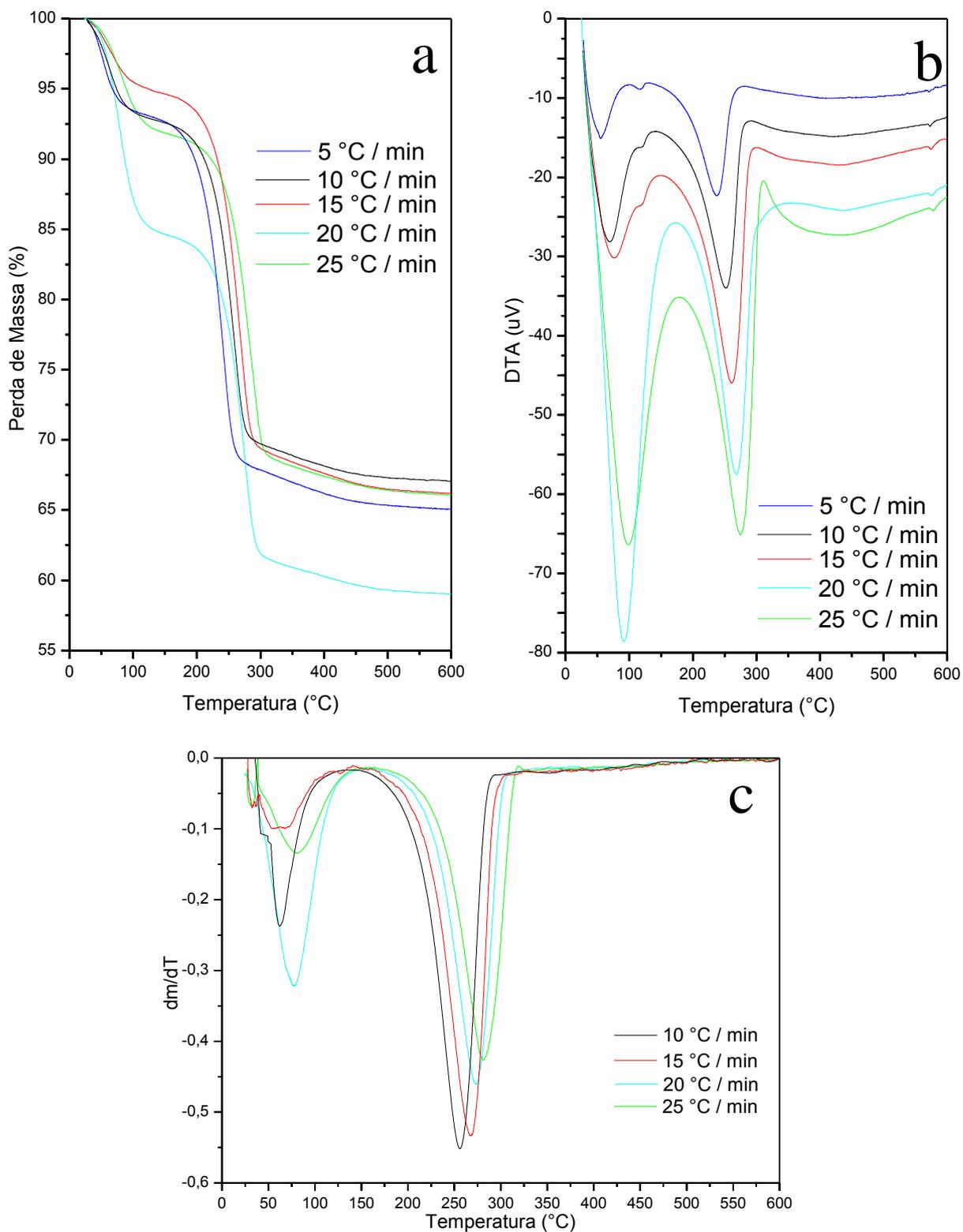


Figura 60 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 60% de nitrato de amônio:

Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada - DTG (c).

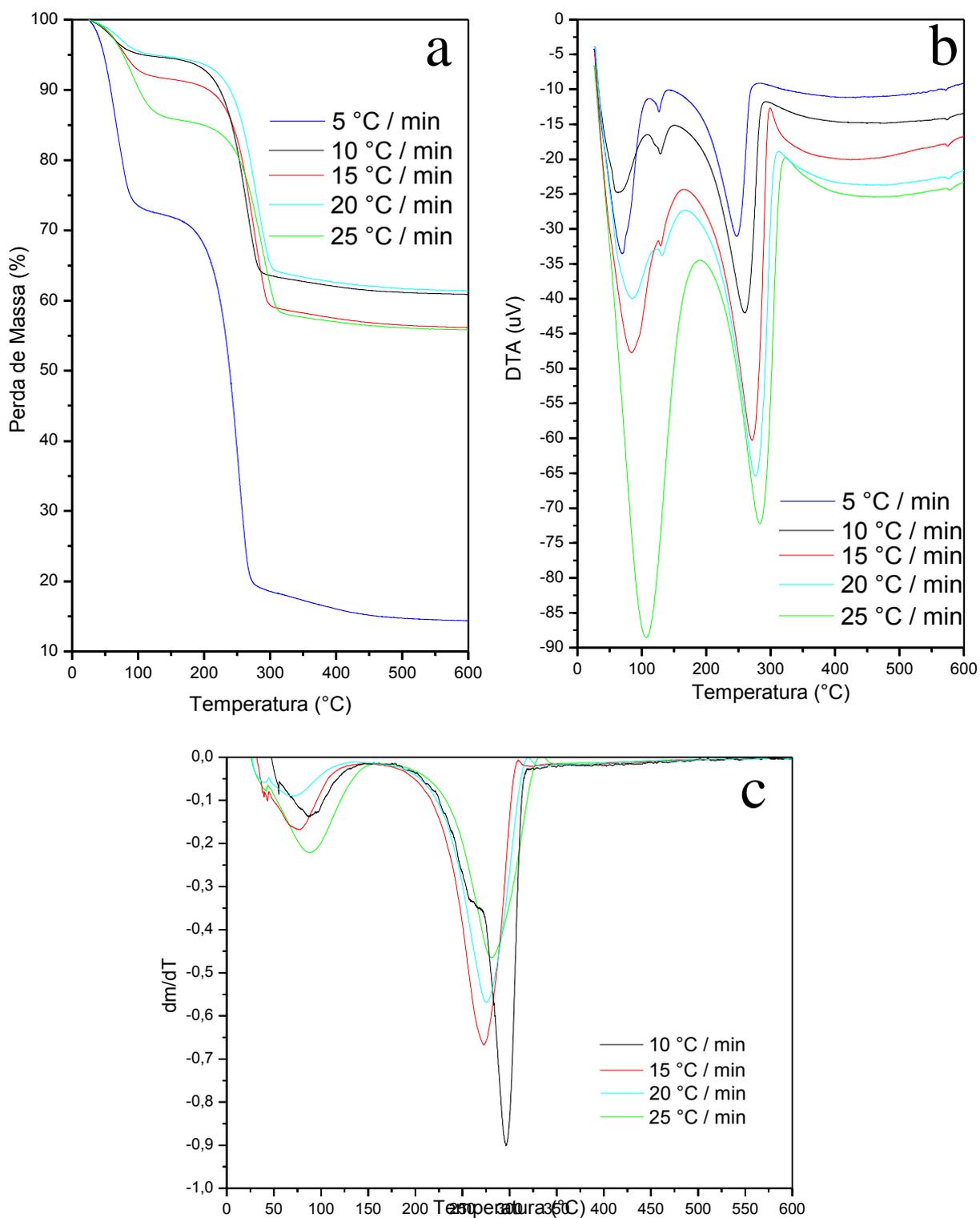


Figura 61 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 80% de nitrato de amônio: Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada - DTG (c).

Derivada – DTG (c).

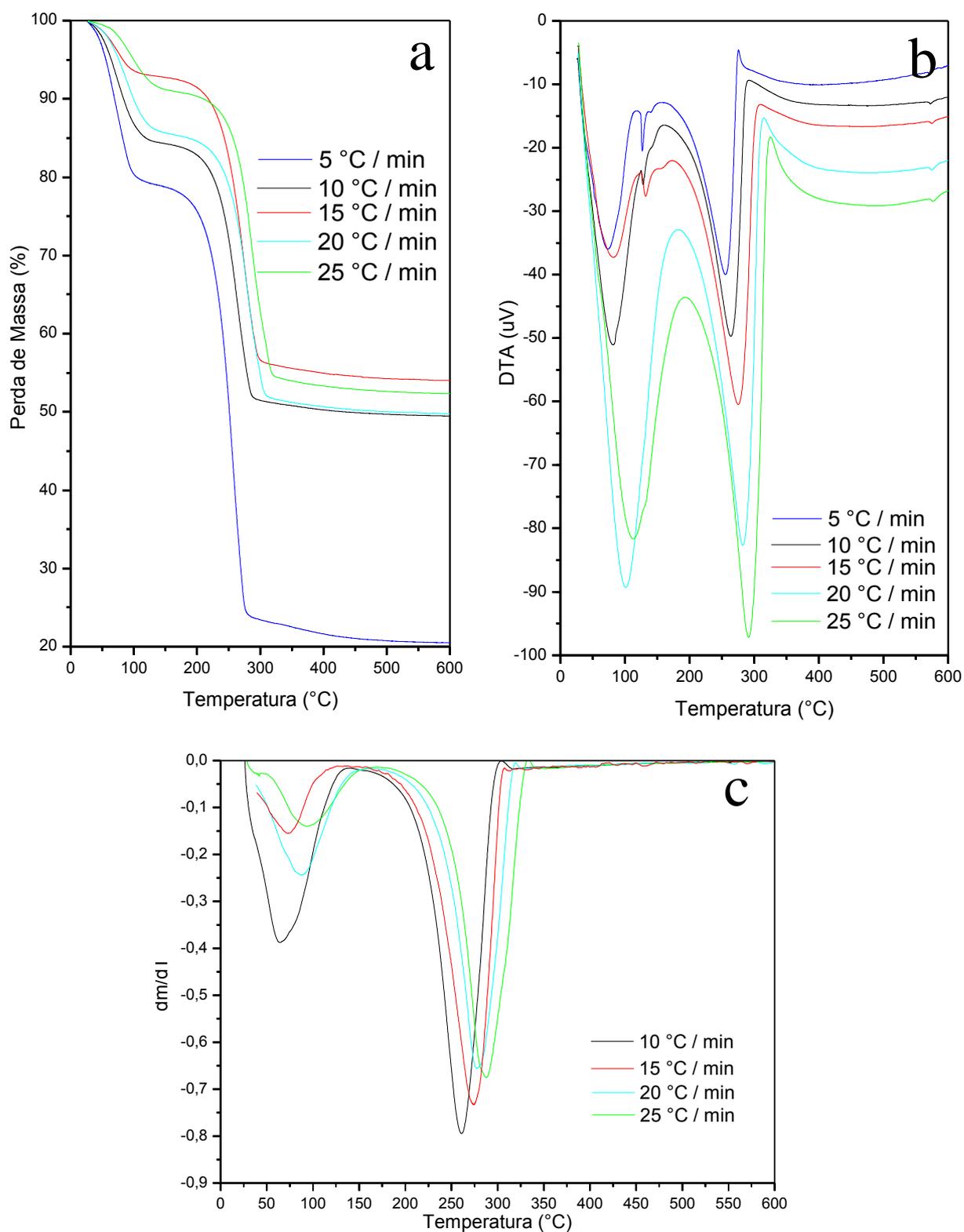
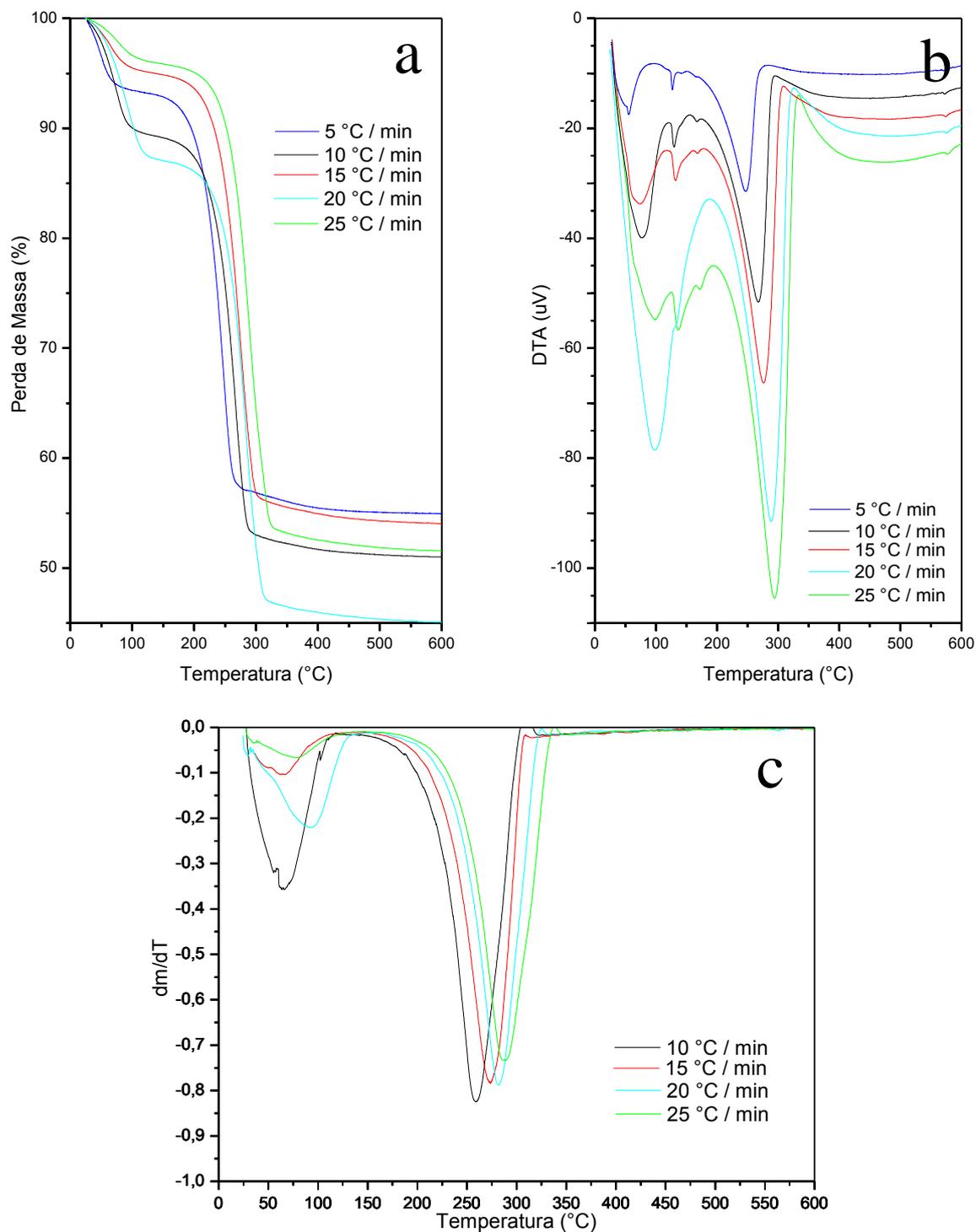


Figura 62 – Análises Termogravimétricas da zeólita ocluída com 100% de nitrato de amônio:

Termogravimetria - TG (a); Análise Térmica Diferencial - DTA (b); Termogravimetria Derivada – DTG (c).



