

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC E  
INSTITUTO POLITÉCNICO DE VIANA DO CASTELO - IPVC  
PROGRAMA DE DUPLA-TITULAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS - PPGCEM E ENGENHARIA MECÂNICA, ENERGIA E  
MATERIAIS**

**EDUARDA FRAGA OLIVO**

**Zeólitas sintetizadas a partir de frações residuais de carvão para aplicação  
agronômica como agente de liberação lenta de amônio**

**CRICIÚMA  
2025**

**EDUARDA FRAGA OLIVO**

**Zeólitas sintetizadas a partir de frações residuais de carvão para aplicação  
agronômica como agente de liberação lenta de amônio**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito final para a obtenção da dupla titulação no Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC e no Mestrado em Engenharia Mecânica, Energia e Materiais do Instituto Politécnico de Viana do Castelo - IPVC.

Orientador (UNESC): Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

Orientador (IPVC): Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto  
Marques Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Jairo José Zocche

**CRICIÚMA**

**2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O49z    Olivo, Eduarda Fraga.  
          Zeólitas sintetizadas a partir de frações residuais de carvão para aplicação agrônômica como agente de liberação lenta de amônio / Eduarda Fraga Olivo. - 2025.  
          107 p. : il.

          Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2025; Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Programa do Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Energia e Materiais, Portugal, 2025.  
          Orientação: Fabiano Raupp Pereira e Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro.  
          Coorientação: Jairo José Zocche.

          1. Zeólitos. 2. Beneficiamento de minério. 3 Rejeitos da mineração de carvão. 4. Adubos e fertilizantes. 5. Economia circular. I. Título.

CDD 23. ed. 622.334

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Dedico este trabalho à minha mãe, que me mostrou  
que vencer não é colecionar vitórias, mas lutar com  
coragem todas as batalhas.

Tudo o que sou e conquistei tem as suas mãos, o  
seu coração e a sua coragem.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre me manteve firme nos meus propósitos, mesmo em meio às tempestades. Ele me permitiu tantas oportunidades e me concedeu uma família maravilhosa, que sempre me incentivou e me mostrou o verdadeiro valor da vida.

À minha família, que esteve comigo nas conquistas e nas perdas, agradeço pelo amor incondicional, pelo incentivo constante, pelo apoio emocional e por acreditarem em mim em todos os momentos.

À minha mãezinha, que é minha maior inspiração e que, durante toda a vida, me mostrou como ser forte e corajosa. Realizei muitos sonhos e fui a muitos lugares durante o mestrado, e mesmo com receio de me ver longe, ela sempre me empurrava para frente: “Vai, minha filha, eu cuido das coisas aqui.” A você devo a minha vida, todas as minhas conquistas também são suas. Eu e você, para sempre.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira, que me trouxe para a área da Materiais e acolheu no grupo de pesquisa, que me deu tantas oportunidades e me permitiu realizar sonhos. Sempre confiou em mim e no meu trabalho, escutando atentamente cada ideia e projeção. Este trabalho tem muito de você, professor. Obrigada por tanto.

Ao meu orientador no IPVC, Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro, que me acolheu como uma filha em Portugal e contribuiu de todas as formas para o crescimento deste trabalho. Obrigada pela orientação segura, pela paciência, pelos ensinamentos e por todos os almoços no Scala. Sempre serei grata.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Jairo José Zocche, que foi meu primeiro pai científico e continua sendo até hoje. Agradeço pelo suporte técnico e científico, fundamentais para a condução desta pesquisa. Obrigada por sempre estar por perto, Jairo.

Agradeço também aos técnicos, professores do PPGCEM e do ESTG/IPVC, e aos funcionários dos setores e laboratórios envolvidos, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização dos experimentos e análises desta pesquisa.

Agradeço às instituições Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC e Instituto Politécnico de Viana do Castelo - IPVC pela oportunidade de participar do Programa de Dupla Titulação e pelo suporte acadêmico e estrutural fornecido ao longo de toda a trajetória do mestrado.

À EMBRAPA Instrumentação (São Carlos, SP), em especial ao Caue, Raquel e Ricardo, que foram essenciais e precisos na aplicação agrônômica deste trabalho. Obrigada por abrirem essa porta para mim e para a minha pesquisa, não consigo expressar em palavras o tamanho da minha gratidão.

Ao GP V@lor-EC, grupo de pesquisa que me apresentou ao mundo encantado da Engenharia de Materiais. Em especial aos amigos Juliana, Morgana e Carlos, que

estiveram comigo desde a Iniciação Científica, ajudando a moldar e aperfeiçoar ideias e resultados. Sou eternamente grata.

Ao Laboratório CERTEC, que foi minha casa no Iparque durante tanto tempo. Meu reconhecimento especial aos colegas e amigos que lá encontrei, pelas conversas, pela troca de ideias e pelas horas compartilhadas entre experimentos, cafés e caronas. A colaboração e o companheirismo de vocês tornaram a jornada mais leve e enriquecedora. Um agradecimento especial à minha amiga Ana, que abraçou a minha correria e me ajudou a finalizar este trabalho.

À minha amiga e companheira de jornada internacional Mari, que virou minha família em Portugal, e será para sempre. Obrigada por fazer tanto por mim, por se preocupar comigo e por estar sempre ao meu lado. Você sabe o quanto é especial e faz a diferença.

A todos os meus amigos de vida, que estiveram presentes nos momentos difíceis e celebraram comigo as conquistas, deixo aqui minha gratidão pelo carinho e força.

Aos membros da banca examinadora, agradeço pela disponibilidade em ler, corrigir e discutir esta dissertação.

Por fim, agradeço às agências de fomento e aos projetos institucionais, em especial à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo apoio financeiro, que possibilitou a realização dos experimentos e a participação em atividades acadêmicas fundamentais para minha formação científica e pessoal.

Este trabalho foi realizado a muitas mãos, dentro e fora da Universidade. A todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a sua produção, meu muito obrigada.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

|                      |                                               |
|----------------------|-----------------------------------------------|
| <b>ACV</b>           | Análise de Ciclo de Vida                      |
| <b>BCC</b>           | Bacia Carbonífera Catarinense                 |
| <b>BET</b>           | Brunauer-Emmett-Teller                        |
| <b>CETEM</b>         | Centro de Tecnologia Mineral                  |
| <b>CTC</b>           | Capacidade de Troca Catiônica                 |
| <b>DAM</b>           | Drenagem ácida da mina                        |
| <b>DRX</b>           | Difração de Raios X                           |
| <b>EUA</b>           | Estados Unidos da América                     |
| <b>FRC</b>           | Fração Residual de Carvão                     |
| <b>FRT</b>           | Fração Residual Tratada                       |
| <b>FRX</b>           | Fluorescência de Raios X                      |
| <b>FRZ-A / FRZ-B</b> | Zeólitas formadas a partir da FRC             |
| <b>HDL</b>           | Hidróxidos duplos lamelares                   |
| <b>MEV</b>           | Microscopia Eletrônica de Varredura           |
| <b>NASH</b>          | Aluminossilicato de sódio hidratado           |
| <b>NPK</b>           | Nitrogênio, Fósforo e Potássio (fertilizante) |
| <b>ODS</b>           | Objetivos de desenvolvimento sustentável      |
| <b>TAC</b>           | Termos de ajustamento de conduta              |
| <b>TEJ</b>           | Lei da transição energética justa             |
| <b>TG</b>            | Termogravimetria                              |
| <b>UE</b>            | União Europeia                                |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Representação tridimensional da estrutura cristalina da zeólita tipo A. ....                                                                                                                                                     | 26 |
| Figura 2. Ilustração de diferentes opções para o fim da vida útil: aterro sanitário, incineração, reciclagem, recuperação ou reestruturação e reutilização. ....                                                                           | 39 |
| Figura 3. Mapa de localização das empresas de mineração do estudo pertencentes à Bacia Carbonífera Catarinense, ilustrando as frações residuais A e B, correspondentes à FRC-A e FRC-B, respectivamente. ....                              | 41 |
| Figura 4. Fluxograma esquemático do processo de pré-tratamento das frações residuais, síntese e caracterização das zeólitas obtidas e aplicação em estudos de adsorção de $\text{NH}_4^+$ . ....                                           | 43 |
| Figura 5. Padrões de difração de raios X (DRX) de frações residuais de carvão bruto (FRC) e de frações residuais de carvão após o tratamento térmico a 900°C (FRT). ....                                                                   | 53 |
| Figura 6. Curvas termogravimétricas (TG) da fração residual de carvão bruto e tratada termicamente da amostra A (a) (FRC-A e FRT-A) e da fração residual de carvão bruto e tratada termicamente da amostra B (b) (FRC-B e FRT-B). ....     | 58 |
| Figura 7. Aparência visual das amostras tratada termicamente a 900 °C, FRT-A (a) e FRT-B (b). ....                                                                                                                                         | 61 |
| Figura 8. Identificação das fases mineralógicas obtida por meio de difração de raios X (DRX) das zeólitas formadas (FRZ-A e FRZ-B). ....                                                                                                   | 67 |
| Figura 9. Curvas termogravimétricas (TG) das zeólitas sintetizadas e amostras resultantes ao final do ensaio: FRZ-A (a), FRZ-B (b) e porta-amostras da TG (c). ....                                                                        | 71 |
| Figura 10. Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos materiais zeolíticos sintetizados: (a - b) FRZ-A e (c - d) FRZ-B. ....                                                                                                 | 73 |
| Figura 11. Potencial Zeta em função do pH das zeólitas sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B). ....                                                                                                                                                  | 76 |
| Figura 12. Volatilização acumulada de $\text{NH}_3$ proveniente da aplicação de ureia convencional e ureia recoberta com poliuretana (PU), com e sem adição de zeólita sintetizada (FRZ-A), ao longo de 14 dias de incubação em solo. .... | 79 |
| Figura 13. Aspectos morfológicos macroscópicos (a) e microscópicos (b) da ureia revestida com poliuretana (PU) à base de óleo de mamona associada à zeólita sintetizada (FRZ-A). ....                                                      | 82 |
| Figura 14. Distribuição da energia incorporada por etapa nas amostras FRZ-A e FRZ-B, expressa em MJ por kg de produto. ....                                                                                                                | 85 |



Figura 15. Distribuição da energia incorporada (MJ/kg) e pegada de carbono (kg CO<sub>2</sub> eq/kg) por etapa nas amostras de ureia comercial, FRZ-A e FRZ-B. .... 86

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Principais tipos de zeólitas utilizadas como fertilizantes de liberação lenta. .                                                                                                                                                                                                                    | 28 |
| Tabela 2. Síntese de zeólitas a partir de diferentes resíduos sólidos e suas respectivas propriedades físico-químicas.....                                                                                                                                                                                    | 31 |
| Tabela 3. Composição química das frações residuais de carvão bruto (FRC) e após tratamento térmico (FRT) determinada por análise de fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....                                                                                         | 50 |
| Tabela 4. Quantificação mineralógica obtida por refinamento Rietveld, a partir das análises de difração de raios x (DRX) das amostras de fração residual de carvão (FRC) e fração residual tratada (FRT).....                                                                                                 | 55 |
| Tabela 5. Quantificação química elementar dos microcomponentes (Fe, Ti, K, Ca, Na) das amostras FRT-A e FRT-B, obtidos por EDS e estimativas para a fase amorfa baseadas na quantificação mineralógica via Rietveld.....                                                                                      | 57 |
| Tabela 6. Valores de CIELAB ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) para avaliação da cor das amostras FRZ-A e FRZ-B.....                                                                                                                                                                                                   | 62 |
| Tabela 7. Quantificação química dos teores de óxidos realizada por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das zeólitas sintetizadas a partir da síntese via ativação alcalina (FRZ-A e FRZ-B).....                                                                                                       | 64 |
| Tabela 8. Quantificação de fases cristalinas por Rietveld e rendimento zeolítico das amostras FRZ-A e FRZ-B. ....                                                                                                                                                                                             | 68 |
| Tabela 9. Comparação entre a volatilização acumulada de $NH_3$ em 14 dias, observada para o tratamento PU 6% + FRZ-A e valores estimados a partir da literatura para diferentes tecnologias de liberação controlada e aditivos em ureia, considerando a redução relativa em relação à ureia convencional..... | 80 |