A seguir, a Tabela 8 apresenta todas as perdas de massa, temperaturas e μV das bandas presentes nas amostras ocluídas em diferentes proporções de nitrato de amônio.

Tabela 8 – Perdas de massa, temperaturas e uV das bandas presentes nas amostras ocluídas em diferentes proporções de nitrato de amônio.

% NH ₄ NO ₃ / NaA	°C / min	Banda 1		Banda 2		Banda 3		Banda 4		Perda Total %	Perda Total Média %		
		°C	Perda de Massa (%)	J / g	°C	J / g	°C	J / g	°C			Perda de Massa (%)	J / g
20	5	59,90	6,89	385,50	AUSENTE	AUSENTE	234,44	6,55	198,62	13,44	14,58		
	10	74,48	8,68	446,00	AUSENTE	AUSENTE	241,95	7,15	112,99	15,83			
	15	83,08	3,27	228,08	AUSENTE	AUSENTE	247,84	9,05	112,99	12,32			
	20	85,93	10,10	483,98	AUSENTE	AUSENTE	256,89	9,82	139,77	19,92			
	25	97,59	2,44	178,13	AUSENTE	AUSENTE	257,93	8,96	92,19	11,40			
40	5	54,73	4,65	241,86	116,21	6,19	AUSENTE	237,54	20,12	438,44	24,77	26,38	
	10	69,34	5,13	231,82	131,45	1,54	AUSENTE	252,06	18,71	298,42	23,84		
	15	76,77	3,14	147,85	135,26	2,16	AUSENTE	261,19	20,78	317,40	23,92		
	20	91,57	14,05	706,57	AUSENTE	AUSENTE	268,15	20,49	286,30	34,54	4,58		
	25	98,53	6,05	339,46	AUSENTE	AUSENTE	275,17	18,78	228,33	24,83			
60	5	69,94	25,02	890,10	126,59	21,11	AUSENTE	246,98	52,66*	843,95	77,68*	33,43	
	10	63,53	3,96	184,35	128,76	15,03	AUSENTE	259,64	28,00	429,90	31,96		
	15	84,15	6,92	270,33	129,25	0,42	AUSENTE	271,22	29,07	432,17	35,99		
	20	85,27	3,18	138,84	131,63	4,46	AUSENTE	276,50	25,30	341,89	28,48		4,00
	25	106,88	12,38	538,87	AUSENTE	AUSENTE	283,42	24,90	283,70	37,28			
80	5	73,75	14,21	699,71	126,67	13,5	139,58	1,29	255,12	46,93*	771,07	61,14*	39,28
	10	81,11	13,65	502,40	127,91	3,63	150,91	0,52	263,68	29,16	518,52	42,81	
	15	81,72	4,73	213,18	131,72	6,28	166,77	0,46	275,11	30,16	452,70	34,89	
	20	101,27	12,00	607,47	AUSENTE	AUSENTE	282,37	30,25	396,89	42,25	3,87		
	25	112,80	6,96	84,59	145,36	0,57	AUSENTE	291,05	30,21	331,97	37,17		
100	5	55,34	3,99	196,79	126,82	8,68	166,18	0,96	246,70	30,68	590,18	34,67	39,52
	10	77,23	8,26	349,60	129,75	11,87	166,94	1,18	267,37	30,82	479,24	39,08	
	15	73,97*	2,99	160,43	132,08	12,79	167,62	0,64	275,78	32,67	447,13	35,66	
	20	98,44	11,62	267,52	147,68	1,95	AUSENTE	288,63	37,50	499,01	49,12	5,72	
	25	98,23	2,70	104,65	136,52	10,25	171,52	1,34	293,97	36,38	411,33	39,08	

Todas as proporções da mistura NH_4NO_3 / NaA seguem padrão de comportamento térmico de perda de massa em relação à temperatura para as quatro bandas, conforme fundamentos da técnica, com deslocamento destas bandas para temperaturas maiores conforme aumenta a razão de aquecimento.

Pode-se então associar a banda 1 à interação da zeólita com água adsorvida na supercavidade e contidas nos canais tridimensionais, devido à fraca interação resultante das menores temperaturas de perda máxima. Essa interação é bastante heterogênea, visto que as amostras absorvem umidade, possuem estruturas complexas tridimensionais com vários sítios de adsorção, e não foram previamente secas antes da medida analítica. Esta banda envolve valores elevados de absorção de energia (Endotérmico - J / g) comparados às outras bandas.

As bandas 2 e 3 não estão associadas à perda de massa, já que não se observa estes eventos na DTG, e sim na DTA. Como esta última avalia a variação de entalpia da amostra durante o processo de aquecimento (PEREIRA 2013), estas bandas são endotérmicas de baixa energia, e estão associadas ao nitrato de amônio presente nos sítios da zeólitas passando por transições de fase e na seqüência o desemparelhamento dos íons NH_4^+ e NO_3^- , os quais permanecem na estrutura devido à força eletrostática que zeólita exerce sobre estes íons. Na proporção de 20% não se observa estas bandas, provavelmente por não haver quantidade suficiente de nitrato de amônio para interagir com os diferentes sítios da zeólita. Semelhantemente ocorre com a banda 3, no entanto, observa-se que os eventos ocorrem muito próximos, havendo uma sobreposição das bandas 2 e 3, logo, a energia apresentada é referente ao dois fenômenos.

Em algumas razões de aquecimento, como 20 e 25 °C / min, se observa também que devido ao fluxo de calor alto não detecta bandas pequenas (2 e 3).

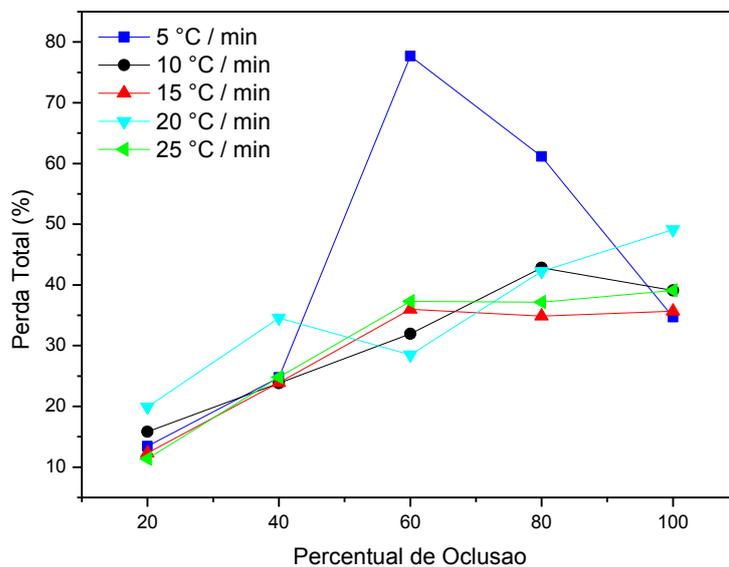
A banda 4 foi atribuída a evaporação de NH_3 como já foi dito anteriormente, tratando-se de um fenômeno endotérmico conforme eventos observados nas análises de DTA.

Observa-se também na Tabela 8 a maior perda de massa na banda 4 (*) na proporção de 60 % de NH_4NO_3 / NaA, e conseqüentemente maior perda total. Seguido pela proporção de 80 %. Esta fora da perda de massa total esperada, 37,50 (60%) 44,44 (80%) e podem ser desconsiderado, pois pode ter havido grande quantidade de água adsorvida, interferido na medida.

Tomando como referencia as razões de aquecimento e os percentuais da mistura de nitrato de amônio em zeólita, obteve-se o seguinte gráfico (Figura 63) que mostra a perda de massa total em função do percentual de NH_4NO_3 na mistura de oclusão. E a Figura 64

apresenta um gráfico da perda de massa média das razões de aquecimento de cada percentual da mistura de oclusão.

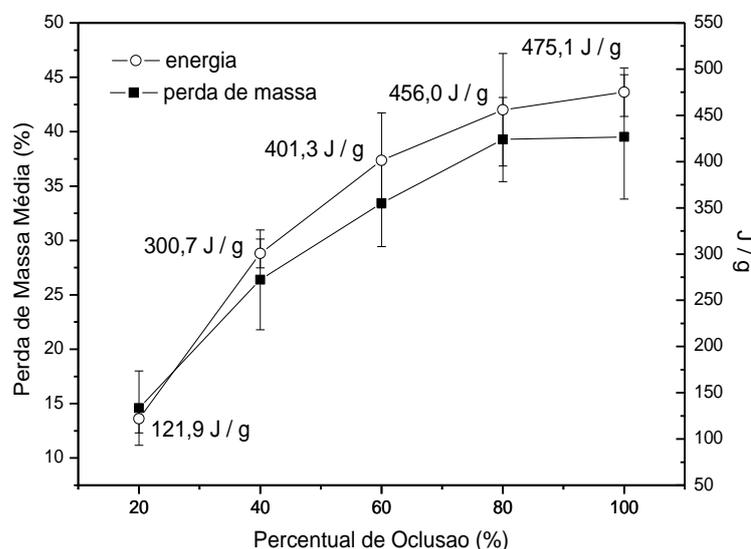
Figura 63 – Perda de massa total em função do percentual de NH_4NO_3 na mistura de oclusão.



Pode-se observar um comportamento semelhante para as curvas com aumento de perdas de massa gradativas conforme aumenta percentual da mistura de nitrato de amônio em zeólita. Além disso, observa-se também que em misturas a partir 60 % de nitrato de amônio, o processo de termodegradação se estabiliza independente da variação térmica, não sendo necessário aumentar esta proporção a fim de disponibilizar mais nitrogênio para cultivo, visto que o excesso é prejudicial. Ressalva à variação térmica de 5 °C / min, que com 60 % e 80 % de nitrato de amônio a perda aumentou significativamente, chegando a 85,6 % e 79,4 %, respectivamente, atribuído à elevada presença de água na amostra como dito anteriormente. Nessa mesma razão de aquecimento, 100 % de nitrato de amônio na mistura se enquadra no perfil das outras curvas, com perda total abaixo, como se esperava.

Ao se observar os valores médio das perdas de massa em relação ao percentual de NH_4NO_3 na mistura de oclusão, percebe-se uma estabilização na perda de massa a partir de 80%, indicando saturação da zeólita com o sal nesta proporção. Semelhantemente ocorre no perfil da curva de energia, mostrando uma relação direta e proporcional com o percentual de nitrato de amônio que entra na estrutura zeolítica.

Figura 64 – Perda de massa média e energia média das razões de aquecimento de cada percentual da mistura de oclusão (os números em cada ponto são as energias médias medidas em joules / g, excluído o menor valor e o maior valor de energia em cada percentual da mistura de oclusão).



Visando o uso desses materiais ocluídos em casas de vegetação, e o melhor aproveitamento de nitrogênio, optou-se por utilizar a mistura ocluída com 60 % de nitrato de amônio.

A Figura 65 mostra bandas características da zeólita A (semelhantes às aquelas observadas nas Figuras 34 e 35: 1655, 467, 557, 671 e 997 cm^{-1}) mesmo após oclusão e posterior calcinação até 600 °C.

Segundo Park (2001 e 2005) e Yamada (2005), o espectro na região do infravermelho do NH_4NO_3 98% apresenta bandas em 3148, 2391, 1770, 1385, e 825 cm^{-1} , além de uma banda larga de 3700 a 3000 cm^{-1} . Na Figura 7, pode-se observar a diminuição das bandas em 1385 e 825 cm^{-1} , referentes ao íon amônio e nitrato, respectivamente. As bandas em 1770 e 2391 cm^{-1} é referente ao sal como um todo (amônio e nitrato emparelhados) contido nos diferentes sítios e não observadas nos espectros das amostras calcinadas a 350 e 600 °C (HAICHAO LI *et al.*, 2015; MOZGAWA *et al.*, 2005).

Figura 65 – Infravermelho da zeólita ocluída, submetida a calcinação nas temperaturas de 90 °C (a), 225 °C (b), 350 °C (c) e 600 °C (d).

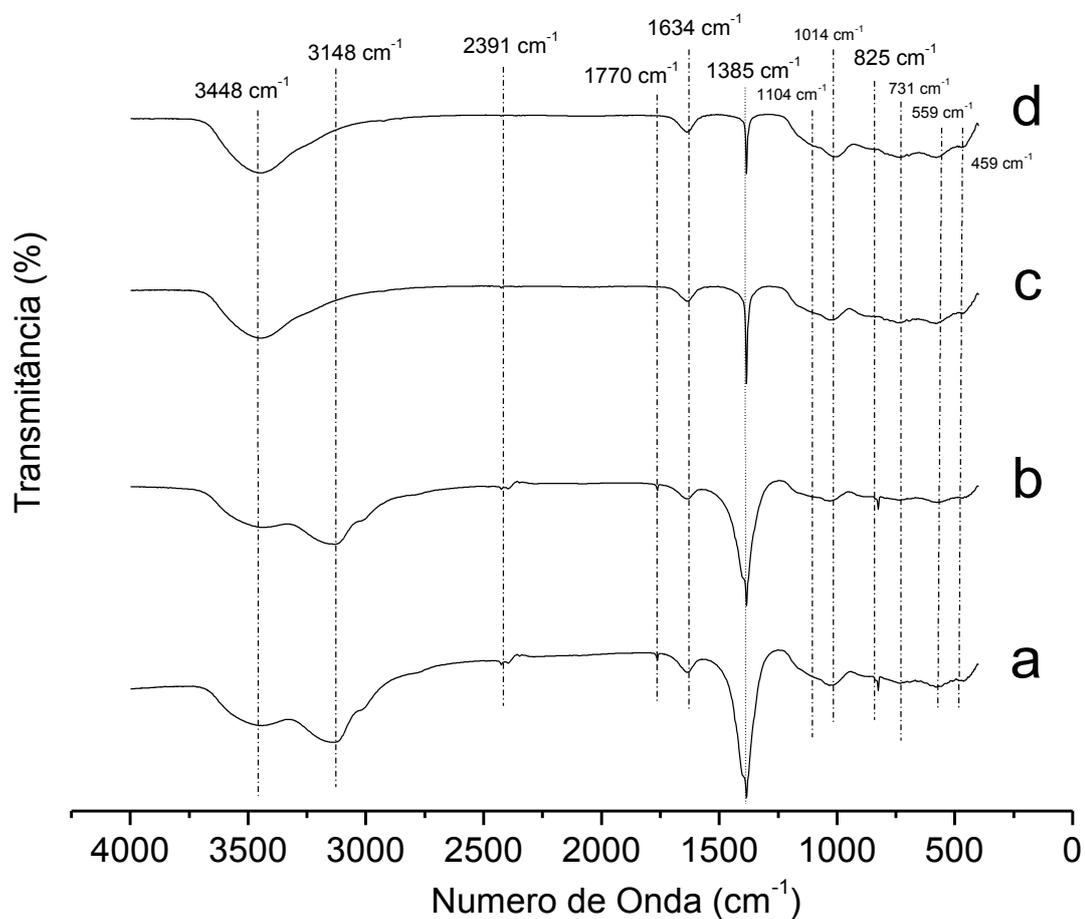
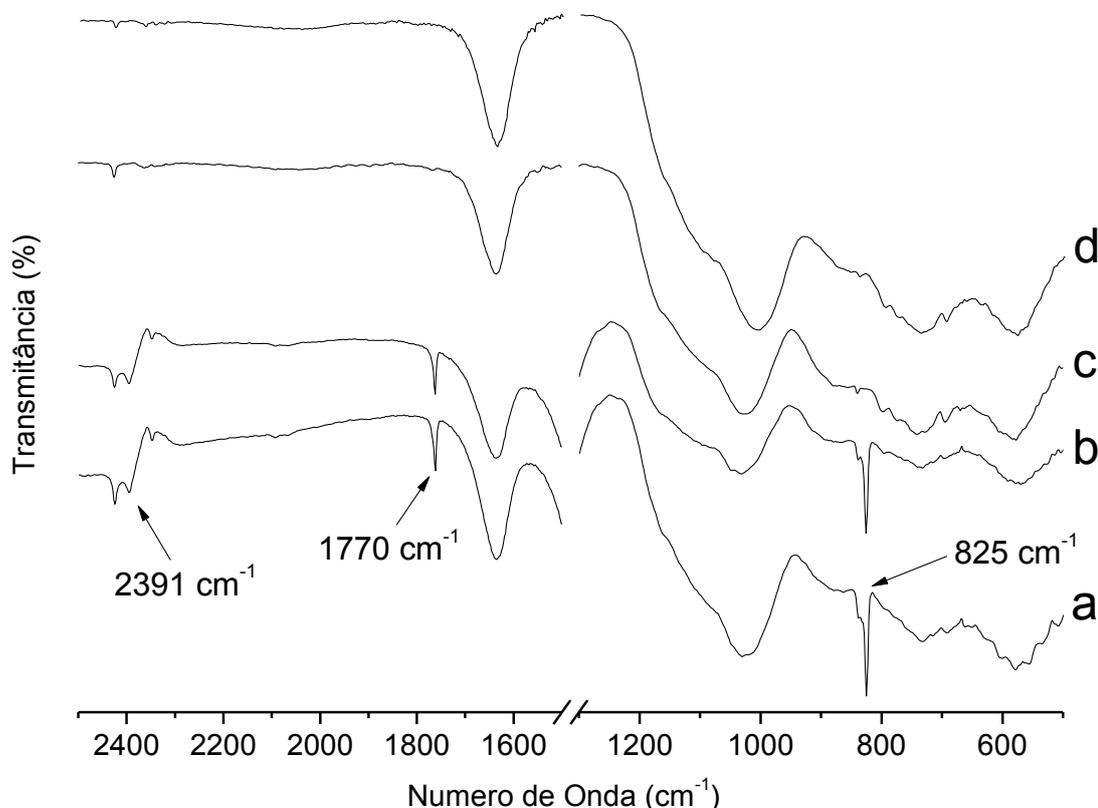