## SUMÁRIO

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                                                 | <b>11</b> |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>                                                 | <b>13</b> |
| 2.1 Objetivo geral.....                                                   | 13        |
| 2.2 Objetivos específicos.....                                            | 13        |
| <b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                                      | <b>14</b> |
| <b>3.1 Fertilizantes.....</b>                                             | <b>14</b> |
| 3.1.1 Fertilizantes de liberação lenta .....                              | 19        |
| <b>3.2 Zeólitas.....</b>                                                  | <b>23</b> |
| 3.2.1 Zeólitas naturais: formação, ocorrência e reservas.....             | 23        |
| 3.2.2 Zeólitas sintéticas: síntese e propriedades .....                   | 24        |
| 3.2.3 Aplicações agrícolas e ambientais .....                             | 28        |
| 3.2.4 Síntese de zeólitas a partir de resíduos sólidos.....               | 30        |
| <b>3.3 Carvão mineral .....</b>                                           | <b>32</b> |
| 3.3.1 A importância econômica do carvão no Extremo Sul Catarinense .....  | 33        |
| 3.3.2 Processos de extração, beneficiamento e geração de resíduos .....   | 33        |
| 3.3.3 Tecnologias emergentes e sustentabilidade na cadeia do carvão ..... | 35        |
| 3.3.4 Economia circular e valorização de resíduos carboníferos .....      | 35        |
| <b>3.4 Análise de Ciclo de Vida .....</b>                                 | <b>37</b> |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                       | <b>41</b> |
| <b>4.1 Materiais.....</b>                                                 | <b>41</b> |
| <b>4.2 Métodos .....</b>                                                  | <b>42</b> |
| 4.2.1 Caracterização das FRC e FRT .....                                  | 43        |
| 4.2.2 Síntese e caracterização das zeólitas (FRZs).....                   | 46        |
| 4.2.3 Potencial de adsorção e aplicação agronômica .....                  | 47        |
| 4.2.4 Viabilidade ambiental.....                                          | 48        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                     | <b>50</b> |
| <b>5.1 Caracterização e pré-tratamento das frações residuais.....</b>     | <b>50</b> |
| 5.1.1 Caracterização química .....                                        | 50        |
| 5.1.2 Caracterização mineralógica – qualitativa e quantitativa .....      | 52        |
| 5.1.3 Caracterização térmica .....                                        | 58        |
| 5.1.4 Caracterização física.....                                          | 60        |

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.2 Síntese e caracterização das zeólitas (FRZs).....</b>                                   | <b>63</b> |
| 5.2.1 Caracterização química .....                                                             | 64        |
| 5.2.2 Caracterização mineralógica – qualitativa e quantitativa.....                            | 66        |
| 5.2.3 Caracterização térmica .....                                                             | 71        |
| 5.2.4 Caracterização morfológica e física .....                                                | 72        |
| <b>5.3 Potencial de adsorção e aplicação agronômica .....</b>                                  | <b>77</b> |
| 5.3.1 Volatilização de amônia: efeito do recobrimento.....                                     | 78        |
| 5.3.2 Aspectos morfológicos e qualidade do recobrimento .....                                  | 81        |
| 5.3.3 Implicações agronômicas e ambientais .....                                               | 82        |
| <b>5.4 Viabilidade ambiental na aplicação dos materiais zeolíticos.....</b>                    | <b>83</b> |
| 5.4.1 Análise de ciclo de vida.....                                                            | 83        |
| 5.4.2 Contribuição ambiental da produção de zeólitas para a redução do passivo ambiental ..... | 87        |
| <b>5.5 Limitações do estudo e perspectivas futuras.....</b>                                    | <b>88</b> |
| <b>6. CONCLUSÃO .....</b>                                                                      | <b>90</b> |

## RESUMO

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como objetivo principal a síntese de zeólitas a partir de frações residuais do beneficiamento de carvão mineral, visando sua aplicação como agentes de liberação lenta de amônio em fertilizantes agrícolas. A pesquisa partiu da premissa de que os resíduos da mineração, ricos em sílica e alumina, podem ser convertidos em materiais zeolíticos de alto valor agregado, alinhando-se aos princípios da economia circular e à mitigação de passivos ambientais. As frações residuais de carvão (FRCs) foram coletadas em diferentes etapas do processo de beneficiamento, submetidas a tratamentos térmicos e posteriormente caracterizadas quimica, mineralógica, térmica e morfológicamente. A síntese das zeólitas foi realizada via ativação alcalina, resultando em materiais cristalinos (FRZ-A e FRZ-B) com elevada microporosidade, área superficial específica e capacidade de troca catiônica. Essas propriedades foram determinantes para o desempenho agronômico observado nos ensaios de incubação de solo, que indicaram alta capacidade de retenção e liberação gradual do nutriente, evidenciando sua aplicabilidade como fertilizantes de liberação lenta. A ureia convencional exibiu volatilização acumulada de 54,3% em 14 dias, enquanto a formulação de poliuretana associada à zeólita FRZ-A reduziu esse índice para apenas 0,8%, correspondendo a uma redução de 98,5% nas perdas de nitrogênio. A avaliação de viabilidade ambiental, baseada em análise de ciclo de vida (ACV), demonstrou menores impactos associados à pegada de carbono e ao consumo energético quando comparados à produção e uso de fertilizantes nitrogenados convencionais, como a ureia. Conclui-se que a utilização de resíduos carboníferos como precursores de zeólitas é uma estratégia técnica, ambiental e economicamente viável, capaz de agregar valor a resíduos da mineração e oferecer alternativas mais sustentáveis ao manejo da fertilidade do solo.

**Palavras-chave:** zeólita; frações residuais de carvão; fertilizantes de liberação lenta; amônio; economia circular

## **ABSTRACT**

The primary objective of the work developed in this dissertation was the synthesis of zeolites from residual fractions of coal beneficiation, aiming at their application as slow-release ammonium agents in agricultural fertilizers. The research was based on the premise that mining residues, rich in silica and alumina, can be converted into high value-added zeolitic materials, thus aligning with the principles of circular economy and the mitigation of environmental liabilities. Coal residual fractions (CRFs) were collected at different stages of the beneficiation process, subjected to thermal treatments, and subsequently characterized in terms of their chemical, mineralogical, thermal, and morphological properties. Zeolite synthesis was carried out via alkaline activation, resulting in crystalline materials (CRZ-A and CRZ-B) with high microporosity, specific surface area, and cation exchange capacity. These properties were decisive for the agronomic performance observed in soil incubation assays, which indicated a high capacity for nutrient retention and gradual release, thereby demonstrating their applicability as slow-release fertilizers. Conventional urea exhibited an accumulated volatilization of 54.3% over 14 days, whereas the polyurethane formulation combined with zeolite CRZ-A reduced this value to only 0.8%, corresponding to a 98.5% reduction in nitrogen losses. The environmental feasibility assessment, based on life cycle analysis (LCA), demonstrated lower impacts associated with carbon footprint and energy consumption when compared to the production and use of conventional nitrogen fertilizers, such as urea. It is therefore concluded that the use of coal residues as precursors for zeolites represents a technically, environmentally, and economically viable strategy, capable of adding value to mining wastes and providing more sustainable alternatives for soil fertility management.

**Keywords:** zeolite; coal residual fractions; slow-release fertilizers; ammonium; circular economy

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas quatro décadas, a agricultura brasileira testemunhou avanços expressivos. Entre 1977 e 2017, a produção de grãos no país aumentou de 47 para 237 milhões de toneladas/ano (EMBRAPA, 2018). Dados mais recentes indicam que, em 2023, a produção já ultrapassava 320 milhões de toneladas, consolidando o Brasil como um dos principais produtores e exportadores mundiais de alimentos (CONAB, 2023; OECD-FAO, 2023). Esse salto de produtividade esteve diretamente associado ao aumento no uso de insumos, especialmente fertilizantes químicos, cujo consumo passou de 2 milhões de toneladas em 1975 para mais de 45 milhões de toneladas em 2022 (IFA, 2023). O uso intensivo de fertilizantes é necessário devido às características naturais dos solos brasileiros, em geral ácidos e pobres em nutrientes essenciais, o que exige suplementação para garantir altas produtividades (SBCS, 2016).

Apesar da contribuição decisiva para a agricultura moderna, a eficiência de utilização dos nutrientes adicionados ao solo via fertilizantes convencionais é limitada, raramente superando 50% para o nitrogênio (Trenkel, 2010). Essa baixa eficiência decorre, sobretudo, da limitada capacidade de retenção em solos tropicais, onde predominam perdas por lixiviação, volatilização e desnitrificação (SBCS, 2016; Dimkpa et al., 2020). Em solos arenosos, altamente permeáveis, a lixiviação de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) representa a principal via de perda de N (Silva et al., 2009; Jadoski et al., 2010), enquanto a volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e a emissão de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) agravam os impactos ambientais associados ao uso intensivo de fertilizantes (Sangoi et al., 2003; IFA, 2023). Assim, além da ineficiência agronômica, o manejo inadequado de fertilizantes contribui para a degradação ambiental, com implicações diretas sobre a qualidade da água e as emissões de gases de efeito estufa.

Nesse cenário, cresce o interesse por fertilizantes de liberação lenta, projetados para liberar gradualmente os nutrientes em sincronia com a demanda das plantas (Shaviv e Mikkelsen, 1993; Dimkpa et al., 2020). Diferentes estratégias tecnológicas têm sido exploradas, incluindo: (i) revestimentos com enxofre, pioneiros mas limitados por heterogeneidade de camada (Shoji et al., 2001); (ii) revestimentos poliméricos, como poliuretanos e poliésteres biodegradáveis, já utilizados comercialmente em larga escala (Azeem et al., 2014; FAO, 2022; IFA, 2023); e (iii) incorporação de minerais funcionais, como zeólitas e hidróxidos duplos lamelares, capazes de atuar como adsorventes naturais e prolongar a disponibilidade de nutrientes no solo (Bernardo et al., 2017; Jarosz et al.,

2022). Essas tecnologias têm demonstrado ganhos de eficiência do uso de nutrientes da ordem de 70–80%, além de reduzir a frequência de aplicações e as perdas ambientais (Trenkel, 2010).