Figura 66 e 67 retrata a mesma Figura 65 com ampliações em regiões específicas do espectro, para que se possa visualizar claramente outras bandas características do nitrato de amônio.

Figura 66 – Infravermelho ampliado na região de 2500 a 500 cm^{-1} (com corte na região de 1500 a 1300 cm^{-1}) da zeólita ocluída, submetida a calcinação nas temperaturas de 90 °C (a), 225 °C (b), 350 °C (c) e 600 °C (d).



Com base nesses espectros de infravermelho, pode calcular a área das bandas (Tabela 9) referentes ao nitrato de amônio ocluído na estrutura zeolítica, assim como sua presença ao serem submetidas a diferentes temperaturas.

A banda em 3148 cm^{-1} (juntamente com o “ombro espectral” em 3000 cm^{-1}) também não está presente nas amostras calcinadas a 350 e 600°C, e como se refere ao estiramento da ligação N-H, que segundo a literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 1979) vai de 3500 a 3000 cm^{-1} , pode-se atribuir ao nitrogênio eliminado na forma gasosa (NH_3). Já a banda larga em 3448 cm^{-1} , sendo água contida na estrutura tridimensional da zeólita, pode-se atribuir ao sal dissolvido em água contida na cavidade α , onde é necessária maior energia para eliminar o sal da estrutura.

De acordo com literatura pertinente (SILVERSTEIN *et al.*, 1979), a banda na região de 1620 a 1590 cm^{-1} é associada à deformação N-H. Desta forma, como a banda em 1634 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular do grupo hidroxila na zeólita e não houve variação significativa na área da banda, não podemos afirmar que se trata de amônia contida no respectivo sítio. Por outro perspectiva, pode ter havido interação do sal com os agregados

minerais contidos na zeólita, possibilitando uma interação mais forte, e como consequência, apresentar essa deformação N-H em maior número de onda (maior energia).

Figura 67 – Infravermelho ampliado na região de 4000 a 2500 cm^{-1} da zeólita ocluída, submetida a calcinação nas temperaturas de 90 °C (a), 225 °C (b), 350 °C (c) e 600 °C (d).

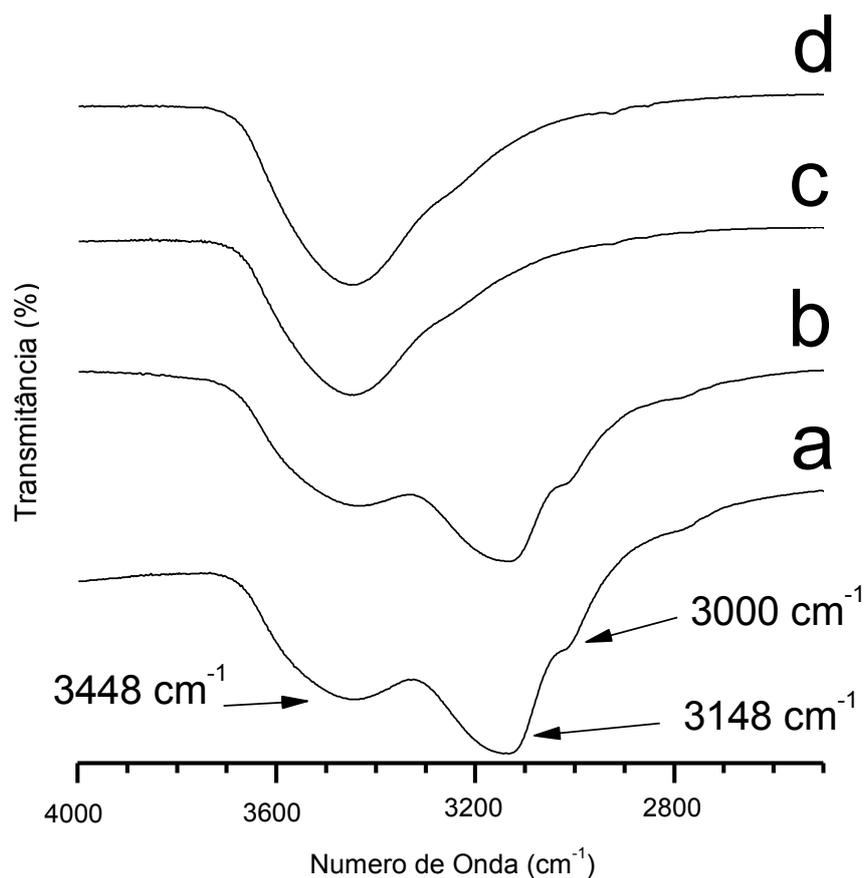
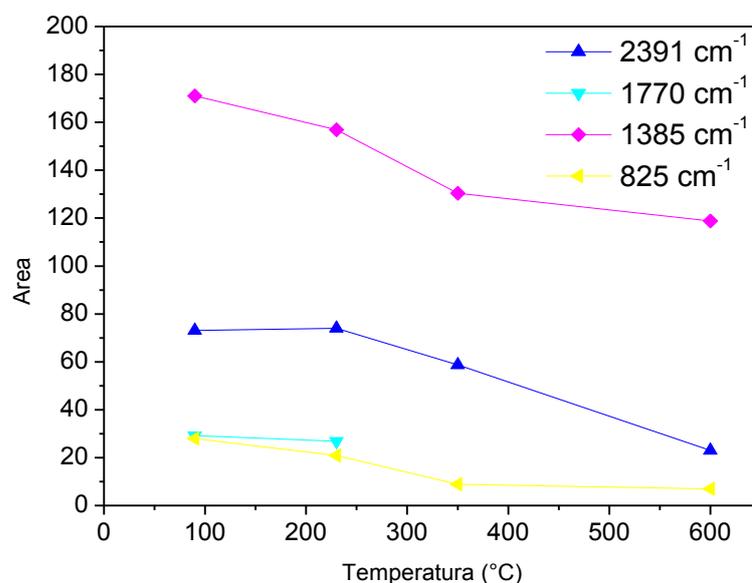


Tabela 9 – Áreas das bandas observadas nos espectros de infravermelho obtidos durante degradação térmica de nitrato de amônio ocluído na estrutura zeolítica.

Número de Onda (cm^{-1})	Áreas das bandas nas temperaturas de:			
	90 °C	230 °C	350 °C	600 °C
2391	73,15	74,04	58,71	22,99
1770	29,23	26,87	0,00	0,00
1385	171,02	156,93	130,43	118,85
825	28,00	20,93	8,87	6,91

Pode-se observar melhor o comportamento das bandas de nitrato de amônio ao serem submetidas a aquecimento de 90, 230, 350 e 600 °C na Figura 68.

Figura 68 – Degradação das bandas (2391, 1770, 1385 e 825 cm^{-1}) no espectro de infravermelho de nitrato de amônio.



Como se esperava, as bandas de nitrato de amônio sofrem degradação térmica gradativa. Porém, a banda mais intensa (a de maior área) é referente ao íon amônio que atua como contra-íon e, portanto, acredita-se que é ocluído de forma mais efetiva, mas não se pode descartar a presença de nitrato devido à banda em 825 cm^{-1} , já que o mesmo entra na estrutura zeolítica emparelhado com amônio.

As bandas em 2391 e 1770 cm^{-1} associadas anteriormente ao emparelhamento de $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$ ocluído na zeólita são os eventos observados nas bandas 2 e 3, respectivamente. De acordo com a equação de Plank, onde energia é proporcional ao número de onda, visto que as energias envolvidas na banda 2 são maiores do que na banda 1, como mostram os dados das análises termogravimétricas.

De acordo com a Tabela 2, cujo maior íon é o nitrato com 300 pm, e que a menor abertura do sítio zeolítico da face hexagonal da unidade sodalita (Figura 2) é 220 pm, os íons se tornam acessíveis aos sítios da estrutura tridimensional da zeólita na condições de fornecimento de energia dada pelo processo de moagem, além da eliminação de água da zeólita durante etapa de aquecimento.

6.6. Determinação da densidade por picnometria

Os valores de densidade obtidos para as duas zeólitas revelam a presença claramente uma diferença significativa entre as zeólitas:

$$\rho_{branca}^{zeólita} = 0,9965 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{vermelha}^{zeólita} = 2,3851 \text{ g/cm}^3$$

Como a zeólita vermelha possui agregados de elevado peso, implica em aumento de densidade.

Já a zeólita vermelha ocluída, verifica-se também aumento de densidade, confirmando mais uma vez a presença de nitrato de amônio dentro da estrutura zeolítica.

$$\rho_{vermelha\ ocluída}^{zeólita} = 2,4926 \text{ g/cm}^3$$

A diferença de densidade em relação a zeólita não ocluída, nos diz que cerca de 0,1075 g de NH_4NO_3 por 2,3851 g de zeólita se encontra presente na estrutura zeolítica, ou seja, 0,0451 g / g.

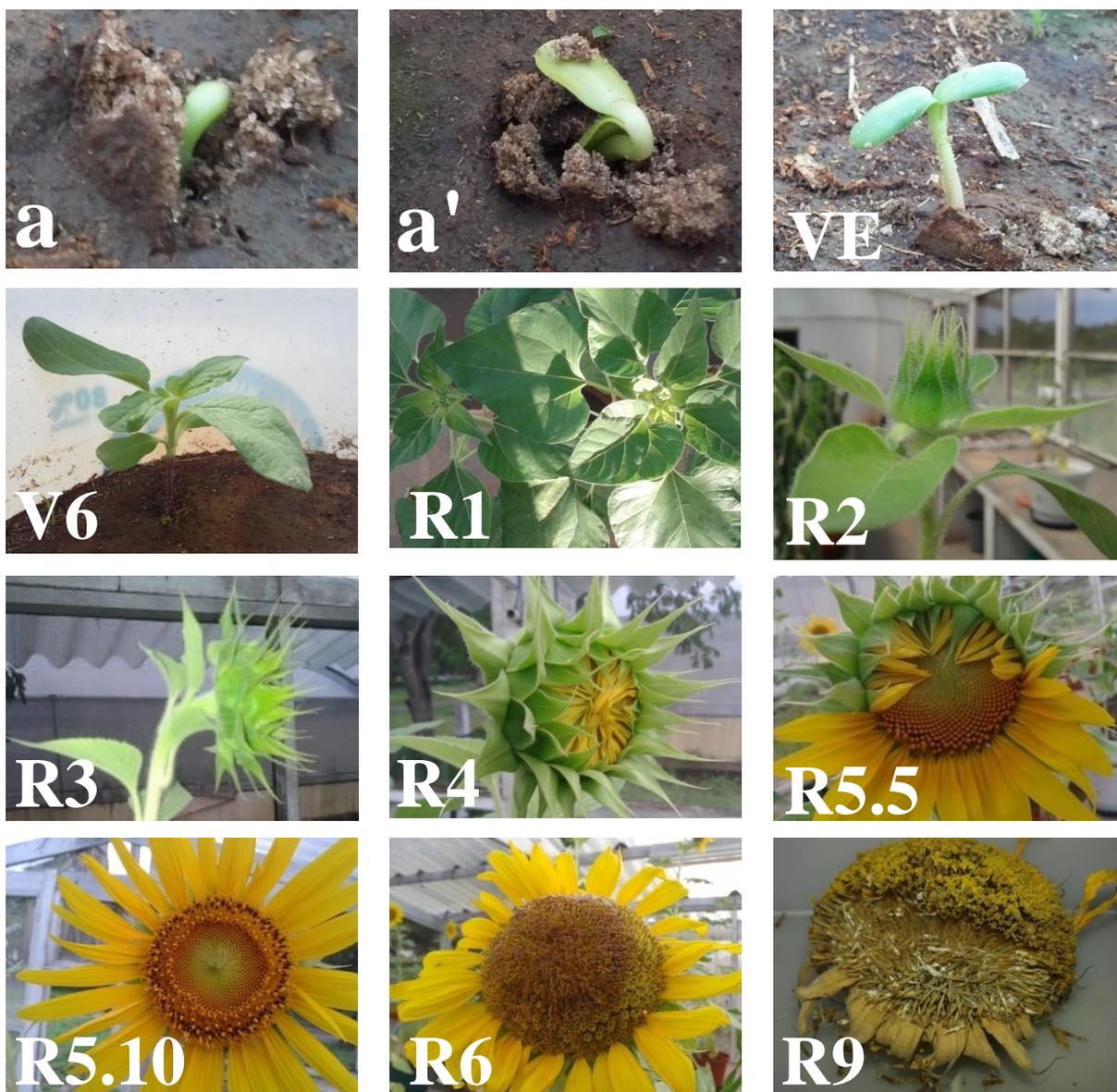
6.7. Cultivo de girassol

Os ANEXOS I, II e III apresentam os resultados do perfil hidráulico, descrição morfológica e granulometria do solo coletado.

A Figura 69 apresenta imagens durante a realização do experimento, ilustrando alguns dos principais estádios de desenvolvimento da cultura de girassol. Essa escala fenológica, descrita por Schneiter e Miller (1981), divide o desenvolvimento do girassol em fases vegetativa (V) e reprodutiva (R). A *fase vegetativa* se inicia pela emergência da plântula e, posteriormente, é subdividida em uma série de estádios. A *fase reprodutiva* apresenta nove estádios e é iniciada com o surgimento do botão floral até a maturação fisiológica.

Figura 69 – Imagens durante condução do experimento, estádio (a e a' são o início da fase

vegetativa).



O tempo total de ciclo da cultura utilizada se caracteriza entre genótipos precoces, o qual o início do florescimento se dá em torno de 50-55 dias. Até o início do florescimento as plantas atingiram 90-95% do tamanho total.

A Figura 70 apresenta a imagem de todos os tratamentos ao final do ciclo. Ressalta-se que, como o percentual de água é reduzido nos últimos dez dias, portanto as imagens não servem para efeito comparativo de robustez das plantas.

Acredita-se também que a época de semeadura não influenciou na produtividade, já que pode ser obtida em todas as épocas do ano, porém apenas com variações nas médias (LOPES *et al.*, 2009).

A seguir, Tabela 10 apresenta as quantidades de nitrogênio presente nos lixiviados, solo e plantas de girassol, bem como, a matéria seca, sementes e dimensões das plantas de girassol.

Tabela 10 – Nitrogênio presente nos lixiviados, solo e plantas de girassol; matéria seca, sementes e dimensões das plantas de girassol.

		Controle	Zeólita	Fertilizante
Nitrogênio presente no lixiviado (meq g ⁻¹)	1 ^a semana	0,19	2,19	2,65
	2 ^a semana	0,10	0,53	1,04
	3 ^a semana	0,09	3,19	3,29
	4 ^a semana	4,01	4,02	4,02
	5 ^a semana	0,87	1,24	1,76
	6 ^a semana	0,13	0,13	0,10
Nitrogênio presente na parte aérea (meq g ⁻¹)	CAULE	10,82 ± 1,20	14,64 ± 2,50	16,86 ± 4,43
	FOLHA	30,29 ± 7,48	68,14 ± 12,45	54,55 ± 4,49
	CAPÍTULO	35,01 ± 5,66	57,17 ± 1,83	59,36 ± 6,35
	TOTAL	76,12 ± 1,15	133,83 ± 10,59	132,27 ± 10,00
Nitrogênio remanescente no solo		0,73	0,65	0,65
Matéria seca (g)	CAULE	6,35 ± 2,39	24,60 ± 4,15	23,86 ± 6,60
	FOLHA	3,11 ± 0,81	21,71 ± 2,30	20,71 ± 3,07
	CAPÍTULO	2,45 ± 0,57	11,09 ± 2,51	10,57 ± 3,53
	TOTAL	11,91 ± 3,65	57,40 ± 5,11	55,15 ± 12,07
Semente	Peso(g)	0,33 ± 0,26	2,76 ± 1,56	1,86 ± 1,10
	Quant. (unidade)	20 ± 3,51	305 ± 55,86	215 ± 43,13
Planta	Diâmetro (mm)	6,00 ± 0,94	11,30 ± 0,67	10,70 ± 1,34
	Altura (cm)	92,60 ± 10,46	105,40 ± 19,88	111,40 ± 15,28

Observações: Todos os valores são médias (n = 5); as quantidades de nitrogênio apresentadas para cada tratamento são abatidas da contribuição de nitrogênio proveniente do solo.

A partir dos dados da Tabela 10, construiu-se os gráficos das Figuras 71, 72, 73, 74 e 75.

Figura 70 – Foto das plantas cultivadas utilizando diferentes tratamentos: cultivo com zeólita ocluída com nitrogênio (a); cultivo com fertilizante comercial, NH_4NO_3 (b); e o controle, sem nitrogênio (c).



Figura 71 – Massa de caule, folhas e capítulo por tratamento.

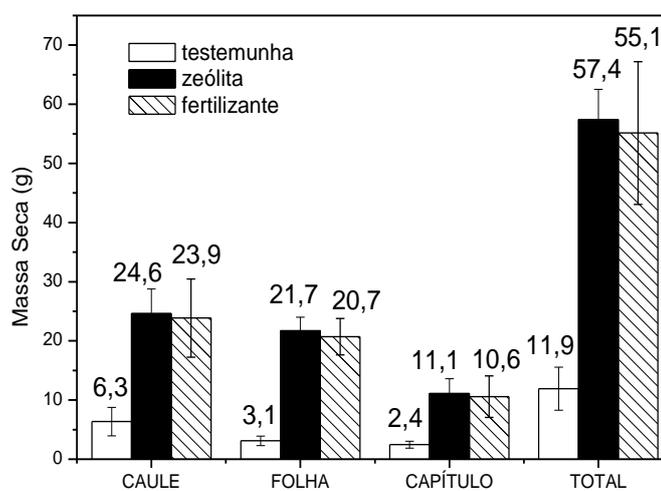


Figura 72 – Altura e diâmetro médio das plantas por tratamento.

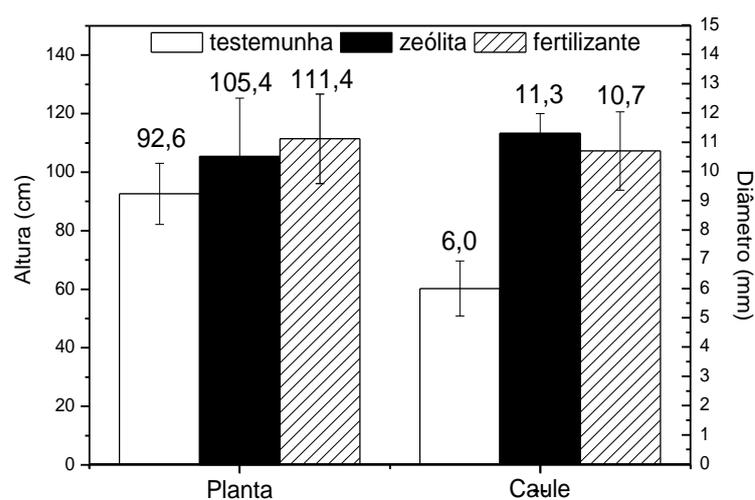


Figura 73 – Nitrogênio Total no caule, folhas e capítulo por tratamento.

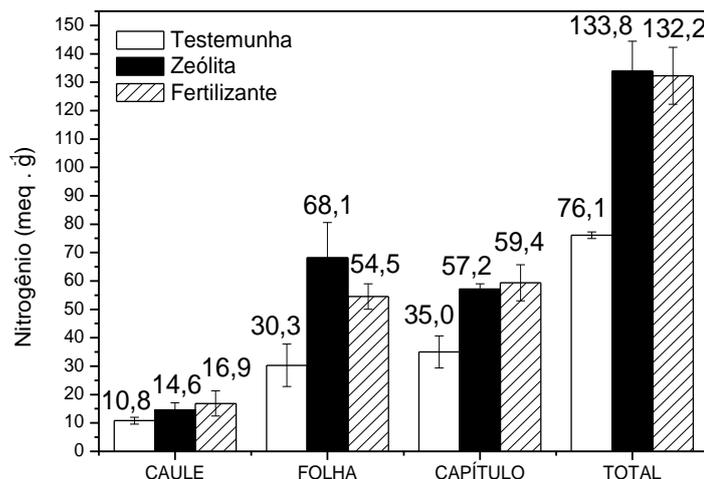
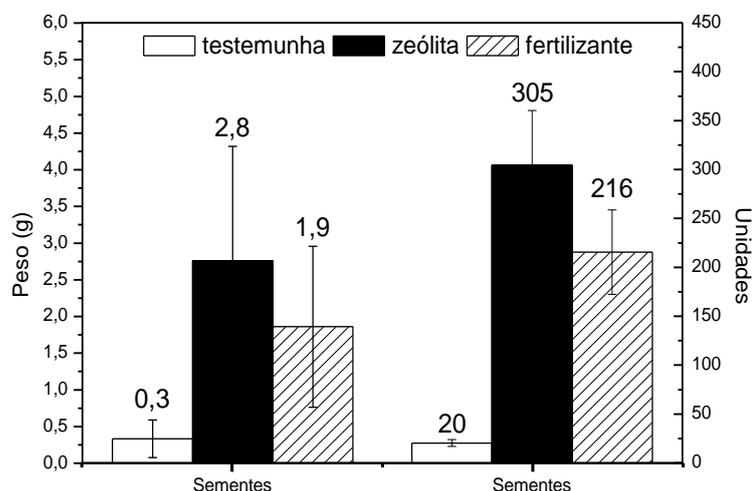


Figura 74 – Massa e unidades de sementes por tratamento.



A matéria seca produzida em caule, folha, capítulo e semente foi ligeiramente maior no cultivo realizado com zeólita ocluída (Figura 71). A relação altura e diâmetro da planta se mostrou contrária na comparação entre os tratamentos com fertilizante e zeólita, percebe-se que a altura média no tratamento com zeólita foi levemente inferior e em relação ao diâmetro médio pouco maior.

A Figura 73 revela maior concentração de nitrogênio nas folhas para o tratamento com zeólita ocluída. Nitrogênio presente no caule e capítulo foi pouco menor neste tratamento, mas estatisticamente igual ao tratamento com fertilizante mineral, assim como na massa total, porém com situação inversa.

Pode-se observar também que o tratamento contendo zeólita apresentou cerca de 41 % a mais de sementes geradas (305 unidades comparados a 216 unidades) e 47% mais

pesadas (2,8 g comparados a 1,9 g), sendo um indicativo de que poderia ter sido produzido uma quantidade maior de óleo nos aquênios.

Segundo Taiz e Zeiger (2013), a absorção exclusiva de amônio provoca diminuição no crescimento de algumas culturas, devido à utilização de carboidratos produzidos para a rápida assimilação do NH_4^+ absorvido, a fim de evitar seu acúmulo e conseqüente toxidez, o que levaria a alterações no pH celular e desbalanço iônico e hormonal. Em girassol, efeito similar foi observado em pesquisas recentes, sendo que a aplicação de nitrogênio na forma amoniacal provocou redução na produção de massa seca da planta, em comparação ao fornecimento de nitrogênio na forma nítrica (SILVA *et al.* 2010).

De modo geral, a forma amoniacal é preferencialmente absorvida no início do desenvolvimento das plantas, sendo a forma nítrica mais absorvida à medida que vai avançando o ciclo vegetativo (DECHORGNAT *et al.*, 2011), apesar da absorção estar relacionada a fatores intrínsecos às espécies vegetais. A assimilação de amônio em compostos nitrogenados consome menos energia que a assimilação de nitrato (TAIZ e ZEIGER 2013).

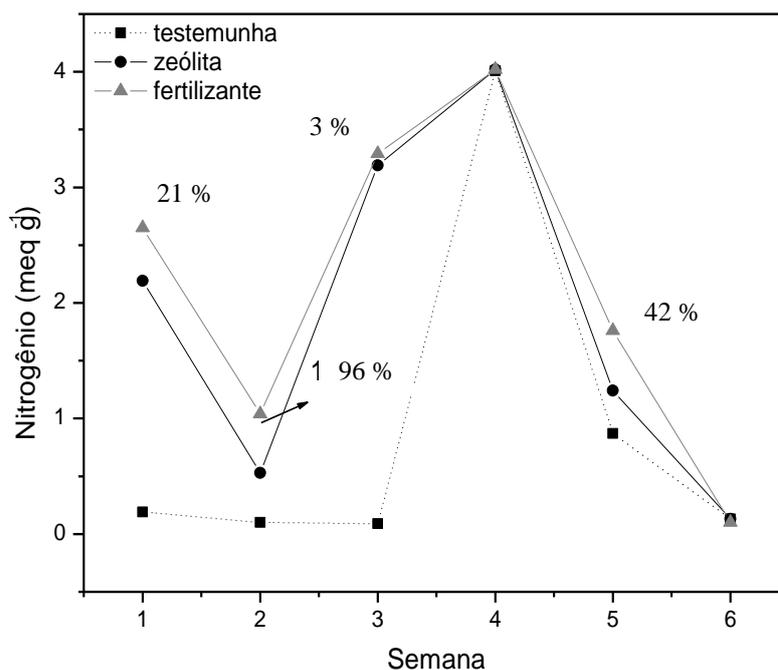
O processo de absorção de nitrato pelas plantas ocorre com sua translocação pela membrana plasmática, via simporte com dois prótons, enquanto o amônio segue através dessa membrana, por um sistema de transporte caracterizado como uniporte (SOUZA e FERNANDES 2006).

Durante o cultivo, pôde-se observar no tratamento com fertilizante mineral perda de nitrogênio maior através do lixiviado em todas as semanas, exceto nas semanas 4 e 6, nas quais as perdas foram iguais para os três tratamentos, como mostra a Figura 75. Observa-se também redução da perda entre a primeira e segunda semana, o que pode ser atribuído ao nitrogênio livre presente tanto no tratamento com fertilizante quanto na estrutura zeolítica, sendo nesse último uma perda menor devido a influência que a estrutura da zeolita exerce sobre o sal (mesmo parte estando livre).

Nos dias seguintes, ocorre uma perda de lixiviado crescente até o 28º dia, quando a necessidade nitrogênio aumenta pela planta (ver Tabela 10) a partir de então. Desta forma, as perdas nitrogênio também diminuem até que todos os tratamentos se igualem numericamente. É importante destacar que a relação N/P diminui no tratamento com fertilizante, por consequência das maiores perdas, e que foram adicionados o dobro da quantidade de nitrogênio necessário (e não de fósforo). Como a relação nitrogênio/fósforo deve ser “um” (ver Tabela 1), pode ter havido favorecimento indireto no tratamento com fertilizante o que, de certa forma, ainda não foi suficientemente melhor do que o tratamento com zeólita. Nesta quarta semana, por se tratar do período de maior exigência nitrogênio pela

cultura, acredita-se que a quantidade de nitrogênio presente no meio para absorção/assimilação são equivalentes em todos os tratamentos.

Figura 75 – Nitrogênio lixiviado durante o cultivo (os valores expressos nas semanas 1, 2, 3 e 5 correspondem ao percentual a mais lixiviado de nitrogênio no cultivo com fertilizando mineral em relação ao cultivo com zeólita ocluída; foi subtraído o nitrogênio lixiviado proveniente do controle).



Ao final das irrigações, constatou-se que as perdas totais de nitrogênio no tratamento com o controle, zeólita e fertilizante foram 5,39, 11,3 e 12,86 meq/g, respectivamente. Em valores percentuais, significa que houve uma perda de 26,40 % de nitrogênio a mais no cultivo com fertilizante. O tratamentos com zeólita ocluída com NH_4NO_3 resultou nas menores perdas de nitrogênio, sendo mais um indicativo da validação do método de cultivo para menores concentrações de nitrogênio ocluído na zeólita, já que se consideram

aproveitamento e perda por lixiviação os aspectos para aplicação de uma fonte de nitrogênio eficiente (BREDEMEIER e MUNDSTOCK 2000).