Dentre essas abordagens, as zeólitas se destacam por sua elevada capacidade de troca catiônica, microporosidade e seletividade, que permitem a retenção de íons como  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , reduzindo perdas por lixiviação e volatilização (Mumpton, 1999; Nakhli et al., 2017). Embora a clinoptilolita natural seja a mais utilizada na agricultura (Ramesh e Reddy, 2011), as zeólitas sintéticas vêm ganhando relevância devido à possibilidade de obter estruturas específicas com maior pureza e desempenho (Ferret, 2004). Além disso, sua produção a partir de resíduos ricos em silício e alumínio, como cinzas de carvão mineral ou casca de arroz, representa uma rota alinhada à economia circular, ao agregar valor a passivos ambientais e reduzir a necessidade de matérias-primas virgens (Zen, 2016; Shinzato et al., 2020).

Nesse contexto, o presente trabalho busca viabilizar a síntese de zeólitas a partir de duas frações residuais do processo de beneficiamento de carvão mineral, explorando sua aplicação como agentes de liberação lenta de nutrientes em fertilizantes. Além da caracterização físico-química e agronômica, investigou-se a associação com revestimentos poliméricos, de forma a potencializar o controle da disponibilização de nitrogênio no solo, bem como a viabilidade ambiental por meio de análise de ciclo de vida (ACV). Dessa forma, esta dissertação propõe não apenas uma alternativa de valorização para resíduos do Extremo Sul Catarinense, mas também uma contribuição tecnológica para o desenvolvimento de fertilizantes mais eficientes e sustentáveis.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver cerâmicos zeolíticos, a partir da valorização de duas frações residuais do beneficiamento de carvão mineral, da flotação (FRC-A) e do britador (FRC-B), como agente funcional controlador da liberação lenta de nutrientes em fertilizantes agrícolas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar frações residuais do processo de beneficiamento de carvão com potencial mineral para a síntese de zeólitas;
- Definir parâmetros processuais de síntese necessários para o desenvolvimento de microestruturas zeolíticas, com potencial de uso funcional de interesse;
- Avaliar o material zeolítico sintetizado em relação ao desempenho, como agente funcional de liberação lenta de amônio;
- Realizar testes de desempenho sobre a viabilidade agronômica da aplicação proposta, dos materiais zeolíticos sintetizados.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Fertilizantes

Mundialmente, percebe-se que o século XX foi marcado não somente pelas grandes revoluções industriais, mas também pela grande implementação de fabricação e uso sistêmico de adubos minerais ou químicos (SBCS, 2016). A sua utilização nas lavouras teve início principalmente na Europa, onde 17 milhões de toneladas eram consumidos até 1950 e após a Revolução Verde, em 1960, houve um salto para 130 milhões de toneladas (Oliveira *et al.*, 2019). Atualmente, o comércio de fertilizantes à base de Nitrogênio, Fósforo e Potássio (NPK) é realizado principalmente por via marítima, em grandes volumes, utilizando portos especializados em granéis sólidos. Esses nutrientes são majoritariamente exportados separadamente, de acordo com a disponibilidade e a concentração de matérias-primas em cada país produtor, o que confere ao comércio de fertilizantes uma dinâmica geoeconômica bastante específica (FAO, 2023; Olivo *et al.*, 2025).

Os fertilizantes nitrogenados apresentam forte dependência do gás natural, pois a produção de amônia ( $\text{NH}_3$ ), ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) e nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) está diretamente vinculada ao processo de Haber-Bosch. Essa ligação torna o mercado altamente sensível a oscilações energéticas e geopolíticas, com destaque para países como Rússia, China e UE, que lideram as exportações globais de fertilizantes nitrogenados (USDA, 2023; VOLZA, 2024). Já os fertilizantes fosfatados, derivados da mineração de rochas fosfáticas, possuem uma distribuição geológica concentrada, sendo que somente Marrocos, possui mais de 70% das reservas globais de fosfato natural, o que lhe confere posição dominante nas exportações, seguido pela China e pelos EUA (FAO, 2023; Raddant e Kenett, 2020). Os fertilizantes potássicos são obtidos exclusivamente de jazidas minerais, com o Canadá a destacar-se como o maior exportador mundial, seguido pela Rússia e Bielorrússia. A baixa dispersão geográfica das reservas de potássio, somada a sanções comerciais e a instabilidades políticas, torna o mercado altamente vulnerável a choques na oferta (USGS, 2022).

O Brasil figura entre os maiores consumidores globais de fertilizantes NPK, mantendo alta dependência das importações para suprir a sua demanda agrícola (MAPA, 2022). De acordo com a FAO (2023), o país importa aproximadamente 80% dos fertilizantes, com destaque para potássio (95%) e nitrogênio (80%), enquanto o fósforo responde por cerca de 60% da demanda nacional. Em 2024, o volume importado atingiu

um recorde de 44,3 milhões de toneladas, um crescimento de 8,3% em relação aos 40,9 milhões de toneladas registrados em 2023 (CONAB, 2024). A dependência externa é agravada pela concentração das jazidas em poucos países fornecedores, nomeadamente Rússia, China e Canadá que respondem por grande parte das importações realizadas, o que expõe o Brasil a flutuações de preços, câmbio e riscos geopolíticos. Internamente, a produção nacional é limitada, pouco mais de 7 milhões de toneladas em fertilizantes foram exportados do Brasil em 2024, correspondendo a 8% do total consumido (Gasques *et al.*, 2018), o que reforça o peso das importações na estrutura nacional da produção agrícola (CONAB, 2024).

Diante da crescente dependência brasileira por fertilizantes importados e da intensificação da agricultura em larga escala, torna-se evidente que o uso contínuo e racional da adubação mineral não é apenas uma prática recomendada, mas uma exigência para sustentar os níveis de produtividade exigidos pela demanda interna e pelas exportações agrícolas (FAO, 2020). Essa necessidade está diretamente relacionada com a exaustão natural dos nutrientes do solo, sobretudo em sistemas intensivos de cultivo, nos quais os processos naturais de reposição de elementos minerais são interrompidos (SBCS, 2016). A adubação moderna não apenas recompõe a fertilidade dos solos explorados, como é determinante para a transição de uma agricultura extensiva e de baixa eficiência para um modelo tecnificado, capaz de sustentar grandes populações urbanas com reduzida mão de obra agrícola (Malavolta, 1979).

A alimentação de uma planta é constituída pela fração orgânica do solo, pela água, gás carbônico e oxigênio, sendo os dois últimos obtidos a partir da atmosfera (SBCS, 2016). O N, P e o K, são os elementos de maior necessidade para a planta, por isso são chamados de macronutrientes. Entre os macronutrientes, o N destaca-se como o mais consumido na agricultura brasileira, sendo responsável por impulsionar o crescimento vegetativo das culturas e por sua rápida assimilação pelas plantas (Camargo *et al.*, 1997; Reinert e Reichert, 2008). Segundo estimativas da FAO (2023) e da IFA (2022), o fertilizante nitrogenado responde por aproximadamente 60% do volume total de nutrientes aplicados nas lavouras, superando o consumo de P e K. Essa predominância reflete a exigência fisiológica das plantas pelo N, bem como sua suscetibilidade a perdas, dadas principalmente pela sua fácil volatilização, exigindo aplicações recorrentes para garantir o rendimento das culturas (Dimkpa *et al.*, 2020; Bhardwaj *et al.*, 2012).

As principais formas de N assimiláveis pelas plantas no solo são o  $\text{NO}_3^-$  e o amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Embora o  $\text{NO}_3^-$  seja prontamente absorvido pelas raízes, a sua carga

negativa o torna pouco retido nos coloides do solo, permanecendo livre na solução e, por isso, altamente suscetível à lixiviação, especialmente em solos arenosos ou em ambientes tropicais úmidos (Dimkpa *et al.*, 2020; Camargo *et al.*, 1997). Em contrapartida, o  $\text{NH}_4^+$ , por ser um cátion, é adsorvido pelas cargas negativas do complexo coloidal do solo, o que reduz significativamente a sua mobilidade e o torna menos propenso à lixiviação (Fageria e Baligar, 2005; Marschner, 2012). Apesar dessa vantagem em termos de retenção, o  $\text{NH}_4^+$  apresenta como principal vulnerabilidade a perda por volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ), principalmente em solos com pH elevado na superfície, em temperaturas altas e baixa umidade (Sangoi *et al.*, 2003). Esse processo ocorre especialmente após a aplicação de fertilizantes nitrogenados como a ureia  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ , que ao ser hidrolisada no solo pela enzima urease, gera  $\text{NH}_4^+$  e, subsequentemente,  $\text{NH}_3$ , que pode ser perdido para a atmosfera (Cantarella *et al.*, 2008; Bhardwaj *et al.*, 2012). A eficiência da  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  pode ser drasticamente reduzida, se não for incorporada ao solo ou aplicada em condições favoráveis à rápida volatilização (Sangoi *et al.*, 2003).

Quando a  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  entra em contato com o solo ocorre a hidrólise (quebra da ureia pela água), formando o carbonato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , que é instável e se decompõe de forma rápida, formando hidroxila e hidrogenocarbonato e aumentando o pH do solo na microrregião em torno do grânulo (Bhardwaj *et al.*, 2012). Este aumento no pH desestabiliza o  $\text{NH}_4^+$  (Dimkpa *et al.*, 2020) que se torna instável, perde um hidrogênio e se transforma em  $\text{NH}_3$ , que volatiliza para a atmosfera (SBCS, 2016). Para diminuir essa perda a ureia é aplicada no solo em momentos específicos, antes da chuva ou da irrigação (Meirelles *et al.*, 1980; SBCS, 2016). Assim, no momento de chuva já com o  $\text{NH}_4^+$  no solo, aumenta-se a camada de hidratação no grânulo, empurrando a  $\text{NH}_3$  para dentro do solo, diminuindo a perda por volatilização, mas promovendo uma menor sincronidade com a demanda da planta (Pierre, 1928; Gonçalves *et al.*, 2000).

Estudos da dinâmica de N nos mais diversos sistemas agrícolas mostraram que raramente uma cultura aproveita mais de 60% do N-fertilizante aplicado (IAEA, 1976; Cantarella *et al.*, 2003). Sendo assim, o uso de fertilizantes nitrogenados tornou-se limitado, exigindo um conhecimento mais aprofundado das interações que ocorrem no sistema solo-água-planta, visando seu aproveitamento máximo pela cultura (Meirelles *et al.*, 1980). Tem-se, cada vez mais, procurado meios alternativos para aumentar a eficiência de uso do N-fertilizante, como, por exemplo, o controle na época de aplicação, o uso de revestimentos nos fertilizantes para controlar a liberação de N, além de melhorias nos métodos de aplicação (Dimkpa *et al.*, 2020). Para fontes nitrogenadas mais

susceptíveis às perdas, a prática de incorporação ao solo possibilita considerável redução na volatilização (Sartori, 2010).

Atualmente, os fertilizantes nitrogenados mais amplamente utilizados na agricultura mundial incluem a  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , o nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e o sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), sendo a  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  o mais comum devido ao seu elevado teor de N (46%), alta solubilidade, facilidade de manuseio e menor custo por unidade de nutriente (Cantarella *et al.*, 2008; FAO, 2021). O nitrato de amônio combina N nas formas nítrica ( $\text{NO}_3^-$ ) e amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), proporcionando liberação rápida e contínua, o que favorece o aproveitamento pelas plantas em diferentes estágios do ciclo vegetativo (Fageria e Baligar, 2005). Já o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se destaca pela sua estabilidade, sendo menos suscetível à volatilização em relação à  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , além de fornecer enxofre (S), nutriente essencial à síntese de aminoácidos e proteínas (Malavolta, 2006; Marschner, 2012).