6.8. Cultivo de feijão de corda em substrato arenoso

Durante o período experimental do cultivo de feijão, os valores de temperatura média e de umidade relativa média no interior da casa de vegetação foram de 29,5 °C e 71,5% (Sensor de umidade Watermark® modelo 200SS utilizado na área experimental), respectivamente, não afetando os processos de troca iônica e estabilização da cultura, permanecendo sempre em capacidade de campo.

Em relação à massa seca de hastes e folhas, observou-se que os tratamentos com zeólitas obteve resultado significativo a 5 % pelo teste F somente nas folhas (Tabela 5), obtendo-se maior incremento de massa nas folhas nos tratamentos com zeólita em relação aos que não foram adicionados zeólita, aos mesmos níveis de salinidade. Quanto às hastes que foram adicionadas zeólita, não houve diferença significativa em suas massas a 5% pelo teste F. Em relação aos níveis de salinidade, houve diferença significativa a 1% pelo teste F, indicando que somente o peso das hastes diminui significativamente com o aumento da salinidade. Já na interação entre os tratamentos não foi verificada diferença significativa nas massas de folhas e hastes. As alterações na distribuição percentual da matéria seca provocadas pelo estresse salino são condizentes com o fato de que a salinidade, além de reduzir a produção de biomassa pode também alterar a partição de fotoassimilados entre as diferentes partes das plantas (SILVA, 2003; NOBRE *et al.*, 2011).

Tabela 11 – Anova com os valores de $F_{\text{calculado}}$.

Fonte de Variação	Folha	Haste	Sódio
Zeólita	5.440 [*]	1.327 ^{ns}	0.002 ^{ns}
Nível de salinidade	0.997 ^{ns}	11.308 ^{**}	4.417 [*]
Interação Zeólita*Nível de salinidade	0.964 ^{ns}	2.687 ^{ns}	0.750 ^{ns}
CV (%)	27.33	13.13	32.68

* significativo a 5% pelo teste F, ** significativo a 1% pelo teste F, ^{ns} não significativo

As plantas adicionadas de zeólita apresentaram maior média de massa seca de folhas em relação às plantas não adicionadas de zeólita (Tabela 12). Isso sugere que o estágio

de desenvolvimento da planta e a duração do estresse salino podem alterar as quantidades de minerais extraídos do solo. Também é relevante o fato de que o menor crescimento pode resultar em menor extração de nutrientes pelas culturas, o que favorece a lixiviação de nutrientes e a contaminação do lençol freático (NEVES *et al.*, 2009).

Tabela 12 – Média das massas das folhas com e sem zeólita.

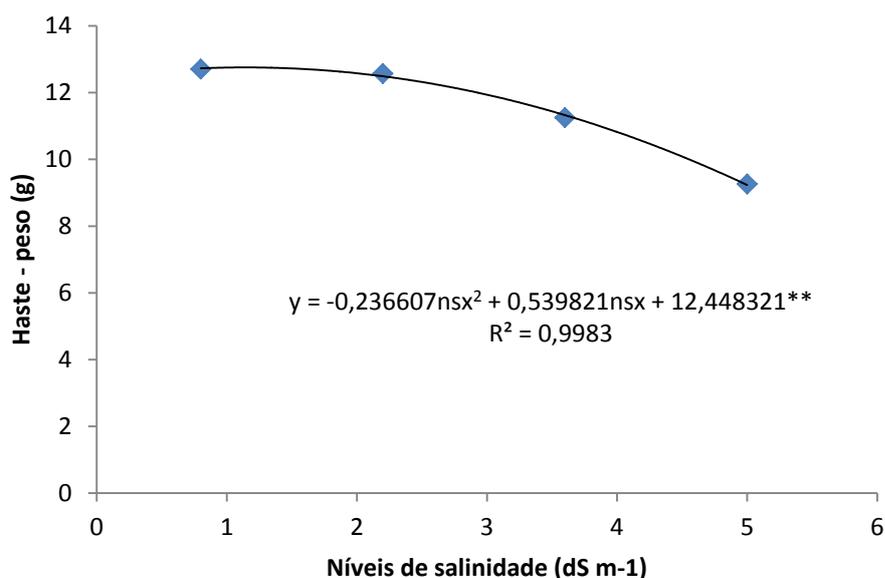
Zeólita	Média	Resultados do teste
Com	6,671	a
Sem	5,4495	b

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A Tabela 12 revela que diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade, como mostra o resultado do teste, simbolizando letras diferentes.

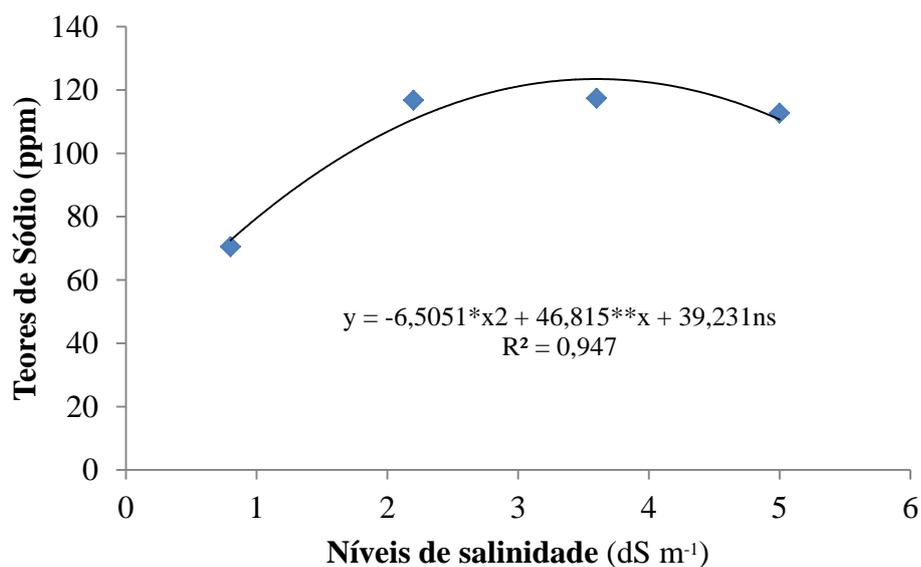
Obteve-se a curva de regressão polinomial relacionando-se os níveis de salinidade aos valores médios da massa seca das hastes, o que permitiu a observação dos efeitos da salinidade (Figura 76). A massa das hastes diminuiu com o aumento da salinidade. Segundo MORALES *et al.* (2001), nem todas as partes da planta são igualmente afetadas pela salinidade, bem como, a adaptação ao estresse salino varia entre espécies e em um mesmo genótipo pode variar entre estádios fenológicos (fases de crescimento e suas relações com as condições do ambiente).

Figura 76 – Regressão do nível de salinidade em relação à massa seca das hastes.



Não foi observada diferença significativa nos níveis de sódio em relação às plantas adicionadas de zeólita, possivelmente pela rápida passagem da água salina pelo substrato arenoso, não possibilitando à zeólita retê-lo. Isso sugere a realização do experimento com solo, tendo esta microporosidade que permita que a zeólita entre em contato com a umidade por mais tempo e possa adsorver de forma mais eficiente os íons de sódio. Em relação à salinidade, os teores de sódio aumentaram conforme se aumentou o nível de salinidade, como já era esperado (Figura 77).

Figura 77 – Teores de sódio em resposta aos níveis de salinidade.

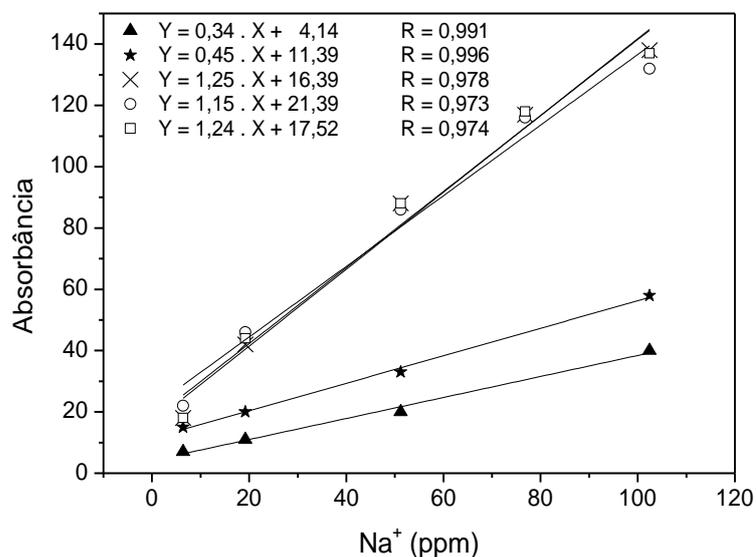


Os teores de sódio no lixiviado ficam constantes nos tratamentos com níveis de salinidade de 2,2, 3,6 e 5,0 dS m⁻¹, indicando saturação da zeólita com sódio já no nível de salinidade de 3,0 dS m⁻¹, ou seja, após sucessivas irrigações houve um momento em que ocorreu a saturação para esses três níveis. No entanto, ao final do ciclo da cultura apresentaram teores de sódio iguais, reforçando a possibilidade da rápida passagem de água salina pelo substrato arenoso. Portanto, a solução salina usada na irrigação percolava todo o vaso, aumentando o teor de sódio no lixiviado.

6.9. Cultivo de feijão de corda em substrato franco-arenoso

Para medir Na⁺ nos lixiviados obtidos durante cultivo de feijão de corda em substrato franco-arenoso foram realizadas calibração com fotômetro de chama, na qual se obteve equações da reta expressas na Figura 78. Apresentam coeficientes correlacionais satisfatórios, embora duas retas possuam sensibilidade analítica menor, ou seja, associadas ao menor coeficiente angular. Estas duas retas foram utilizadas para medir teor de sódio no lixiviado da primeira metade do experimento.

Figura 78 – Curvas de Calibração para determinação de Na⁺ no lixiviado do cultivo de feijão com solo franco-arenoso.



Os resultados da análise de variância mostram que os fatores salinidade e zeólitas, e a interação entre eles, afetaram as variáveis de crescimento e as concentrações de Na no lixiviado (Tabela 13). Também se observaram efeitos da salinidade e da interação entre os fatores para os teores de Na nos caules, mas os teores desse íon nas folhas foram influenciados apenas pela salinidade.

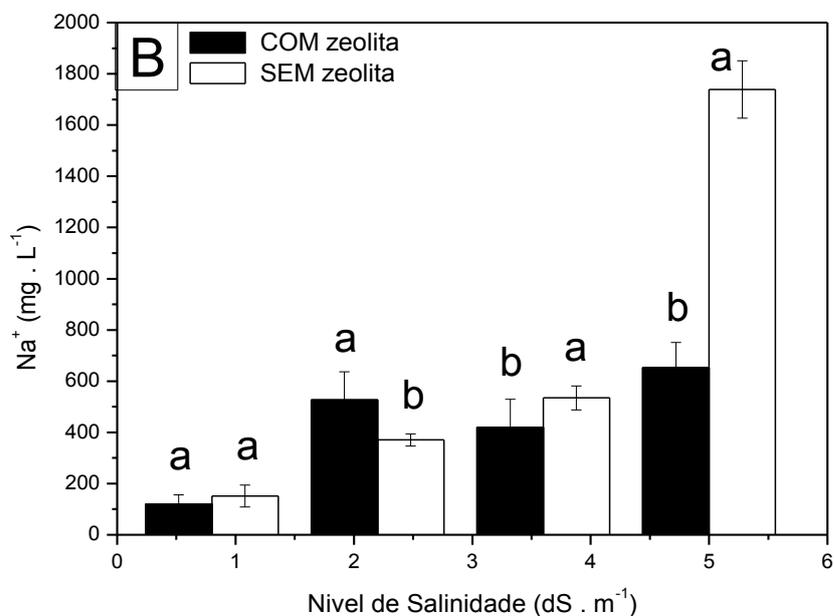
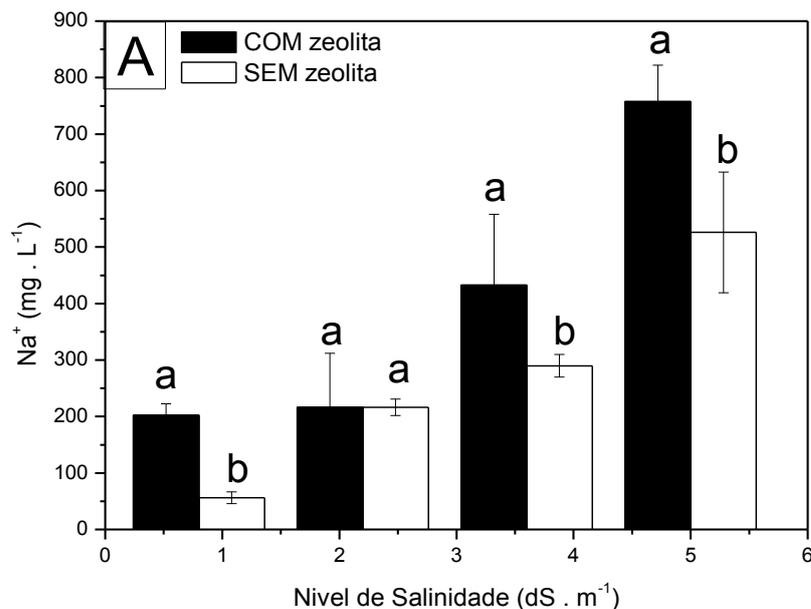
Tabela 13 – Resumo das análises de variâncias referente aos dados de produção de biomassa (caules - MSCA, folhas - MSFO e parte aérea) e teores de sódio no lixiviado aos 20 (NaLix1) e 40 (NaLix2), nos caules (NaCa) e nas folhas NaFo) de plantas de feijão-de-corda sob tratamentos salinos, na presença ou ausência de zeólitas.

Fontes de variação	GL	Quadrados Médios					
		MSCA	MSFO	NaLix1	NaLix2	NaCa	NaFo
Sal	3	85,5**	49,2**	504178,8**	2010252,8**	140437,9**	6459,9**
Zeólita	1	8,23**	8,19**	169046,8**	724566,8**	1008,9ns	178,6ns
Sal x Zeólita	3	0,47 ns	2,36*	23037,5*	773933,4**	1034,3*	21,1ns
Resíduo	32	0,91	0,76	5192,5	6508,7	316,1	112,9
CV (%)		7,9	7,1	21,4	14,3	9,7	35,1
Com zeólita		12,4 a	12,8a	402,1a	429,7b	189,6a	19,34a
Sem zeólita		11,5 b	11,8a	272,1b	698,9a	178,33a	24,1a

**significativo a $p \leq 0,01$; *significativa a $p \leq 0,05$; ns = não significativo

Na Figura 79 são apresentados gráficos do teor de Na^+ no lixiviado aos 20 (Figura 79A) e 40 dias após a semeadura (Figura 79B), em função dos níveis de salinidade aplicados e da presença ou ausência de zeólitas. Barras com mesmas letras, para tratamentos com e sem zeólitas no mesmo nível salino, não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Figura 79 – Teor de Na^+ no lixiviado na primeira metade (A) e segunda metade (B) do cultivo em função do nível de salinidade aplicado.