A escolha do fertilizante ideal depende de diversos fatores como o tipo de solo, pH, cultura cultivada, clima e logística de aplicação. Em sistemas agrícolas tropicais, onde a volatilização e a lixiviação são intensas, há um crescente interesse por fertilizantes estabilizados ou de liberação controlada, capazes de reduzir perdas e aumentar a eficiência do uso do N (Dimkpa *et al.*, 2020). Assim, a seleção estratégica do tipo de fonte nitrogenada torna-se fundamental não apenas para otimizar a produtividade, mas também para mitigar os impactos ambientais associados ao uso intensivo de N na agricultura moderna (Beig *et al.*, 2020).

Apesar da intensa perda do principal macronutriente, o  $\text{NH}_4^+$  tem um papel fundamental na nutrição vegetal, sendo diretamente assimilado pelas raízes e usado na síntese de aminoácidos e proteínas (Guo *et al.*, 2007). A sua presença também favorece a absorção de ânions dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), por promover um balanço eletroquímico na rizosfera (Raij *et al.*, 1992). Segundo os autores, essa interação entre cátions amônio e ânions fosfatados reforça a importância do manejo conjunto dos fertilizantes nitrogenados e fosfatados para otimizar a eficiência nutricional das culturas.

O fósforo, embora classificado como macronutriente essencial, é exigido em quantidades relativamente menores pelas plantas, com teores na faixa de 0,2 a 0,3% da matéria seca vegetal (Goedert *et al.*, 1990; SBCS, 2016). A sua eficiência agrônômica, no entanto, é frequentemente limitada devido à fixação nos colóides do solo, sobretudo em ambientes tropicais ácidos ricos em óxidos de ferro e alumínio, onde menos de 10% do P aplicado está efetivamente disponível para as raízes (Malavolta, 1979; SBCS, 2016). Nos fertilizantes comerciais, o P está presente majoritariamente na forma de pentóxido

de fósforo ( $P_2O_5$ ), sendo absorvido pelas plantas nas formas de  $H_2PO_4^-$  e  $HPO_4^{2-}$ . Fontes como superfosfato simples, superfosfato triplo e fosfato monoamônico (MAP) são amplamente utilizadas, diferindo quanto à concentração, solubilidade e custo (Raij *et al.*, 1992). Em contraste com a  $CH_4N_2O$ , os fertilizantes fosfatados são mais estáveis no solo, apresentando menores perdas por volatilização ou lixiviação, embora enfrentem limitações de disponibilidade imediata em razão da fixação (Cantarella *et al.*, 2008; FAO, 2021; Dimkpa *et al.*, 2020).

A eficiência agronômica do P pode ser aumentada com o uso de práticas corretivas, como a calagem, a aplicação localizada e a adoção de fontes parcialmente solúveis, especialmente em solos com pH ácido (Raij *et al.*, 1992). Assim, o manejo integrado entre fontes nitrogenadas e fosfatadas, considerando as suas interações na rizosfera, é fundamental para maximizar a absorção e o uso eficiente desses nutrientes pelas culturas (Bernardi *et al.*, 2009; Raij *et al.*, 1992).

O potássio é um dos macronutrientes mais exigidos pelas plantas, com demanda quantitativa próxima à do N, sendo geralmente considerado o segundo nutriente mais requerido, sobretudo em culturas intensivas como milho, soja e forrageiras (Malavolta, 1979; Reetz, 2018). Na fisiologia vegetal, o K exerce papel primordial na regulação osmótica, no transporte ativo de solutos, na síntese proteica e na ativação de mais de 60 enzimas envolvidas no metabolismo energético e na fotossíntese (Reetz, 2018). Para garantir a sua eficiência agronômica, o K deve ser manejado de forma conjunta com os demais macronutrientes essenciais e com a acidez do solo, que influencia a capacidade de retenção de cátions trocáveis (SBCS, 2016).

A principal fonte de fertilizante potássico no mercado é o cloreto de potássio (KCl), responsável por mais de 90% da aplicação de K na agricultura brasileira. Este fertilizante apresenta elevada solubilidade e um teor de  $K_2O$  entre 58 e 62%, o que o torna economicamente atrativo e prontamente disponível para as plantas (EMBRAPA, 2018; Reetz, 2018). No entanto, o excesso (45 a 48%) de cloro (Cl) presente no KCl pode induzir efeitos negativos, como antagonismo com a absorção de N e S, e comprometimento da qualidade de folhas e frutos em culturas sensíveis (SBCS, 2016). Além disso, o  $K^+$  é um cátion monovalente fracamente adsorvido aos colóides do solo, tornando-se suscetível à lixiviação, especialmente em solos arenosos com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e regiões com elevada pluviosidade (Gasques *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2000).

A eficiência do uso de fertilizantes potássicos varia entre 50 e 60% no primeiro ano de aplicação, sendo o restante sujeito a perdas ou residual para ciclos posteriores (Reetz, 2018). Nas culturas forrageiras, onde ocorre colheita integral da biomassa, a remoção de K do solo é ainda mais expressiva, exigindo reposição constante (Lawton *et al.*, 1978). Adicionalmente, a mobilidade do K no solo e seu fácil lixiviamento durante eventos de chuva intensa, demandam atenção no planejamento da adubação potássica para mitigar perdas e garantir suprimento contínuo às plantas (Gonçalves *et al.*, 2000; SBCS, 2016).

Além dos macronutrientes, o solo também pode apresentar deficiências de micronutrientes, os quais, embora exigidos em menores quantidades, são essenciais para o metabolismo vegetal e o funcionamento adequado de diversas enzimas e processos fisiológicos. Os micronutrientes mais comumente requeridos pelas plantas incluem ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo) e Cl (SBCS, 2016; Malavolta, 2006). A deficiência desses elementos está associada, principalmente, a solos altamente lixiviados, alcalinos e com baixo teor de matéria orgânica (MO) em sistemas intensivos de cultivo. As fontes comerciais mais comuns para a correção dessas deficiências são os sais solúveis, como sulfato de ferro II ( $\text{FeSO}_4$ ), sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ), sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ), além de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) para fornecimento de B e Mo, respectivamente. Em fertilizantes mais avançados, como os de liberação controlada, também se empregam quelatos de micronutrientes (como EDTA-Fe ou DTPA-Zn), os quais aumentam a disponibilidade dos elementos no solo, especialmente em pH elevado, onde a solubilidade natural pode ser comprometida (Alloway, 2008; Fageria *et al.*, 2002).

### 3.1.1 Fertilizantes de liberação lenta

A crescente demanda por práticas agrícolas sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento e a adoção de tecnologias que aumentem a eficiência no uso de fertilizantes. Dentre essas tecnologias, os fertilizantes de liberação lenta vêm ganhando destaque devido ao seu potencial para reduzir perdas de nutrientes no ambiente e melhorar o aproveitamento pelas plantas. A eficiência de uso do N em sistemas convencionais raramente ultrapassa 50%, principalmente em solos tropicais e intensamente cultivados, onde predominam perdas por lixiviação, volatilização e desnitrificação (Trenkel, 2010). Em contrapartida, fertilizantes de liberação lenta podem alcançar uma eficiência de 70%

a 80%, além de permitir a redução de até 30% na frequência de aplicações, resultando em economia de insumos, menor custo operacional e mitigação das emissões de gases de efeito estufa, como o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) (Dimkpa *et al.*, 2020; IFA, 2023; Shaviv, 2005).

Dados globais demonstram a crescente adesão à tecnologia de fertilizantes de liberação lenta, impulsionada por preocupações ambientais, regulatórias e pela busca por maior eficiência no uso de nutrientes. O mercado mundial desses fertilizantes foi estimado em US\$ 6,5 bilhões em 2022 e tem previsão de atingir cerca de US\$ 10,2 bilhões até 2028, com uma taxa de crescimento anual de aproximadamente 7,8% (MarketsandMarkets, 2023). Os Estados Unidos, China, Alemanha e Canadá figuram entre os maiores exportadores e desenvolvedores de tecnologias avançadas nessa área, com destaque para a produção de fertilizantes encapsulados com polímeros biodegradáveis, fertilizantes com inibidores de nitrificação e fertilizantes baseados em nanoformulações (FAO, 2022; IFA, 2023).

Do lado da demanda, China, Índia, Estados Unidos e Brasil estão entre os principais consumidores globais, representando juntos mais de 60% da utilização mundial desses insumos. Na China e Índia, o uso crescente está relacionado com o incentivo governamental para reduzir a poluição de nitrato nos lençóis freáticos e à promoção de práticas sustentáveis no campo. Já nos Estados Unidos e no Brasil a aplicação está mais concentrada em cultivos de larga escala, como milho, soja, trigo e hortaliças, onde a sincronia entre fornecimento e absorção de nutrientes é decisivo para a produtividade (OECD-FAO, 2023).

A estrutura dos fertilizantes de liberação lenta baseia-se em mecanismos que retardam a disponibilização dos nutrientes ao solo. Esses mecanismos envolvem, principalmente, o uso de materiais inorgânicos pouco solúveis (como fosfatos metálicos), polímeros biodegradáveis, revestimentos físicos ou sistemas matriciais adsorventes (Shaviv e Mikkelsen, 1993; Simão *et al.*, 2021). O fornecimento gradual dos nutrientes promove maior sincronia com os períodos críticos de absorção pelas plantas, evitando desperdícios e reduzindo os riscos de toxicidade ou deficiência nutricional (Yuan *et al.*, 2017; Gasques *et al.*, 2018). Além disso, a incorporação de materiais condicionadores do solo, como argilas especiais, húmus ou resíduos industriais processados, têm se mostrado uma alternativa eficaz para melhorar as propriedades físicas e químicas do solo, como a capacidade de retenção de água e nutrientes (Bernardi *et al.*, 2009; SBCE, 2016; Stewart, 1975). Esses condicionadores atuam principalmente sobre a CTC do solo, influenciada pela textura, presença de matéria orgânica (MO) e tipos de minerais, como esmectitas,



vermiculitas e zeólitas (Lepsch, 2011). Solos argilosos, por exemplo, apresentam maior CTC que solos arenosos, sendo mais eficientes na retenção de nutrientes como  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $NH_4^+$ , todos fundamentais à nutrição vegetal (Yuan *et al.*, 2017).

O revestimento com enxofre foi uma das primeiras tecnologias desenvolvidas para reduzir perdas de N da ureia e ampliar sua eficiência agrônômica, sendo introduzido comercialmente nos Estados Unidos na década de 1960 (Shoji *et al.*, 2001; Trenkel, 2010). Contudo, a heterogeneidade na espessura da camada e a ocorrência de microfissuras comprometem a uniformidade da liberação, resultando em taxas variáveis de dissolução e volatilização (Shaviv, 2001; Oliveira *et al.*, 2014). Apesar dessas limitações, o revestimento com enxofre ainda é utilizado em alguns contextos devido ao custo relativamente reduzido em comparação a recobrimentos poliméricos, além de fornecer enxofre como nutriente secundário às plantas (Azeem *et al.*, 2014).