A concentração de sódio no lixiviado aumentou com a salinidade da água de irrigação, nas duas avaliações realizadas, sendo maiores principalmente nas amostras coletas ao final do experimento. Observa-se que nos vinte primeiros dias de cultivo, todos os tratamentos com zeólita apresentaram maior teor de sódio no lixiviado, apesar destes tratamentos apresentarem visualmente solo mais úmido e, portanto, mais susceptível à troca iônica. Apenas no tratamento com 2,2 dS m⁻¹ foram iguais as médias dos teores de sódio.

Diferentemente, na segunda metade do cultivo verifica-se menor teor de sódio no lixiviado quanto ao tratamento com zeólita, exceto no nível de 2,2 dS m⁻¹. O resultado mais

expressivo se deu no nível de irrigação salina a $5,0 \text{ dS m}^{-1}$, com concentração de sódio sendo mais de duas vezes superior no lixiviado sem a zeólita.

Os resultados indicam que zeólita atua de forma mais significativa em altas concentrações de sódio, como a $5,0 \text{ dS m}^{-1}$, e principalmente após os vinte primeiros dias de cultivo. Possivelmente esse período foi necessário para que a zeólita realizasse a retenção de sódio, acreditando-se estar associado a difusão da umidade através da estrutura do solo e, portanto, à presença de uma fração de argila suficiente para que os cristais de zeólita dispersos no solo possam então entrar em contato com os íons de sódio através da água acumulada nos microporos.

Na Tabela 14 são expressas as concentrações de sódio na parte aérea da planta (caule e folha). Os teores de sódio aumentaram na medida em que se aumentou a condutividade elétrica da água de irrigação, sendo maiores nos caules do que nas folhas. Esses aumentos nos teores de Na se verificam em função da maior disponibilidade desse íon no solo, nos tratamentos de maior salinidade, e refletem o tempo de acumulação pelo fluxo transpiratório. Os maiores teores desse íon nos caules também reflete um mecanismo de retenção que diminui o acúmulo nos tecidos fotossintetizantes, sendo um mecanismo comum em glicófitas (LACERDA et al., 2006).

A retenção de Na pela zeólita pode gerar uma relativa diminuição da espécie sódio no solo, impedindo que este interfira no desenvolvimento da planta. Entretanto, as avaliações da concentração desse íon na planta não indicaram nesse sentido, visto que os teores de sódio não diferiram nas folhas entre os tratamentos com e sem zeólitas (Tabela 14). Os teores desse íon aumentaram ainda mais nos caules, sendo maior nos tratamentos com zeólitas apenas em baixos níveis de salinidade. Esses resultados indicam que a zeólita pode ter atingido sua saturação, e possivelmente uma quantidade maior dessa substância poderia ser requerida para alterar os teores de Na na parte aérea da planta. Também se tornam necessários outros estudos que avaliem se a força de retenção da zeólita é suficiente para prevenir completamente a absorção pelas raízes da planta.

Tabela 14 – Concentração de sódio (mg kg^{-1}) absorvidos pela parte aérea da planta (caule e folha)

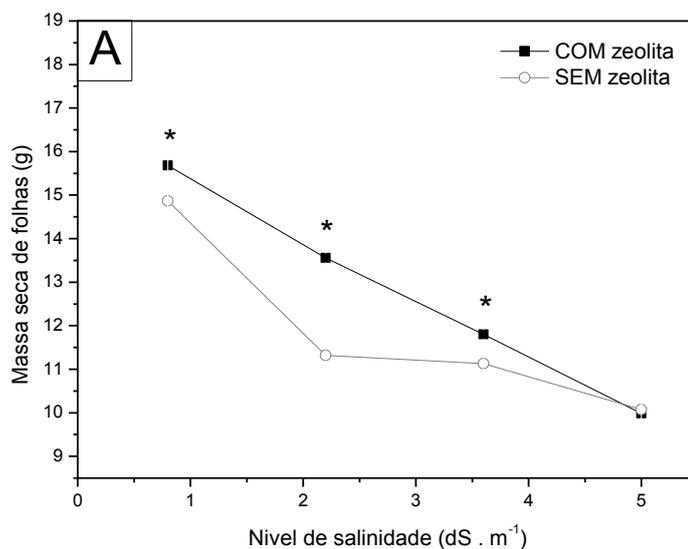
CEa ($\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$)	Na^+ nas folhas ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		Na^+ nos caules ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
	sem zeólita	com zeólita	sem zeólita	com zeólita
0,8	3,45 A	2,02 A	12,30 B	38,80 A

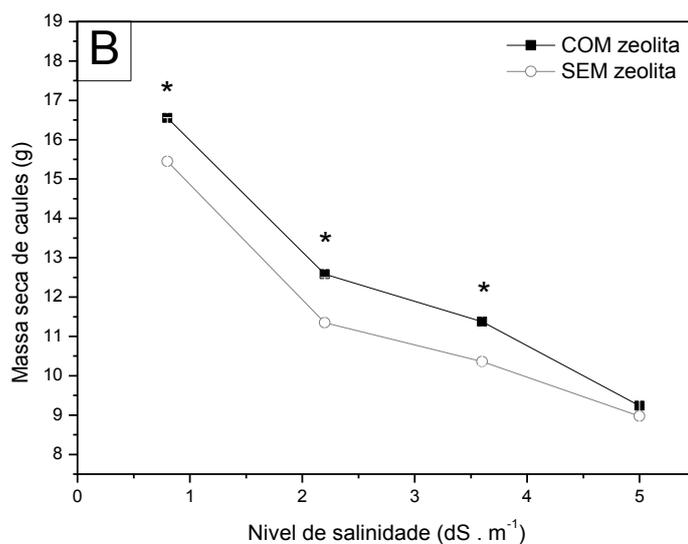
2,2	4,04 A	4,04 A	123,86 B	158,14 A
3,6	19,31 A	11,05 A	238,03 A	224,97 A
5,0	65,48 A	60,25 A	339,15 CA	336,36 A

Médias seguidas da mesma letra, nas colunas, não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

As Figuras 80a e 80b apresentam a massa de matéria seca das folhas e hastes em função do nível de salinidade, respectivamente.

Figura 80 – Matéria seca das folhas (A) e das hastes (B) de plantas de feijão-de-corda em função dos níveis de salinidade e da presença ou ausência das zeólitas; (*) diferenças nos tratamentos.





Os tratamentos de baixa condutividade apresentaram maior peso de matéria seca no tratamento com zeólita e, à medida que eleva o teor de sal na água de irrigação, as massas tendem a serem as mesmas nos dois tratamentos (com e sem zeólita). Apesar de se observar menos sódio no lixiviado do tratamento com água de irrigação com 5,0 dS m⁻¹, não significa maior produção de matéria seca, visto que para cada tratamento há um nível de saturação da zeólita.

7. CONCLUSÕES

A relação da perda de massa com a E_a não foi homogênea para a caulinita vermelha devido a presença de $\text{FeO}(\text{OH})$. A simetria do ferro é que determina o comportamento térmico da caulinita, como sugerem os resultados de Mössbauer.

A metodologia da síntese hidrotérmica da zeólita demonstra ser adequada partindo de um argilomineral, que possua um maior percentual de fração caulinita e com grau de pureza variável devido à presença de minerais agregados, à obtenção de zeólitas do tipo LTA. A associação das técnicas de solubilização/complexação com o método gravimétrico de Stokes permitiram a obtenção de caulinitas mais puras. Desta forma, os produtos das sínteses apresentam-se mais cristalinas e puras quando a síntese foi feita a partir da fração argilomineral pura (caulinita).

O ferro presente na argila de Campos Sales não interfere que a zeólita seja sintetizada pelo mesmo mecanismo de síntese que o caulim de Campina Grande puro. A avaliação permitiu observar os pontos em que ocorre ou não cristalinidade no sistema, que estão de acordo com o mecanismo de síntese proposto.

As zeólitas da classe LTA apresentam importante acidez de Lewis em baixas temperaturas. Porém, a zeólita sintetizada a partir de caulinita com ferro em substituição isomórfica ao alumínio, apresentou sítios ácidos de Brönsted e menor CTC.

A interação entre o NH_4NO_3 e a zeólita ocorre em regiões distintas da estrutura porosa. A mistura de 60% se mostrou mais apropriada para cultivo de girassol, por apresentar concentrações de nitrogênio em zeólita necessárias para cultura e melhor aproveitamento de nitrogênio. No entanto, na proporção de 80% ocorre a saturação da zeólita com nitrato de amônio.

O cultivo de girassol tratado com zeólita ocluída apresentou evidências visuais, como verde intenso nas folhas, que é indicativo de uma maior concentração de nitrogênio e que seria um fator primordial para obter grãos mais ricos em óleo.

O processo o qual nitrato de amônio é ocluído na estrutura zeólita, é um indicativo de que amônio permanece em sua estrutura para manter a estabilidade da mesma, e que no máximo, dependendo da temperatura a qual se encontra o solo, poderá haver perdas por volatilização e pouco por lixiviação.

O cultivo com zeólita ocluída se mostrou ser viável para evitar maiores perdas de nitrogênio por lixiviação, e por consequência, retardar danos ambientais.

Devido à forma como nitrogênio e fósforo se encontram no cultivo com zeólita ocluída, um ocluído na zeólita e o outro livre no solo, fica evidente que os dois principais macronutrientes para produção de óleo não foram assimilados igualmente, devido a disponibilidade ao longo do cultivo. Sendo, portanto, mais um fator que comprometeu o enchimento dos grãos. Apesar do cultivo com fertilizante mineral apresentar os dois macronutrientes presentes em iguais condições para absorção, ou seja, não associados à zeólita, não tornou o tratamento diferenciado, já que, parte-se do pressuposto que estão presentes em sua totalidade no início do cultivo e que a planta não os assimila de forma eficiente, mesmo havendo o dobro (excesso) e perdas por lixiviação.

O favorecimento indireto no tratamento com fertilizante, devido ao aumento da razão P/N (teoricamente maior teor de óleo), na sua conjuntura não seria suficientemente melhor do que o tratamento com zeólita, caso tivesse sido possível a extração do óleo, já que essa razão é fundamental para enchimento dos grãos.

As concentrações de sódio no lixiviado evidenciam que a zeólita retém esse íon de forma mais significativa em altas concentrações de sódio,

Os efeitos das zeólitas na retenção de sódio foram observados após um período de permanência no solo, sendo esse tempo essencial para que ocorra a interação entre a zeólita e os íons de sódio.

Os tratamentos com zeólitas não promoveram reduções nos teores de sódio na parte aérea das plantas, embora tenha sido observada maior produção de biomassa nesses tratamentos, especialmente nos níveis baixos e moderados de salinidade da água de irrigação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, no 48, p. 34-37, 2002.
- ALFARO, S. e VALENZUELA, M. A. Cristalización de zeolita beta mediante conversión asistida por vapor: influencia de los parámetros de síntesis. *Quim. Nova*, no 7, 984-988, 2013.
- AMBIKADEVI, V. R. e LALITHAMBIKA, M. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 16, 133-145, 2000.
- ANDRADE, C. A. De B.; SCAPIM, C. A.; LUCCA E BRACCINI A. De; MARTORELLI D. T. Produtividade, crescimento e partição de matéria seca em duas cultivares de feijão cultivares de feijão, *Acta Scientiarum. Agronomy Maringá*, v. 31, n. 4, p. 683-688, 2009.
- ANDRADE, J. C. R. A.; Loiola, A. R. ; Sasaki, J.M. ; SILVA, L. R. D. . Processo de produção da zeólita 4a a partir de caulim calcinado. 2011, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: 0000221108381230, data de depósito: 01/10/2010.
- ANDRADE, J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F.; BEZERRA, E. M. ANÁLISE TÉRMICA APLICADA AO ESTUDO DE MATERIAIS ENERGÉTICOS. *Quim. Nova*, v 30, no 4, p. 952-956, 2007.
- AQUINO, L. A.; SILVA, F. D. B.; BERGER, P. G. Características Agronômicas e o Estado Nutricional de Cultivares de Girassol Irrigado. *Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, no 5, 551-557, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13934: Água - Determinação de Ferro – Método colorimétrico da orto-fenantrolina. Rio de Janeiro, 1997.
- AYELE, L.; PEREZ-PARIENTE, J.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, no 215, 29-36, 2015.
- AYERS, R. S. e WESTCOT, D. W. A qualidade da água na agricultura. Trad. Gheyi, H. R.; Medeiros de, J. F. e Damasceno, F. V. A. Campina Grande: UFPB, 1. 218p. Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, 29. Revisado 1, 1991.
- AYERS, R.S. e WESTCOT, D.W. A qualidade da água na agricultura. Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, no 29, p. 153, 1999.
- BALEK, V.; MURAT, M. The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. *Thermochemic Acta*, 282-283, p. 385-397, 1996.
- BANSIWAL, A. K.; RAYALU, S. S.; LABHASETWAR, N. K.; JUWARKAR, A. A.; DEVOTTA, S. Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus, *J. Agric. Food Chem.*, no 54, 4773-4779, 2006.

BEMAL, C.; BOLDARINI, C.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. *Quim. Nova*, v 25, no 5, p. 849-855, 2002.

BENTABOL M, Ruiz Cruz MD, Huertas FJ. Isomorphous substitution vs. defect density in hydrothermally synthesized (200 °C) Fe³⁺, Ga³⁺ and Cr³⁺-substituted kaolinites *Applied Clay Science*, 45, p. 36 - 43, 2009.

BERALDO, J. L. Moagem de Minérios em Moinhos Tubulares, ed Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1987.

BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; BARROS, F. S. Dry Matter Production and Nutrient Accumulation After Successive Crops of Lettuce, Tomato, Rice, and Andropogongrass in a Substrate with Zeolite. *Bras. Ci. Solo*, no 34, 435-442, 2010.

BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; BOTREL, N.; OIANO-NETO, J.; Monte, M. B. M.; VERRUMA-BERNARDI, M. R. Produção e Qualidade de Frutos de Tomateiro Cultivado em Substrato com Zeólita. *Hortic. bras.*, no 2, 306-311, 2007.

BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; REZENDE, N. G. A. M.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. Crescimento e Nutrição Mineral do Porta-Enxerto Limoeiro ‘Cravo’ Cultivado em Substrato com Zeólita Enriquecida com NPK. *Bras. Frutic.*, no 3, 794-800, 2008.

BEZERRA, A. K.; DE LACERDA, C. F.; FERNANDEZ, F. F. F.; GHEYI, H. R. Rotação Cultural de Feijão Caupi/Milho Utilizando-se Águas de Salinidades Diferentes. *Ciência Rural*, v 40, no 5, p. 1075- 1082, 2010.

BEZERRA, M. E. DE J.; DE LACERDA, C. F.; DE SOUSA, G. G.; GOMES, V. F. F.; MENDES FILHO, P. F. Biomassa, atividade microbiana e fma em rotação cultural milho/feijão-de-corda utilizando-se águas salinas. *Ciência Agronômica*, v 41, no 4, p. 562-570, 2010.

BIAN, C.; WU, Q.; ZHANG, J.; CHEN, F.; PAN, S.; WANG, L.; MENG, X.; MÜLLER, U.; FEYEN, M.; YILMAZ, B.; GIES, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; VOS, D.; YOKOI, T.; TATSUMI, T.; XIAO, F. A New Zeolite Formed from Interlayer Expansion of the Precursor COK-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, no 214, 204-209, 2015.

BIGGS, T. W. e JIANG, B. B. Soil Salinity and Exchangeable Cations in a Wastewater Irrigated Area, India. *Journal of Environmental Quality*, v. 38, n. 3, p. 887-896, 2008

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA-SANTOS, C. O. “Development of a graphic interface for the Rietveld refinement using DBWS”. *J. of Applied Cryst.*, 33, 1189 2000.

BOILY, J. F.; SZANYI, J.; FELMY, A. R.; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3613, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário Estatístico de Agroenergia 2012. Brasília, DF: MAPA/ACS, 2013.

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*, no 43, 366-379, 2007.

BRITO, M. DE M. P.; MURAOKA, T.; DA SILVA, E. C. Contribuição da fixação biológica de nitrogênio, fertilizante nitrogenado e nitrogênio do solo no desenvolvimento de feijão e caupi. *Bragantia*, , v 70, no 1, p. 206-215, 2011.

BUSHUEV, Y. G. e SASTRE, G. Atomistic Simulations of Water and Organic Templates Occluded During the Synthesis of Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, no 129, 42–53, 2010.

CAJAZEIRA, J. P., Caracterização e variabilidade espacial de atributos físicos em um argissolo amarelo no estado do Ceará. Dissertação, Departamento de Ciências do Solo - UFC, 2007.

CÂMARA, G. M. de S. Girassol: Tecnologia da Produção. In: LPV 0506: Plantas Oleaginosas. Piracicaba: ESALQ, Departamento de Produção Vegetal, 153-180, 2003.

CAMPOS, A. F.; LIMA, E. N. Ciclo do nitrogênio: abordagem em livros didáticos de ciências do ensino fundamental, *Investigações em Ensino de Ciências*, 35, p. 35 - 44, 2008.

CAMPOS, V. B.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C. Adubação com NPK e Irrigação do Girassol em Luvisolo: Comportamento vegetativo. *Rev. Ambient. Água*, no 1, 221-233, 2015.

CANOLA: TERCEIRA OLEAGINOSA MAIS IMPORTANTE DO MUNDO, 2016

CAOVILLA, A.; RIGO, R.T.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Estudo e Caracterização da Zeólita off Tipo T Empregando Diferentes Fontes de Silício. *Quim. Nova*, no 7, 1818-1821, 2009.

CARVALHO, M. P.; JÚNIOR, L. A. Z.; GROSSI, J. A. S.; BARBOSA, J. G. Silício Melhora Produção e Qualidade do Girassol Ornamental em Vaso. *Ciência Rural*, no 8, 2394-2399, 2009.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. *Quim. Nova*, no 2, 358-363, 2010.

CASTELEIN, O.; ALDON, L.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J.C.; BONNET, J.P.; BLANCHART, P. ⁵⁷Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate. *Journal of the European Ceramic Society*, no 22, p. 1767–1773, 2002.

CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, no 27, p. 517–522, 2001.

CASTRO, C.; MOREIRA, A.; OLIVEIRA, R. F.; DECHEN, A. R. Boro e Estresse Hídrico na Produção do Girassol. *Ciênc. agrotec.*, no 2, 214-220, 2006.

CASTRO, C.; OLIVEIRA, F. A. Nutrição e adubação do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C. et al. (Eds.). Girassol no Brasil. Campinas: Embrapa Soja, 2005. p. 317-365.

SEYED, Y. et al. Water stress in plants: causes, effects and responses. Rijeka: Intech Europe, 2012.

CAVALEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas, 3, p. 305-308, 1995.

CÉSAR, J.; PAOLI, M.-A. De; ANDRADE, J. C. De A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2004.

CHAKRABORTY, A. K. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochimica Acta*, 398, p. 203–209, 2003

CHANDRASEKHAR, S. e PRAMADA, P. N. *Ceramics International*, no 27, p. 105-114, 2001.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). Acompanhamento da Safra Brasileira: 7º levantamento, abril/2013. Brasília, DF: Conab, 2013.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo ALPO: síntese, caracterização e propriedade catalíticas. *Quím. Nova*, no 19, p. 43-50, 1996.

COSTA, M. E. da et al. Estratégias de irrigação com água salina na mamoneira. **Rev. Ciênc. Agron.**, v. 44, n. 1, p. 34-43, jan-mar, 2013.

DANTAS, J.P. et al. Avaliação de genótipos de caupi sob salinidade. *Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v 6, no 3, p. 425-430, 2002.

DANTAS, B. F. et al. Germination, initial growth and cotyledon protein content of bean cultivars under salinity stress. *Rev. bras. sementes*, v. 29, n. 2, p. 106-110, nov-fev, 2007.

DAROLTA, R. D.; FENILIA, C.; NASCIMENTO, G. C.; MONDARDO, J. C. Estudo do Efeito do Tempo no Rendimento da Moagem Via Seca. *Cerâmica Industrial*, no 3, 31-33, 2010.

D'ALMEIDA, D. M. B. A. D. et al. Importância relativa dos íons na salinidade de um Cambissolo na Chapada do Apodi, Ceará. *Engenharia Agrícola*, v. 25, n. 3, p. 615-621, set-dez, 2005.

DE ASSIS JÚNIOR, J. O.; DE LACERDA, C. F.; DA SILVA, F.B.; BEZERRA, M. A.; GHEYI, H. R. Produtividade do feijão-de-corda e acúmulo de sais no solo em função da fração de lixiviação e da salinidade da água de irrigação. *Eng. Agríc.*, Jaboticabal, v 27, no3, p.702-713, 2007

DECHORGNAT, J. et al. From the Soil to the Seeds: the Long Journey of Nitrate in Plants. *Journal of Experimental Botany*, Oxford, no 4, 1349-1359, 2011.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F. J. e PONCELET, G. Micropor. Mesopor. Mater, no 37, p. 313-327, 2000.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. SUMÁRIO MINERAL 2014, p. 48, 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>

Disponível em: <http://www.clubeamigosdocampo.com.br/artigo>

DUAN, J.; LI, J.; LU, Z. One-step Facile Synthesis of Bulk Zeolite A through Metakaolin-based Geopolymer Gels. J Porous Mater, 22, 1519–1526, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. Tecnologia de Produção do Girassol: sistema de produção. Londrina: Embrapa Soja, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análises de Solo. 2.ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997.

FACTFISH. Sunflower Seed, Area Harvested (hectare) – for All Countries. 2013. Disponível em: <<http://www.factfish.com/statistic/sunflower+seed,+area+harvested>>. Acesso em: 18 jun. 2014.

FAGUNDES, J. D. Crescimento, Desenvolvimento e Retardamento da Senescência Foliar em Girassol de Vaso (*Helianthus annuus L.*): Fontes e Doses de nitrogênio. Cienc. Rural, no 4, 987-993, 2007.

FERREIRA, P. A.; DE MOURA, R. F.; DOS SANTOS, D.B.; FONTEES, P. C. R.; DE MELO, R. F. Efeitos da lixiviação e salinidade da água sobre um solo salinizado cultivado com beterraba. Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v 10, no 3, 570 – 578, 2006.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUED, L.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. J. L. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, no 274, p. 107–117, 2004

FREIRE FILHO, F. R.; RIBEIRO, V. Q.; ROCHA, M. DE M.; E SILVA, K. J. D.; NOGUEIRA, M. DO S. DA R.; RODRIGUES, E. V. Feijão-caupi no brasil. produção, melhoramento geneético, avanços e desafios. EMBRAPA MEIO- NORTE, TERESINA – PI, 2011.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA M.; GRACIANO J. E. A. Remoção de Íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de Soluções Aquosas Usando Compósito Magnético de Zeólita de Cinzas de Carvão. Quim. Nova, no 6, 1275-1278, 2010.

FUNGARO, D.A. e IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. Química Nova, no 29(4), p. 735-740, 2006.

GALADIMA, A. e MURAZA O. Zeolite Catalysts in Upgrading of Bioethanol to Fuels Range Hydrocarbons: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, no 31, 1-14, 2015.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R.P.L.; BAPTISTA, G.C. de; BERTI FILHO, E.; PARRA, J.R.P.; ZUCCHI, R.A.; ALVES, S.B.; VENDRAMIM, J.D.; MARCHINI, L.C.; LOPES, J.R.S.; OMOTO, C. *Entomologia Agrícola*. Piracicaba: FEALQ, 2002.

GALLO, L. A. *Metabolismo do Nitrogênio Ciclo do Nitrogênio*. Universidade São Paulo 2013.

GARAU, G.; CASTALDI, P.; SANTONA, L.; DEIANA, P.; MELIS, P. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminates soil. *Geoderma*, no 142: p. 47-57, 2007.

GARCIA, G.; Cardoso, Alves, A.; Santos, O. A. M Dos. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. *Química Nova*. Sociedade Brasileira de Química, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/110036>>.

GAZZOLA, A.; FERREIRA Jr., C. T. G.; CUNHA, D. A.; BORTOLINI, E.; PAIAO, G. D.; PRIMIANO, I. V.; PESTANA, J.; D'ANDRÉA, M. S. C.; OLIVEIRA, M. S.; CÂMARA, G. M. S. A CULTURA DO GIRASSOL. Trabalho didático apresentado em 2011, como parte das exigências da disciplina LPV0506: Plantas Oleaginosas do curso de graduação em Engenharia Agrônômica, Piracicaba: ESALQ, 1-69, 2012.

GOMES, C. F. em *Argilas: O que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbekien, Ed.; São Paulo, 1996, Vol. .

GOMES, C.S.F. *Argilas: Aplicações na Indústria*. ed. Cidade, 2002.

Guisnet, M. e Ribeiro, F. R *Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise*. 2004. LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. *Esc. Minas*, no 54, p.155-159, 2001,

HEIDE, K.; FÖLDVARI, M. High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite $Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$ decomposition. *Thermochimica Acta*, 446, p. 106–112, 2006.

HOLANDA, J. P.; AMORIM, J.R.A. Qualidade de água para irrigação. In: GHEYI, H.R.; QUEIROZ, J.E.; MEDEIROS, J.M. (ed.) *Manejo e controle da salinidade na agricultura irrigada*. Campina Grande: UFPB-SBEA, 1997. p.137-169.

HOUSECROFT, C. E. e SHARPE, A. “CAPÍTULO 22: D-bloco de metal química: os primeiros elementos sw linha”. *Química Inorgânica*, 3 ed, ed Pearson, p. 716.

<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2016/04/seminario-apresenta-proposta-de-projeto-de-lei-sobre-o-uso-do-solo-e-da-agua-no-meio-rural> - reportagem do dia 14/04/16, um dia antes do Dia Nacional da Conservação do Solo.

HUANG, Y. e JIANG, Z. Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A. *Microporous Materials*, v. 12, p. 341–345, 1997.

HUANG, Y. N. e JIANG, Z. M. Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A. *Microporous Materials*, no 12, p.341-345, 1997.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION – IZA, 2016. Disponível em: <http://www.iza-online.org/>.

IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas de carvão Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. São Paulo 2013.

JARDINI, D. C.; SCARAMUZZA, W. L. M. P.; WEBER, O. L. S.; FILHO, A. B. B.; FERNANDES, D. A. Absorção de nutrientes em genótipos de girassol. *Pesq. Agropec. Trop.*, no 4, 434-442, 2014.

JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni(2+), Cu(2+), Cd(2+) and Pb(2+). *Journal of Hazardous Materials*, 160, 148-153, 2008.

JUNIOR, J. A. S.; GHEYI, H. R.; DIAS, N. S.; SOARES, F. A. L.; NOBRE, R. G. Doses de boro e água residuária na produção do girassol. *Rev. Cienc. Agron.*, no 4, 857-864, 2011.

LACERDA, C. F. de et al.. Influência do cálcio sobre o crescimento e solutos em plântulas de sorgo estressadas com cloreto de sódio. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v. 28, n. 2, p. 289-295, 2004.

LACERDA, C. F. de et al. Osmotic adjustment in roots and leaves of two sorghum genotypes under NaCl stress. *Braz. J. Plant Physiol.*, v. 15, n. 2, p. 113-118, mar-jun, 2003.

LACERDA, C. F. de et al. Morpho-physiological responses of cowpea leaves to salt stress. *Braz. J. Plant Physiol.*, v. 18, n. 4, p. 455-465, out-fev, 2006.

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

LEITE, R. M. V. B. C.; BRIGHENTI, A. M.; CASTRO, C. Girassol no Brasil. Londrina: Embrapa Soja, 2005.

LI, H.; WANG, J.; ZHOU, D.; TIAN, D.; SHI, C.; MÜLLER, U.; FEYEN, M.; GIES, H.; XIAO, F.; VOS, D. D.; YOKOI, T.; BAO, X.; ZHANG, W. Structural stability and Lewis acidity of tetravalent Ti, Sn, or Zr-linked interlayer-expanded zeolite COE-4: A DFT study. *Microporous and Mesoporous Materials*, no 218, 160-166, 2015.

LIMA, C.J.G.S. et al. Resposta do feijão caupi a salinidade da água de irrigação. *Verde Agroecônômica Desenvolvimento Sustentável*, v 2, no 2, p. 79-86, 2007.

LIMA. A. N. C. Refinamento Rietveld das Funções Instrumentais e Construção de Figura de Polos Inversa. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 2015.

- LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. de A.; SASAKI, J. M.; da SILVA, L. R. D.; NASSAR, E. J. Caracterização termogravimétrica e espectroscópicas das propriedades ácidas da zeólita ZSM-22 *Cerâmica* 56 (2010) 250-254.
- LOPES, P. V. L.; MARTINS, M. C.; TAMAI, M. A.; OLIVEIRA, A. C. B. de.; CARVALHO, C. G. P. de. Produtividade de genótipos de girassol em diferentes épocas de semeadura no oeste da Bahia. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, Comunicado Técnico, 208, 2009.
- LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U.; LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. Tecnologia do Caulim: Ênfase na Indústria de Papel. Série Rochas e Minerais Industriais. *Quim. Nova*, no 01, v 24, p. 885-892, 2001.
- LUVISON, C.; MIGNONI, M. L.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita MCM-71. *Quim. Nova*, no 1, 45-47, 2009.
- MACIAS, A. F.; SPINOLA, A. G.; MENDOZA, T. M. H.; GONZALEZ, F. D.; ZELAYA, F. P. Effect of zeolite (clinoptilolite and mordenite) amended andosols on soil chemical environment and growth of oat. *Interciencia*, 32, 692-696, 2007.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em:
- MATOS, J. R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTIS, S. et al. *Biofarmacotécnica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. Cap. 4, p. 32 – 65.
- MATTOS, I. C.; NOGUEIRA NETO, J. A.; Silva, L. R. D. Caracterização das Argilas Caulínicas da Região de Campos Sales, *Revista de Geologia*, v 22, no 2, p.226-232 , 2009.
- MAZZINGHY, D. B. “Modelagem e simulação de circuito de moagem através da determinação dos parâmetros de quebra e da energia específica de fragmentação .“ Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais 2009.
- MENEZES, H. R. de et al. Use of threshold electrolyte concentration analysis to determine salinity and sodicity limit of irrigation water. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, Campina Grande, v. 18, p. 53-58, fev-mar, 2014.
- MELO, T. K. de et al. Evapotranspiration and crop coefficients of melon plants measured by lysimeter and estimated according to FAO 56 methodology. *Engenharia. Agrícola*, Jaboticabal, v. 33, n. 5, p. 929-939, out., 2013.
- MEURER, E. J. *Fundamentos de Química do Solo*. 2 ed, Porto Alegre, ed UFRGS, 2004
- MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. *Quim. Nova*, no 1, 45-48, 2007.
- MIYAZAWA, M. et al. Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe, and P in coffee, soybean, corn, sunflower, and pasture grass leaf tissues by a HCl extraction method. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v. 15, n.1, p. 141-147, 1984.