Entre as tecnologias mais avançadas de fertilizantes de liberação lenta, destacam-se os revestimentos poliméricos, amplamente utilizados no mercado agrícola global. Esses polímeros formam camadas protetoras ao redor dos grânulos de ureia, modulando a liberação de nitrogênio em função da difusão controlada pela matriz polimérica (Shaviv, 2005; Dimkpa *et al.*, 2020). Diferentes formulações comerciais, como a ureia recoberta com poliuretano (PU), os poliésteres biodegradáveis e as misturas de copolímeros associados ao enxofre, já se encontram disponíveis e têm sido aplicadas em cultivos de larga escala nos Estados Unidos, China, Índia e Brasil (FAO, 2022; IFA, 2023). Esses revestimentos apresentam vantagens sobre o enxofre elementar, pois permitem maior uniformidade na espessura da camada, melhoram a cinética de liberação e reduzem significativamente perdas por volatilização de  $NH_3$  e lixiviação de  $NO_3^-$  (Oliveira *et al.*, 2014; Azeem *et al.*, 2014). Apesar dos benefícios agrônômicos, os revestimentos poliméricos ainda apresentam desafios relacionados ao custo e à dependência de matérias-primas de origem petroquímica (Shaviv, 2001), o que tem estimulado pesquisas em alternativas renováveis e ambientalmente mais sustentáveis, como polímeros derivados de óleos vegetais (Bortoletto-Santos *et al.*, 2020a, 2020b).

Nos últimos anos, os poliuretanos de origem vegetal, como os formulados a partir de óleo de mamona/óleo de rícino, têm se destacado como alternativa eco-eficiente aos revestimentos convencionais. Devido à presença natural de grupos hidroxila, o óleo de mamona pode ser usado diretamente na síntese de PU, produzindo camadas mais uniformes e estáveis (Thakur e Karak, 2013). Estudos demonstram que fertilizantes com revestimento de PU à base de óleo de mamona controlam o processo de liberação lenta

de N para acima de 40 dias, quando imersos em água, e apresentam desempenho superior em comparação com formulações à base de soja (Liu *et al.*, 2019; Santos, 2019). Além disso, o uso desse tipo de PU reduz a lixiviação de amônia e melhora a viabilidade ambiental da tecnologia, sendo promissor no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta mais sustentáveis e eficientes (Bortoletto-Santos *et al.*, 2020a, 2020b).

Os fertilizantes de liberação lenta também têm sido combinados com minerais funcionais, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e as zeólitas (do tipo clinoptilolita), que promovem liberação controlada de nutrientes ao mesmo tempo em que atuam como adsorventes naturais (Bernardo *et al.*, 2017). As zeólitas, em particular, possuem elevada microporosidade e seletividade catiônica, o que as torna eficientes em reter íons nutricionais e em reduzir perdas por volatilização ou lixiviação, especialmente de N e K (Jarosz *et al.*, 2022). Estudos sobre o tema demonstraram que a adição de zeólitas ao solo pode aumentar a eficiência de fertilizantes nitrogenados em até 40%, melhorar a retenção de água e favorecer o crescimento radicular (Mumpton, 1999; Flanigen e Mumpton, 1981; Nakhli *et al.*, 2017).

Além disso, resíduos industriais com teores significativos de K têm sido explorados como fontes alternativas de liberação lenta, sobretudo em áreas susceptíveis à lixiviação, como solos arenosos e regiões tropicais com alta pluviosidade (Cunha, 2017). Embora ocorra certa imobilização do nutriente nas camadas estruturais de argilas, o uso de materiais modificados, como zeólitas funcionalizadas ou HDL intercalados, tem permitido melhorar a biodisponibilidade desses nutrientes (Bernardo *et al.*, 2017; Shaviv, 2005).

Diante do cenário atual de crescente demanda por alimentos, restrições ambientais mais severas e limitações econômicas, associadas ao uso intensivo de fertilizantes convencionais, torna-se evidente a necessidade de investimentos contínuos em tecnologias inovadoras que aumentem a eficiência do uso de nutrientes e reduzam os impactos negativos sobre o meio ambiente. Os fertilizantes de liberação lenta representam uma alternativa promissora, mas ainda há desafios relacionados à viabilidade econômica, adaptabilidade aos diferentes tipos de solo e sincronia com a demanda das culturas. Assim, a busca por novas matrizes como materiais naturais modificados, resíduos industriais reaproveitáveis e compósitos inteligentes, surge como uma das principais frentes de pesquisa para o desenvolvimento de soluções mais eficazes e sustentáveis. Segundo Shaviv (2005), a inovação em formulações de fertilizantes é uma ferramenta-

chave para alcançar sistemas agrícolas de alta produtividade com menor impacto ambiental, sendo estratégica para garantir a segurança alimentar em longo prazo.

### 3.2 Zeólitas

A palavra zeólita foi criada em 1756 pelo mineralista sueco Axel Fredrik Cronstedt (Johnson e Arshad, 2014). O nome zeólita é composto pela combinação de duas palavras gregas, *zein*, que significa "ferver" e *lithos* que significa "pedra" (Kianfar, 2018). Historicamente, as zeólitas vinham sendo consideradas tectossilicatos apresentando uma estrutura tridimensional, onde os arranjos dos tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  e  $(\text{AlO}_4)^{4-}$  formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, cambiáveis (Flanigen, 1981). Esta definição clássica reflete a composição química das zeólitas naturais, enquanto as zeólitas sintéticas variam em sua relação Si/Al e no arranjo dos átomos, resultando em uma diversidade de estruturas, funções e tipos (Cao *et al.*, 2023).

#### 3.2.1 Zeólitas naturais: formação, ocorrência e reservas

As zeólitas naturais são formadas com base na precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos (Simão *et al.*, 2021). As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e de pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólita (Luz, 1995). As zeólitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (Rezende *et al.*, 1991). A maioria dos depósitos de zeólita podem ser encontrados nos seguintes ambientes geológicos: salino ou lagos alcalinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos (Mumpton, 1999; Clifton, 1987). Atualmente, são conhecidos cerca de 40 tipos de zeólitas naturais (USGS, 2022).

Estima-se que as reservas globais de zeólitas naturais alcancem bilhões de toneladas, com depósitos amplamente distribuídos nos Estados Unidos, China, Cuba, Turquia, Coreia do Sul, Japão e países da Europa Oriental (Inglezakis e Zorpas, 2012; Zeolite Market, 2022). Os maiores produtores globais incluem os Estados Unidos, com 85 mil toneladas extraídas em 2020, e a Turquia, que sozinha é responsável por cerca de 35% da produção mundial (USGS, 2022). Segundo a organização, na UE, países como

Hungria, Bulgária e Eslováquia se destacam na produção e exportação de clinoptilolita, o tipo de zeólita natural mais comum e tecnicamente valorizada.

No Brasil, até o momento, não há registro de exploração comercial consolidada de depósitos naturais de zeólitas, apesar da presença de ocorrências geológicas em várias regiões do país. As primeiras referências científicas datam da década de 1960, com os estudos pioneiros de Bhaskara Rao e Silva (1963), que relataram a presença de chabazita, heulandita, estilbita e mordenita em cavidades de micaxistos e tactitos na região de Currais Novos, no Rio Grande do Norte. Desde então, diversas ocorrências têm sido identificadas, principalmente em ambientes associados a rochas vulcânicas e tufos alterados nos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Ceará, Pernambuco, Maranhão, Piauí, Pará, Bahia, São Paulo e Paraná (Luz, 1995; Resende *et al.*, 2008).

As zeólitas naturais brasileiras ocorrem predominantemente como produtos de alteração de vidros vulcânicos em formações geológicas do tipo basaltos ou em tufos zeolitizados, muitas vezes associadas a depósitos de esmectitas e haloisitas (Guzzo, 2008). Estudos experimentais e mineralógicos vêm demonstrando que tais materiais possuem potencial promissor para aplicações ambientais e agrícolas, especialmente no semiárido nordestino, onde há disponibilidade geológica favorável e demanda por condicionadores de solo de baixo custo (Bernardi *et al.*, 2009). Apesar desse potencial, os estudos de viabilidade econômica, avaliação de reservas e caracterização tecnológica ainda são escassos e incipientes, o que explica a ausência de um mercado nacional consolidado para zeólitas naturais (Luz, 1995). Segundo o autor, a maior parte das aplicações industriais no país baseia-se na importação de zeólitas sintéticas, empregadas em setores como petroquímica, detergentes e catálise.

### 3.2.2 Zeólitas sintéticas: síntese e propriedades

Além das zeólitas naturais, existem também as zeólitas sintéticas, produzidas em laboratório por meio de rotas hidrotérmicas controladas, que permitem o ajuste preciso da composição química, da razão Si/Al e da topologia do material resultante (Ghasemi *et al.*, 2010). As zeólitas sintéticas oferecem vantagens significativas sobre as zeólitas naturais, incluindo maior pureza, uniformidade estrutural, estabilidade térmica superior, maior controle sobre a acidez de Brønsted e Lewis, além de porosidade e área superficial otimizadas para aplicações específicas (Pérez-Botella *et al.*, 2022). Isso torna as zeólitas sintéticas estratégicas em processos industriais como craqueamento catalítico em

refinarias, síntese de hidrocarbonetos, purificação de gases, dessalinização, liberação controlada e catálise ambiental (Cejka *et al.*, 2010; Verboekend *et al.*, 2016; Cao *et al.*, 2023). Atualmente, mais de 250 tipos estruturais de zeólitas são reconhecidos pela *International Zeolite Association*, cada qual com código e propriedades geométricas distintos (IZA, 2024). Esse avanço permitiu o desenvolvimento de zeólitas hierárquicas, micro-mesoporosas e funcionalizadas, adaptadas para aplicações emergentes e estratégicas (Tang *et al.*, 2019).

Portanto, a partir do início do desenvolvimento de zeólitas em laboratório passou-se a considerar como zeólitas todos os materiais cristalinos cuja estrutura consiste em um arcabouço tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (onde  $T = Si$  ou  $Al$ ), interligados por oxigênios compartilhados, formando canais e cavidades que abrigam cátions trocáveis e moléculas de água (Coombs *et al.*, 1997; Armbruster e Gunter, 2001). O arcabouço aluminosilicatado apresenta cargas negativas decorrentes da substituição isomórfica parcial de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ , as quais são compensadas por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , entre outros), localizados nos canais e acessíveis a processos de troca iônica (Kordala e Wyszowski, 2024).

A Fórmula geral da composição da zeólita é (Luz, 1995):

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O \quad (1)$$

Onde:

$M$  = representa o cátion de valência  $n$ ;

$m$  = número de moléculas de água adsorvidas nos canais;

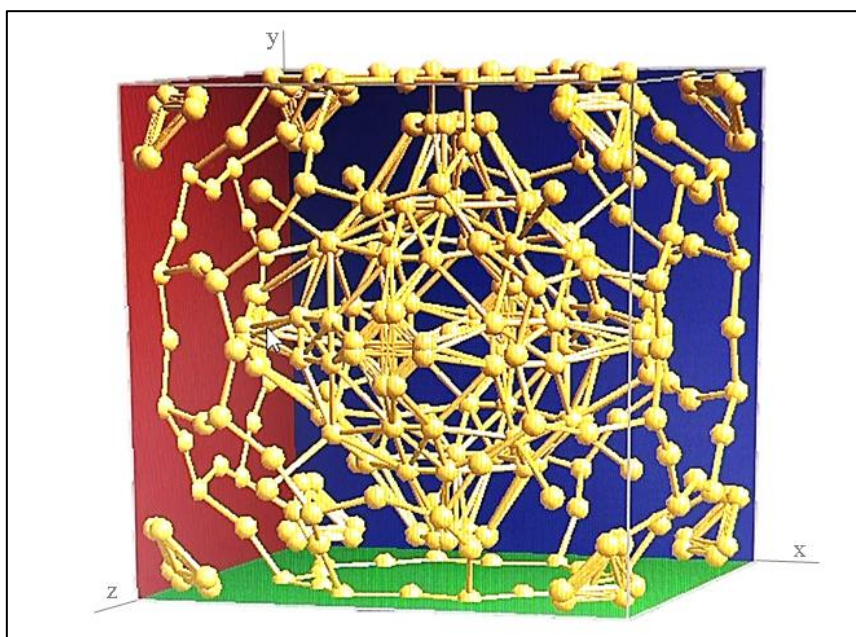
$x+y$  = número de tetraedros por célula unitária.

A razão molar  $Si/Al$  é um parâmetro crítico, pois influencia diretamente a estabilidade térmica, a acidez, a hidrofiliabilidade e a resistência química da zeólita (Pérez-Botella *et al.*, 2022). Zeólitas naturais geralmente apresentam razões  $Si/Al$  entre 1 e 5, enquanto zeólitas sintéticas podem ultrapassar razão 100, como no caso da silicalita ( $SiO_2$  puro) (Chen *et al.*, 2024). Um exemplo a ser citado é a zeólita do tipo A (Na-A, estrutura LTA), que pertence ao sistema cristalino cúbico, grupo espacial  $Fm-3c$  e apresenta parâmetro de rede da ordem de 24,6 Å, cuja célula unitária contém 12 átomos de silício e 12 de alumínio, distribuídos em um arcabouço que forma cavidades centrais ( $\alpha$ -cavidades) com diâmetro aproximado de 11,4 Å, interligadas por janelas octaédricas de

cerca de 4,1 Å (Baerlocher *et al.*, 2007; Verboekend *et al.*, 2016). Essa configuração confere à zeólita LTA características específicas, tais como, elevada porosidade (>40% em volume), grande área superficial (>600 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica significativa (até 5 meq/g), além de seletividade molecular altamente controlada (Ghasemi *et al.*, 2010; Cao *et al.*, 2023).

A zeólita Na-A, com a fórmula química Na<sub>9</sub>Al<sub>9</sub>Si<sub>9</sub>6O<sub>384.21</sub>6H<sub>2</sub>O, representa um dos padrões do grupo LTA e a sua estrutura tridimensional pode ser visualizada na Figura 1, obtida a partir do *software Total Pattern Analysis Solutions TOPAS*.

Figura 1. Representação tridimensional da estrutura cristalina da zeólita tipo A.



Fonte: Topas (2025).

Uma das características estruturais das zeólitas do grupo LTA é a localização dos cátions trocáveis (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>) em sítios específicos dentro da rede, usualmente próximos das aberturas das cavidades  $\alpha$  e dos canais de difusão (Baerlocher *et al.*, 2007). Segundo os autores, esses cátions não fazem parte do arcabouço rígido da zeólita, mas são fortemente influenciados por ele, participando ativamente de processos como troca iônica, adsorção seletiva e modulação da acidez do material. Além disso, a posição e mobilidade desses cátions podem ser ajustadas por modificação térmica ou química, o que confere grande versatilidade em aplicações à zeólitas desse grupo (Li *et al.*, 2014). A acessibilidade aos poros e o controle preciso sobre o diâmetro efetivo das janelas (~4,1

Å) também permitem a seletividade molecular entre espécies com diferenças mínimas de tamanho ou polaridade (Ghasemi *et al.*, 2010).

Entre as propriedades mais citadas e relevantes das zeólitas está sua elevada porosidade interna, que resulta de um arcabouço cristalino com canais e cavidades de dimensões moleculares uniformes (Luz, 1995). Quando desidratadas, as zeólitas apresentam densidade relativamente baixa e um elevado volume de vazios, mantendo, ainda assim, a estabilidade estrutural mesmo em temperaturas elevadas e em meios reativos (Ghasemi *et al.*, 2010; Baerlocher *et al.*, 2007). Segundo os autores, as dimensões das aberturas de poros nas zeólitas variam tipicamente entre 3 e 10 Å e essa regularidade geométrica é o que possibilita o comportamento de peneira em nível molecular. Conforme a IZA (2024), as zeólitas podem ser classificadas em função do diâmetro efetivo de seus poros em quatro categorias: poros pequenos (3-5 Å), médios (5-6 Å), grandes (6-9 Å) e extragrandes (>9 Å) (Baerlocher *et al.*, 2007). A seletividade molecular permite que materiais com tamanho menor que o diâmetro de poro sejam adsorvidos, enquanto moléculas maiores são rejeitadas (Cao *et al.*, 2023; Verboekend *et al.*, 2016). Essas cavidades são suficientemente grandes para permitir a difusão seletiva de moléculas de determinados tamanhos, uma das propriedades mais valorizadas nas aplicações catalíticas e de adsorção, capazes de reter ou excluir moléculas com base em tamanho, forma ou polaridade (Cejka *et al.*, 2010).

Outra propriedade fundamental das zeólitas é sua alta CTC, que decorre da substituição parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura do arcabouço, resultando em cargas negativas que são compensadas por cátions móveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  etc.) localizados nos canais. A CTC é normalmente expressa em miliequivalentes por 100 gramas de material e pode variar amplamente entre diferentes tipos estruturais de zeólita, sendo especialmente elevada em clinoptilolita, mordenita e LTA, relacionada a características estruturais e químicas (Kordala e Wyszkowski, 2024). Esses cátions são facilmente substituíveis por outros, desde que se respeite o balanço de carga elétrica, por exemplo,  $2\text{Na}^+$  pode ser substituído por  $1\text{Ca}^{2+}$ , ou  $2\text{NH}_4^+$  pode ocupar o lugar de  $1\text{Sr}^{2+}$ , dependendo das condições de troca (Rodríguez-Iznaga *et al.*, 2022).

Do ponto de vista geológico e sintético, os estudos sobre zeólitas têm contribuído significativamente para o entendimento das condições de formação natural dos jazimentos. Pesquisas recentes indicam que a síntese de zeólitas em laboratório ajuda a simular cenários naturais e permite controlar variáveis como composição química do meio, tipo de precursor aluminosilicatado, temperatura, pH, pressão dos fluidos e

dinâmica geoquímica (Yuan *et al.*, 2017). Embora as zeólitas naturais sejam abundantes e economicamente acessíveis, elas tendem a apresentar menor uniformidade estrutural e a presença de impurezas minerais (Khaleque *et al.*, 2020). Por isso, as zeólitas sintéticas são preferidas em aplicações tecnológicas avançadas, pois oferecem porosidade altamente controlada, ausência de contaminantes e composição definida com um único tipo de cátion de troca (Cejka *et al.*, 2010; Simão *et al.*, 2021).

### 3.2.3 Aplicações agrícolas e ambientais

A aplicação das zeólitas na agricultura tem ganhado destaque, sobretudo no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta, condicionadores de solo e sistemas de retenção de nutrientes. Microestruturas zeolíticas diferentes apresentam comportamentos distintos de adsorção e liberação de íons, o que tem sido explorado em diversas formulações fertilizantes (Hermassi *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2014; Souza *et al.*, 2018). A Tabela 1 relaciona diferentes tipos de zeólitas, naturais e modificadas, que têm sido empregados na adsorção e liberação controlada de nutrientes como N, P e K, melhorando a eficiência agronômica e reduzindo perdas por lixiviação.

Tabela 1. Principais tipos de zeólitas utilizadas como fertilizantes de liberação lenta.

| Zeólita utilizada | Nutrientes de interesse | Referência                                                               |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Zeólita K         | K e P                   | Hermassi <i>et al.</i> (2020)                                            |
| Zeólita F, K e G  | K                       | Yuan <i>et al.</i> (2017)                                                |
| Merlinoita        | K                       | Li <i>et al.</i> (2014)                                                  |
| Filipsita         | K e P                   | Pino <i>et al.</i> (1995)                                                |
| Clinoptilolita    | N                       | Crespo (1989); Bhardwaj <i>et al.</i> (2012); Souza <i>et al.</i> (2018) |
| Zeólitas Na-P     | N                       | Park <i>et al.</i> (2005)                                                |
| Zeólita A         | P                       | Bansiwal <i>et al.</i> (2006)                                            |
| Clinoptilolita    | N, P e K                | Pickering <i>et al.</i> (2002)                                           |

Fonte: Adaptado de Simão *et al.* (2021).



Essas aplicações são especialmente relevantes em solos tropicais altamente intemperizados, como os do Brasil, que frequentemente apresentam baixa capacidade de retenção de nutrientes (Bernardi *et al.*, 2009). A clinoptilolita, por exemplo, tem sido amplamente utilizada no Japão e em outros países asiáticos para melhorar a fertilidade do solo e prolongar a disponibilidade de nitrogênio e potássio na rizosfera (Simão *et al.*, 2021). Modificações da zeólita por troca com cátions como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  podem também aumentar sua capacidade de solubilizar P contido em rochas fosfatadas, tornando o nutriente mais biodisponível (Bansiwal *et al.*, 2006; Pickering *et al.*, 2002).

Estudos realizados por Tung-Ming e Dennis (1986) e Crespo (1989) demonstram ganhos substanciais na eficiência de uso do N e P com a aplicação de zeólitas em sistemas agrícolas tropicais, abrindo caminhos para o uso sustentável e mais eficiente de insumos. Os estudos de Tung-Ming e Dennis (1986), por exemplo, indicaram que a solubilização do P contida nas rochas fosfatadas, com o uso de zeólita + cátions  $\text{NH}_4$  ou de Na, foi três vezes superior à da zeólita natural e a forma ácida (zeólita +  $\text{H}^+$ ) significativamente superior às outras formas. Crespo (1989), por sua vez, mostrou que 180 g de zeólita (70% de clinoptilolita) aumentou em torno de 130% a eficiência do uso e da extração de N e a produção da matéria seca de braquiária (*Brachiaria decumbens*).

Além dessas evidências, diferentes tipos de zeólitas têm sido avaliados como fertilizantes de liberação lenta para macronutrientes, com destaque para a zeólita K e a filipsita, voltadas à liberação controlada de K e P (Hermassi *et al.*, 2020; Pino *et al.*, 1995), e para o grupo mordenita nas variedades F, K e G, principalmente voltadas ao fornecimento de K (Yuan *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2014). Zeólitas Na-P e clinoptilolita também se destacam pela capacidade de reter e liberar N de forma gradual, prolongando sua disponibilidade no solo e reduzindo perdas por lixiviação (Park *et al.*, 2005; Bhardwaj *et al.*, 2012; Souza *et al.*, 2018). Na Tabela 1 a zeólita A é bastante associada ao nutriente P, especialmente quando utilizada em associação a fontes minerais pouco solúveis, como rochas fosfatadas, com efeito comprovado de aumento da biodisponibilidade do nutriente (Bansiwal *et al.*, 2006). De maneira geral, as evidências mostram que a aplicação agrícola de zeólitas, isoladas ou modificadas quimicamente, contribui para otimizar a eficiência de uso de N, P e K, melhorar a retenção de nutrientes e viabilizar estratégias mais sustentáveis de manejo da fertilidade do solo em diferentes contextos edafoclimáticos.