MOHAMMAD, M. J.; KARAM, N. S.; 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*, 35, 2283-2297, 2004.

MORAIS, F. A. de et al. Influência da irrigação com água salina na cultura do girassol. *Rev. Ciênc. Agron.*, v. 42, n. 2, p. 327-336, abr-jun, 2011.

MORALES, M.A.; OLMOS, E.; TORRECILLAS, A.; ALARCON, J.J. Differences in water relations, leaf ion accumulation and excretion rates between cultivated and wild species of *Limonium* sp. grown in conditions of saline stress. *Flora, Jena*, v.196, n.5, p.345-352, 2001.

MOZGAWA, W.; JASTRZEBSKI, W.; HANDKE, M. Vibrational spectra of D4R and D6R structural units. *Journal of Molecular Structure*, no 744, 663-670, 2005.

MUNNS, R. e TESTER, M. Mechanisms of salinity tolerance. *Annu Rev Plant Biol.*, v. 59, p. 651-681, 2008.

NAKAMURA, A.; NARITA, M.; NARITA, S.; SUZUKI, Y.; MIYANAGA, T. In-situ XAFS study of Ag clusters in Ag-type zeolite-A. *Journal of Physics: Conference Series*, 502, 2014.

NETO, A. D. A.; PEREIRA, P. P. A.; COSTA, D. P.; SANTOS, A. C. C. Fluorescência da clorofila como uma ferramenta possível para seleção de tolerância à salinidade em girassol. *Rev. Ciênc. Agron.*, no 4, 893-897, 2011.

NEVES, A. L. R.; DE LACERDA, C. F.; VALDEREZ, F.; GUIMARÃES, A.; HERNANDEZ, F. F. F.; DA SILVA, F. B.; PRISCO, T.; GHEYI, H. R.; NEVES, et al. Acumulação de biomassa e extração de nutrientes por plantas de feijão-de-corda irrigadas com água salina em diferente estádios de desenvolvimento. *Ciência Rural*, v 39, no 3, p. 758 – 765, 2009.

NOBRE, R. G.; GHEYI, H. R.; SOARES, F. A. L.; ANDRADE, L. O.; NASCIMENTO, E. C. S. Produção do girassol sob diferentes lâminas com efluentes domésticos e adubação orgânica. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, no 7, 747-754, 2010.

NOBRE, R. G.; GHEYI, H. R.; SOARES, F. A. L.; CARDOSO, J. A. F. Produção de girassol sob estresse salino e adubação nitrogenada. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, no 3, 929-937, 2011.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. *Quim. Nova*, 27, p. 832-836, 2004.

OLIVEIRA, F. A. et al. Interação entre salinidade e fontes de nitrogênio no desenvolvimento inicial da cultura do girassol. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, no 4, 479-484, 2010.

OLIVEIRA, F. N.; TORRES, S. B.; VIEIRA, F. E. R.; PAIVA, E. P.; DUTRA, A. S. Qualidade fisiológica de sementes de girassol avaliadas por condutividade elétrica. *Pesq. Agropec. Trop.*, no 3, 279-287, 2012.

- PAIVA, J. B.; TEÓFILO, E. M.; DOS SANTOS, J. H. R.; LIMA, J. A. DE A.; CONÇALVES, M. F. B.; SILVEIRA, L. F. S. "Setentão" uma nova cultivar de feijão-de-corda para o estado do Ceará. *Acta bot Brás*, p 165 – 169, 1990
- 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_4NO_3 occlusion in zeolite pores. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. 50: p.91-99.
- 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_4NO_3 . *Journal of Controlled Release*, no 106, 44-50, 2005.
- PEREIRA, T. M. de M. Caracterização Térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol). Centro de Ciências da Saúde (Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Natal-RN, 2013.
- PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. *Quim. Nova*, no 3, 397-401, 2005.
- PILLAI, R. S.; SEBASTIAN, J.; JASRA, R. V. Grand canonical Monte Carlo simulation and volumetric equilibrium studies for adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in cadmium (II) exchanged zeolite A. *J Porous Mater*, no 19, 683–693, 2012.
- PRADO, R. M. e VARA, E. A. Influência de formas de nitrogênio e do pH na correção da deficiência de ferro no girassol. *Ver. de Ciências Agrárias*, no 1, 212-219, 2011.
- PRADO, R.M.; LEAL, R.M. Desordens nutricionais por deficiência em girassol var. Catissol-01. *Pesq. Agropec. Trop.*, no 36, 187-193, 2006.
- PROKOF'EV, V. Y.; GORDINA, N. E.; ZHIDKOVA, A. B.; EFREMOV, A. M. Mechanochemical synthesis of granulated LTA zeolite from metakaolin. *J Mater Sci*, no 47, 5385–5392, 2012.
- PTACEK, P.; KUBATOVA, D.; HAVLICA, J., et al. *Powder Technology*, no 204, p. 222-227, 2010.
- PTACEK, P.; KUBATOVA, D.; HAVLICA, J.; et al. *Powder Technology*, no 204, p. 222-227, 2010.
- RHOADES, J.P.; KANDIAH, A.; MASHALI, A.M. Uso de águas salinas na produção agrícola. Campina Grande: UFPB, 2000. 117p.
- RIBEIRO, K. D. F. e RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. *Cerâmica Industrial*, no 15, 42-46, 2010.
- RIGO, R. T. e PERGHER, S. B. C. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Quim. Nova*, no 1, 21-25, 2009.

RIOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, article in press, 2008.

ROCHA, J. G.; FERREIRA, L. M.; TAVARES, O. C. H.; SANTOS, A. M.; SOUZA, S. R. Cinética de absorção de nitrogênio e acúmulo de frações solúveis nitrogenadas e açúcares em girassol. *Pesq. Agropec. Trop.*, no 4, 381-390, 2014.

ROLIM, J. C. Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulados em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo zeopônico de *Zea mays*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará 2009.

RUBINIGG M.; POSTHUMUS, F.; FERSCHKE, M.; ELZENGA, J.T.M.; STULEN, I. Effects of NaCl salinity on N-nitrate fluxes and specific root length in the halophyte *Plantago maritima* L. *Plant Soil*, no 250, 201-213, 2003.

SANTOS, J. F.; SACRAMENTO, B. L.; MOTA, K. N. A. B.; SOUZA, J. T.; NETO, A. D. A. Crescimento de girassol em função da inoculação de sementes com bactérias endofíticas. *Pesq. Agropec. Trop.*, no 2, 142-150, 2014.

SANTOS, L. R.; MELCHIADESA, F. G.; E. BISCAROB.; A. FERRARIB; A. O. BOSCHI, Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte I: Caracterização Físico-Química, *Cerâmica Industrial*, no 15, 19-24, 2010.

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

SANTOS, R. D. d., LEMOS, R. C., SANTOS, H. G. d., KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. d., *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 2005. p.92.

SANTOS. C. O. P. *Aplicações do Método de Rietveld*. Instituto de Química. UNESP.

SCHERRER, P. *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98.

SCHNEITER, A. A. e MILLER, J. F. Description of sunflower growth stages. *Crop Science*, Madison, no 21, 901-903, 1981.

SELIM, M. M. e ABD EL-MAKSOU, I. H. Hydrogenation of edible oil over zeolite prepared from local kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 74 p.79–85, 2004.

SHANG, Y.; WU, J.; ZHU, J.; WANG, Y.; LIU, R.; MENG, C.; Adsorption of nitrogen and oxygen in cobalt (II)-exchanged zeolite A. *Materials Research Bulletin*, no 45, 1132–1134, 2010.

Shvarzman, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. 2003. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, no 33, p. 405–416, 2003.

SILVA J.V.; LACERDA, C.F.; COSTA, P.H.A.; ENÉAS-FILHO, J.; GOMES-FILHO, E.; PRISCO, J.T. Physiological responses of NaCl stressed cowpea plants grown in nutrient

solution supplemented with CaCl_2 . Brazilian Journal of Plant Physiology, Campinas, v.15, n.2, p.99-105, 2003.

SILVA, L. R. D.; GARLA, L. C. *Quim. Nova*, no 22, p. 169-174, 1999.

SILVA, P. C. C.; COUTO, J. L.; SANTOS, A. R. Efeito dos íons amônio e nitrato no desenvolvimento do girassol em solução nutritiva. *Revista da FZVA, Uruguaina*, no 1, 104-114, 2010.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P.; VIANA, R. R. síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de bom jardim de goiás-go. *Scientia Plena* 8, v 8, no 11, p. 115301, 2012.

SILVERSTEIN, R.; BASSLERAND, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 1979.

SKOOG, J. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8.ed (versão traduzida). Estados Unidos da América: Thomson, 2005.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO 2016. Disponível em:
http://www.sbcs-nrs.org.br/docs/manual_de_adubacao_2004_versao_internet.pdf

SONG, G.; LI, F.; ZHIPINGLV; JIANWEIXUE, Synthesis and characterization of a novel single-crystalline core-shell zeolite A. *Materials Letters*, no 161, 57-59, 2015.

SOUZA S. R.; FERNANDES, M. S. *Nutrição mineral de plantas*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006.

SUAREZ, P. A. Z. e MENEGHETTI, S. M. P. 70º ANIVERSÁRIO DO BIODIESEL EM 2007: EVOLUÇÃO HISTÓRICA E SITUAÇÃO ATUAL NO BRASIL. *Quim. Nova*, no 8, 2068-2071, 2007.

SUN, K.; LU, J.; MA, L.; HAN, Y.; FU, Z.; DING, J. A comparative study on the catalytic performance of different types of zeolites for biodiesel production. *Fuel*, no 158, 848-854, 2015.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. *Material Science*, no 46, p. 1-184, 2001.

TAIZ, L. R. e ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. 4 ed, Porto Alegre, ed Artmed, , p. 316-331, 2009.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia vegetal*. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2013.

Trop., 36, 187-193, 2006.

UNGARO, M. R. G. Potencial da cultura do girassol como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. In: UNGARO, M. R. G. *Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias-primas para biodiesel*. Piracicaba: ESALQ, 57-80, 2006.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Produção mundial: safra 2012/13. 2012. Disponível em: <<http://www.cnpp.usda.gov/default.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2014.

VILALBA, E. O. H. Recomendação de nitrogênio, fósforo e potássio para girassol sob sistema de plantio direto no Paraguai. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

VITAL, A. DE. F. M.; DOS SANTOS, R. V.; CAVALCANTE, L. F.; SOUTO, J. S. Comportamento de atributos químicos de um solo salino-sódico tratado com gesso e fósforo. *Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v 9, no.1, p.30-36, 2005.

VOGEL, A.I. Análise química quantitativa. 6.ed. Reino Unido: ed. LTC, 2000.

VOLLI, V. e PURKAIT, M.K. Selective preparation of zeolite X and A from flyash and its use as catalyst for biodiesel production. *Journal of Hazardous Materials*, no 297, 101–111, 2015.

YAMADA, H.; YOKOYAMA, S.; WATANABE, Y.; UNO, H.; TAMURA, K. Micro-cubic glass from pseudomorphism after thermal treatment of ammonium-exchanged zeolite A. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005.

YAMADA, H.; YOKOYAMA, S.; WATANABE, Y.; UNO, H.; TAMURA, K. Micro-cubic glass from pseudomorphism after thermal treatment of ammonium-exchanged zeolite A, *Science and Technology of Advanced Materials*, v 6, p. 394–398, 2005.

ZOBIOLE, L. H. S.; CASTRO, C.; OLIVEIRA, F. A.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. Marcha de absorção de macronutrientes na cultura do girassol. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, no 2, 425-433, 2010.

ZOBIOLE, L. H. S.; De CASTRO, C.; De OLIVEIRA, F. A.; De OLIVEIRA, A. Jr.; MOREIRA, A. Sunflower micronutrient uptake curves. *Ciência e Agrotecnologia, Lavras*, no 2, 346-353, 2011.

ANEXO A - PERFIL HIDRÁULICO DO SOLO

DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em trincheira

LITOLOGIA – Sedimentos areno-argilosos.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Formação Barreiras

CRONOLOGIA – Terciário / Quaternário

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos da Formação Barreiras.

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa.

ROCHOSIDADE – Não rochosa.

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL – Suave Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Moderada.

USO ATUAL – CLIMA – BSw'h', da classificação de Köppen.

Perfil hidráulico do solo por horizontes

	Unidade	Amostras						
		hor 1	hor 2	hor 3	hor 4	hor 5	hor 6	hor 7
CO	g kg ⁻¹	29,350	10,651	10,192	9,738	6,626	4,269	3,715
MO	g kg ⁻¹	50,481	18,320	17,529	16,749	11,396	7,342	6,391
Ca*	cmolc/kg	3,000	2,000	1,400	1,400	2,200	1,600	1,800
Mg*	cmolc/kg	4,400	3,800	2,800	3,200	2,000	3,800	3,000
K*	cmolc/kg	0,363	0,215	0,235	0,302	0,389	0,404	0,174
Na*	cmolc/kg	0,365	0,374	0,357	0,426	0,409	0,426	0,461
Al*	cmolc/kg	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
H*	cmolc/kg	4,000	3,200	2,800	2,800	3,000	2,600	2,600
Soma de Bases		8,128	6,389	4,792	5,328	4,997	6,230	5,435
CTC	meq/100g	12,328	9,789	7,792	8,328	8,197	9,030	8,235
Saturação por base	%	65,932	65,266	61,498	63,976	60,963	68,993	65,998
Passimilável	mg/ kg	0,423	0,296	0,190	0,170	0,005	0,000	0,000

* cátions trocáveis

ANEXO B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Ap	0-8cm, fraca média a grande granular; macio, solto, não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.
AE	8-15 cm, fraca média a grande granular e fraca média blocos subangulares; macio, muito friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
E	15-32 cm, fraca a moderada média a grande blocos subangulares; ligeiramente duro, muito friável, não plástica plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
EB	32-62 cm, moderada média a grande blocos subangulares; ligeiramente duro, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.
BE	62-96cm, moderada a forte média a grande blocos subangulares; duro, muito friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.
Bt ₁	96- 145cm, maciça com tendência a formação forte blocos subangulares; extremamente duro, friável a firme, plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.
Bt ₂	145-190cm+, moderada a forte grande blocos subangulares; muito duro a extremamente duro, friável, plástica e pegajosa.
RAÍZES	Muitas finas e médias no horizonte Ap comuns finas em AE
OBS. 1	Horizonte Bt ₁ apresenta caráter coeso.
OBS. 2	Horizontes Bt ₁ e Bt ₂ apresentam mosqueados médios comuns difusos.

ANEXO C - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