### 3.2.4 Síntese de zeólitas a partir de resíduos sólidos

A valorização de resíduos industriais e agroindustriais como fontes alternativas de sílica e alumina tem ganhado destaque na pesquisa voltada à síntese de zeólitas. Resíduos como cinza volante, escória de alto-forno, cinza de casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, escória de gaseificação de carvão e até resíduos da construção civil têm sido investigados por sua riqueza em silício, alumínio e minerais reativos que favorecem a formação de estruturas zeolíticas (Querol *et al.*, 2002; Querol *et al.*, 2006). Esses materiais, além de apresentarem composição química compatível, oferecem vantagens econômicas, como baixo custo e disponibilidade abundante, além de contribuírem para práticas sustentáveis de economia circular e mitigação de impactos ambientais (Cao *et al.*, 2023).

A cinza volante, por exemplo, é uma das fontes mais utilizadas para síntese de zeólitas em larga escala. Estudos, como em Querol *et al.* (2002) e Moreno *et al.* (2001), mostram que a zeolitização da fração fina da cinza (com alta concentração de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos) por meio de ativação alcalina com NaOH e tratamento hidrotérmico controlado pode gerar estruturas do tipo Na-A (LTA), Na-P, faujasita (FAU) e sodalita (SOD), com rendimento mineral superior a 60% em alguns casos. Além disso, os parâmetros sintéticos como razão Si/Al, concentração alcalina, tempo de cura e temperatura têm influência direta sobre a fase zeolítica predominante e podem ser variados de acordo com a necessidade (Pérez-Botella *et al.*, 2022). Comparativamente, zeólitas obtidas a partir de cinza volante apresentaram área superficial variando de 100 a 350  $\text{m}^2/\text{g}$  e CTC entre 2,5 e 4,5 meq/g, valores próximos aos de zeólitas comerciais (Querol *et al.*, 2002).

A casca de arroz, por sua vez, é rica em sílica (geralmente acima de 90% após calcinada), sendo uma fonte viável para produção de zeólitas com alta pureza e controle estrutural (Kalapathy *et al.*, 2000). Os autores demonstram que é possível sintetizar zeólitas do tipo Na-X e Na-A com boas propriedades de adsorção e cristalinidade a partir de sílica extraída de cinza de casca de arroz, obtendo produtos com áreas superficiais acima de 400  $\text{m}^2/\text{g}$  e boa estabilidade térmica. Em comparação com a cinza volante, esse resíduo exige processos de purificação mais rigorosos, mas oferece menor presença de metais potencialmente tóxicos e impurezas (Madhu *et al.*, 2022).

Resíduos agroindustriais como bagaço de cana e palha de milho também têm sido investigados como precursores de sílica após carbonização e ativação térmica

(Keawkumay *et al.*, 2024). Segundo os autores a conversão do bagaço de cana em sílica amorfa reativa pode resultar em materiais precursores viáveis para zeólitas do tipo Na-A, embora com menor grau de cristalinidade que os obtidos a partir de fontes minerais. Nestes casos, as propriedades finais são fortemente influenciadas pelo tipo de ativação (hidrotérmica, alcalina ou fusão alcalina) e pela granulometria do precursor.

Além dos resíduos ricos em sílica, materiais como escória de aciaria e lama vermelha também são fontes alternativas de alumínio, podendo ser combinados com precursores ricos em sílica para obtenção de zeólitas bifuncionais (Park *et al.*, 2005; Inglezakis e Zorpas, 2012). Segundo os autores, essas combinações têm sido exploradas para desenvolver zeólitas de aplicação ambiental, como adsorventes de metais potencialmente tóxicos, gás carbônico ou compostos orgânicos voláteis (COVs).

De forma geral, a eficiência de síntese a partir de resíduos depende de fatores como proporção e disponibilidade de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativos; cristalinidade do precursor (materiais amorfos reagem melhor); presença de impurezas que podem atuar como inibidores ou direcionadores de fase; e escolha adequada das condições de síntese (pH, temperatura, tipo de ativação). A Tabela 2 apresenta alguns estudos acerca da síntese de zeólitas a partir de diferentes resíduos sólidos, com os principais resultados alcançados.

Tabela 2. Síntese de zeólitas a partir de diferentes resíduos sólidos e suas respectivas propriedades físico-químicas.

| Resíduo utilizado                   | Zeólita       | Área superficial (m <sup>2</sup> /g) | CTC (meq/g) | Referência                     |
|-------------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------|
| Cinza volante                       | Na-A, Na-P    | 100-350                              | 2,5-4,5     | Querol <i>et al.</i> (2002)    |
| Casca de arroz calcinada            | Na-X, Na-A    | 400-500                              | 3,0-4,2     | Kalapathy <i>et al.</i> (2000) |
| Escória de aciaria                  | Sodalita, FAU | 150-300                              | -           | Inglezakis e Zorpas (2012)     |
| Rejeito de carvão (ganga de carvão) | Na-Y          | 759,01                               | -           | Bu <i>et al.</i> (2020)        |

Fonte: Autora (2025).

Com base no último artigo apresentados na Tabela 2, que utilizou rejeitos de carvão para a síntese de zeólita, observa-se um avanço significativo na viabilidade de

conversão de passivos ambientais em materiais de alto valor agregado. Bu *et al.* (2020) demonstraram a possibilidade de obtenção de zeólitas do tipo Na-Y a partir de rejeitos de carvão, alcançando áreas superficiais acima de 759 m<sup>2</sup>/g, volume de poros de 0,318 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro médio de 6,450 nm, comparáveis às de zeólitas comerciais.

Dessa forma, a conversão de rejeitos carboníferos em zeólitas apresenta não apenas viabilidade técnica comprovada, mas também relevância ambiental e econômica. Essa abordagem se alinha aos princípios da economia circular, ao promover a reintegração de resíduos ao ciclo produtivo como matérias-primas de alto valor agregado, reduzindo a necessidade de extração de recursos naturais e minimizando a geração de passivos ambientais (Querol *et al.*, 2002; Mlonka-Mędrala, 2023). Ao transformar um material de descarte em insumo funcional, estabelece-se uma rota tecnológica capaz de simultaneamente mitigar impactos da mineração e fomentar cadeias produtivas mais sustentáveis. As zeólitas obtidas apresentam potencial para aplicações de elevado interesse socioambiental, incluindo a adsorção de poluentes atmosféricos e aquáticos, o tratamento de efluentes industriais e domésticos e a formulação de fertilizantes de liberação controlada, contribuindo para práticas agrícolas mais eficientes e ambientalmente responsáveis (Izidoro *et al.*, 2019; Jarosz *et al.*, 2022).

### **3.3 Carvão mineral**

O carvão mineral é um recurso fóssil de origem sedimentar, formado a partir da compactação de restos vegetais sob condições anóxicas e elevado grau de metamorfismo ao longo de milhões de anos (Kalkreuth *et al.*, 2010). Ainda que a sua participação na matriz energética global esteja em declínio, ele continua sendo uma fonte primária de energia e insumo industrial relevante. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2022), o carvão respondeu por cerca de 27% da geração global de eletricidade em 2021, com consumo crescente em países da Ásia. No Brasil, embora a participação do carvão na matriz elétrica represente menos de 3%, ele continua sendo fundamental para setores industriais estratégicos, como geração de energia termoelétrica, siderurgia e cimento (MME, 2021). Segundo a bibliografia, as principais reservas brasileiras concentram-se nos estados do Rio Grande do Sul (89%), Santa Catarina (9,7%) e Paraná (1,3%), com um volume total estimado em 32 bilhões de toneladas.

### 3.3.1 A importância econômica do carvão no Extremo Sul Catarinense

A região Sul de Santa Catarina é um dos principais polos produtores de carvão mineral do Brasil. O setor carbonífero teve papel estruturante no desenvolvimento socioeconômico da região, especialmente nas décadas de 1970 e 1980 (Acordi *et al.*, 2023). Segundo o Sindicato da indústria de extração de carvão do estado de Santa Catarina (SIESESC, 2021), a participação do carvão no PIB regional chegou a atingir 30% nos anos 1970 e permaneceu entre 20,4% e 33,3% ao longo dos anos 1980. Em municípios como Lauro Müller, Siderópolis e Criciúma, a mineração chegou a representar mais de 70% da produção industrial local.

Em 2021, a produção de carvão ROM (*Run-of-Mine*, minério bruto lavrado) em Santa Catarina foi de aproximadamente 6 milhões de toneladas, das quais cerca de 2,45 milhões foram beneficiadas e comercializadas (Acordi *et al.*, 2023). Os principais destinos foram o setor termoelétrico (2,7 milhões t), o cerâmico e o cimenteiro. O faturamento total do setor foi superior a R\$ 839 milhões, mantendo-se como um pilar econômico regional (SIESESC, 2021).

### 3.3.2 Processos de extração, beneficiamento e geração de resíduos

A cadeia produtiva do carvão mineral inclui três grandes etapas: extração, beneficiamento e uso final (geração elétrica ou industrial). Em Santa Catarina, predomina a lavra subterrânea mecanizada, que consiste em galerias escavadas com suporte de teto, ventilação forçada e transporte mecanizado (Koppe e Costa, 2002). Esse tipo de lavra, embora menos impactante visualmente, apresenta desafios operacionais e maior geração de resíduos finos (Faraco *et al.*, 2025). As lavras a céu aberto tiveram ampla presença na região, relacionadas a extração de camadas de carvão mais próximas à superfície. Apesar de essa modalidade ter sido completamente descontinuada, seus impactos ambientais ainda permanecem evidentes na paisagem (Zocche *et al.*, 2023)

No contexto do beneficiamento do carvão mineral no Sul de Santa Catarina, diferentes rotas tecnológicas são adotadas, incluindo sistemas de separação gravimétrica (jigues, ciclones em meio denso), britagem, peneiramento, hidrociclonação e flotação (SIESESC, 2021). As tecnologias convencionais de concentração por gravidade, como jigues e meio denso, separam carvão e impurezas pela diferença de densidade, mas apresentam queda de desempenho à medida que o tamanho das partículas diminui (especialmente <0,5 mm) (Phengsaart *et al.*, 2023; Marion *et al.*, 2017). Em contraste, o

circuito de britagem e peneiramento gera como subproduto uma fração ultrafina rica em sílica e alumina, enquanto os sistemas baseados em flotação, processo físico-químico amplamente utilizado para recuperação de finos carbonosos, resultam em lamas residuais argilosas com elevada carga de aluminosilicatos e minerais reativos (Eswaraiah *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2020). Essas frações descartadas, representam um dos principais passivos ambientais da cadeia produtiva do carvão (Abbadi e Mucsi, 2024). No entanto, a sua composição rica em silício e alumínio, além de minerais como caulinita, illita e quartzo, as torna matérias-primas promissoras para a síntese de zeólitas (Sommerville *et al.*, 2013; Bu *et al.*, 2020). A rota tecnológica empregada influencia diretamente a morfologia, mineralogia e reatividade desses resíduos (Faraco *et al.*, 2025), o que, por sua vez, impacta o rendimento e a qualidade dos materiais zeolíticos obtidos a partir de tais precursores.

A finalidade da etapa de beneficiamento do carvão é ajustar a composição do produto para atender às especificações exigidas pelas usinas termoeletricas do Sul do país (máximo de 43% de cinzas e até 2,3% de enxofre - ABNT, 2004a). Entretanto, esse processo gera uma expressiva quantidade de resíduos sólidos, representando uma das maiores fontes de resíduos da cadeia produtiva do carvão mineral (Amaral Filho *et al.*, 2013). Segundo estimativas recentes, cerca de 70% do ROM extraído transforma-se em resíduos durante o beneficiamento, tornando essa etapa a principal responsável pelo volume total de rejeitos gerados no ciclo produtivo (Kalkreuth *et al.*, 2010; Monsani, 2022).

Quando esses resíduos são dispostos de forma inadequada, representam um passivo ambiental significativo e levam à geração de impactos ambientais provenientes de drenagem ácida da mina (DAM), com pH entre 2,5 e 4, resultante da oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ); a contaminação por metais potencialmente tóxicos, como Fe, Mn, Zn e Al; e o assoreamento de corpos d'água e instabilidade de taludes (Kalkreuth *et al.*, 2010).

Durante as décadas de 1980 e 1990, o acúmulo desses passivos levou à instauração da Ação Civil Pública nº 93.8000533-4, movida pelo Ministério Público Federal. Essa ação resultou na assinatura de Termos de Ajustamento de Conduta (TACs) com as empresas mineradoras, ferrovias, usinas termoeletricas e siderúrgicas, obrigando o setor a implementar ações de controle e recuperação ambiental (Zingano *et al.*, 2007).

### 3.3.3 Tecnologias emergentes e sustentabilidade na cadeia do carvão

Nos últimos anos, diversas inovações tecnológicas vêm sendo aplicadas à cadeia produtiva do carvão para aumentar sua eficiência e reduzir impactos ambientais. Entre elas, destacam-se o beneficiamento a seco com separadores magnéticos ou eletrostáticos, que dispensam equipamentos movidos a água, e, conseqüentemente, reduzem o gasto hídrico do processo; flotação coluna e uso de reagentes verdes, com menor toxicidade e maior seletividade; tratamento de DAM em reatores biológicos anaeróbicos, utilizando microrganismos redutores de sulfato para precipitação de metais; e reuso da água do processo, promovendo uma maior economia hídrica (Zhou *et al.*, 2021; Hughes *et al.*, 2024). Essas tecnologias visam tornar o setor mais compatível com diretrizes de desenvolvimento sustentável e economia circular.

Recentemente, o Brasil instituiu um novo marco legal para nortear a reestruturação das regiões dependentes da cadeia do carvão, com a promulgação da Lei nº 14.299/2022 (Brasil, 2022), conhecida como Lei da Transição Energética Justa (TEJ). Essa legislação estabelece um período de transição de 30 anos (até 2040) para a substituição progressiva do carvão como matriz energética em regiões produtoras, como o Sul de Santa Catarina, incentivando o desenvolvimento de alternativas econômicas sustentáveis, tecnologias de baixo carbono e requalificação da força de trabalho local. Essa legislação inaugura um modelo de transição centrado na justiça social e climática, em conformidade com diversas metas dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), focado em garantir que comunidades dependentes da mineração não fiquem desassistidas, mas sim inseridas em novas cadeias produtivas sustentáveis (Brasil, 2022).

### 3.3.4 Economia circular e valorização de resíduos carboníferos

A transformação de resíduos carboníferos em produtos de valor agregado está diretamente alinhada aos princípios da economia circular, que buscam manter o valor dos materiais dentro dos ciclos produtivos pelo maior tempo possível, reduzindo a geração de resíduos e a extração de recursos naturais primários.

A economia circular, segundo a *Ellen MacArthur Foundation* (2021), é um modelo produtivo baseado na lógica da regeneração e do reaproveitamento de materiais, visando prolongar o ciclo de vida dos recursos e reduzir a geração de resíduos e a extração de matérias-primas virgens. Diferentemente da abordagem linear tradicional, pautada no extrair-produzir-descartar, a economia circular propõe uma transição sistêmica em que os

resíduos de uma atividade se tornam insumos para outra, criando fluxos fechados de materiais semelhantes aos processos naturais (Kirchherr *et al.*, 2023). Essa perspectiva, consolidada por autores como Elia *et al.* (2017) e Chertow (2000), está alinhada com os objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS), propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU, 2015) e oferece alternativas promissoras para cadeias produtivas intensivas em recursos e geradoras de impactos ambientais, como a mineração do carvão.

No contexto do setor carbonífero brasileiro, especialmente na região Sul de Santa Catarina, a valorização de frações residuais geradas nas etapas de beneficiamento do carvão surge como uma via estratégica para a transição a uma economia mais sustentável. Entre os resíduos gerados, destaca-se a fração fina rica em sílica e alumina, que, pelas suas características físico-químicas, pode ser empregada como precursor para a síntese de zeólitas (Fungaro e Borrelly, 2012; Faraco *et al.*, 2025). Além das zeólitas, outras tecnologias têm sido aplicadas à valorização das frações residuais de carvão, como a produção de geopolímeros e materiais cimentícios alternativos obtidos por ativação alcalina de cinzas e lamas ricas em aluminossilicatos; o desenvolvimento de materiais pozolânicos para substituição parcial do clínquer na produção de cimento, resultando na redução das emissões de CO<sub>2</sub>; e, ainda, na produção de agregados leves para a construção civil, por meio da sinterização controlada de misturas com aditivos expansores, gerando materiais com propriedades térmicas e mecânicas desejáveis (Faraco *et al.*, 2025). Esses processos estão plenamente integrados com o conceito de simbiose industrial, promovendo inovação tecnológica com base em princípios sustentáveis.

Para qualificar tecnicamente essa valorização de resíduos e apoiar a tomada de decisões sustentáveis, destaca-se a utilização da abordagem CPQvA: caracterização, potencialidades, quantidade e viabilidade e aplicabilidade (Raupp-Pereira, 2006). Essa abordagem permite avaliar os resíduos industriais sob múltiplas dimensões: (C) sua caracterização quando a periculosidade do resíduo; (P) as potencialidades físico-químicas relacionadas; (Qv) a quantidade disponível de forma contínua e a viabilidade técnica, econômica e ambiental; e, por fim, a aplicabilidade (A), onde são identificadas as possibilidades práticas de inserção em novos processos, considerando as demandas de mercado e a infraestrutura industrial existente. A importância de validar a transição econômica no setor mineral, por sistemáticas e abordagens anteriormente verificadas, é uma boa estratégia para identificar os meios mais adequados à reinserção em cadeias produtivas de forma eficaz e ambientalmente segura (Oliveira, 2017), além de contribuir para a TEJ.



A partir da sistemática CPQvA, diversos estudos têm demonstrado o potencial dos resíduos carboníferos em diferentes áreas de aplicações. Acordi *et al.* (2023) propuseram a incorporação de frações granulométricas desses rejeitos em materiais cimentícios, associadas ao carbonato de bário, como abordagem inédita para redução dos sulfatos solúveis nas matrizes. Simão *et al.* (2023) destacaram a potencialidade do resíduo de mineração de carvão para a produção de geopolímeros, evidenciando o ganho de resistência mecânica com a ativação térmica e cura adequada. No plano agrícola, Olivo *et al.* (2023) desenvolveram tecnossolos a partir da combinação desses resíduos com materiais agroindustriais e celulósicos, confirmando sua viabilidade e segurança agrônoma. Em trabalho subsequente, Olivo *et al.* (2024) propuseram critérios técnicos e normativos para selecionar resíduos destinados à produção de fertilizantes organominerais, identificando amostras compatíveis com a legislação brasileira. Zocche *et al.* (2023) verificaram que a aplicação conjunta de resíduos carboníferos, agrícolas e gesso sintético promoveu aumentos expressivos na matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e teores de K, P e Ca em áreas degradadas, reforçando a utilidade do CPQvA na triagem e valorização de resíduos.

A reestruturação da cadeia do carvão mineral no Brasil, especialmente na região Sul de Santa Catarina, impõe desafios e oportunidades. O aproveitamento de rejeitos para a produção de materiais avançados, como as zeólitas, representa uma via promissora de reconversão industrial sustentável. Aliada à legislação vigente e às práticas da economia circular, essa abordagem oferece caminhos tecnicamente viáveis e ambientalmente responsáveis para o futuro das regiões carboníferas brasileiras.

### **3.4 Análise de ciclo de vida**

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é uma metodologia científica que visa quantificar e avaliar os impactos ambientais potenciais de um produto, processo ou sistema ao longo de todo o seu ciclo de vida, desde a extração das matérias-primas até seu descarte final (Guinée, 2002). Trata-se de uma ferramenta baseada nas normas ISO 14040 e 14044 (ISO, 2006a; ISO, 2006b), utilizada para embasar decisões mais sustentáveis, permitindo identificar os estágios do ciclo com maior contribuição ambiental e apontar oportunidades de melhorias.

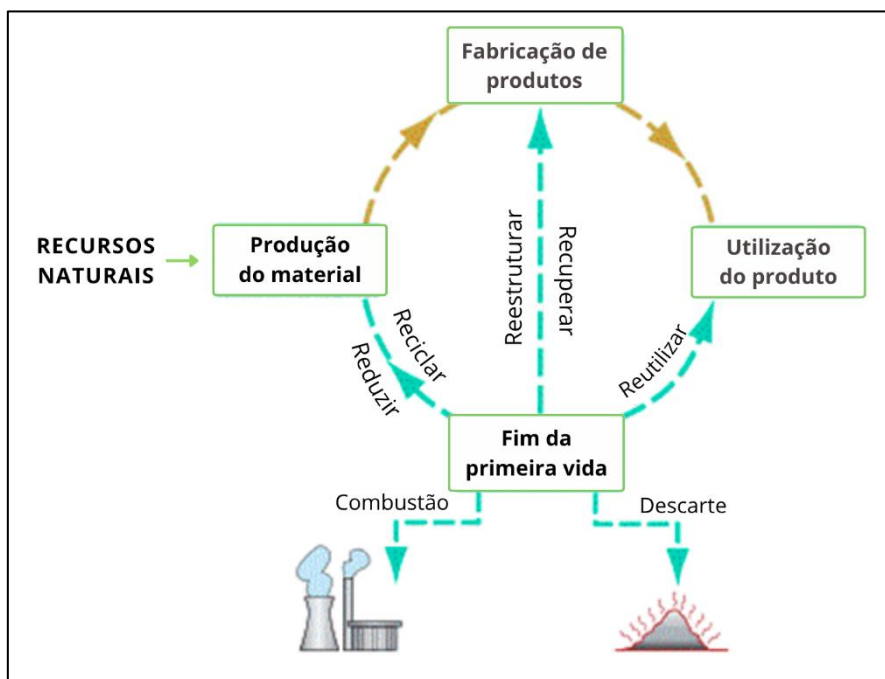
A estrutura básica da ACV inclui quatro fases principais: (i) definição de objetivo e escopo, que determina a finalidade da análise e os limites do sistema avaliado; (ii)

inventário do ciclo de vida, onde são coletados dados sobre entradas (energia, materiais) e saídas (emissões, resíduos) do sistema; (iii) avaliação de impacto, que transforma os dados do inventário em categorias de impacto como mudança climática, toxicidade humana e uso de recursos; e (iv) interpretação dos resultados, onde são avaliadas as incertezas, limitações e recomendações (Finnveden *et al.*, 2009; Hauschild *et al.*, 2018).

A ACV tem sido amplamente aplicada em estudos ambientais comparativos, por exemplo, para avaliar a substituição de matérias-primas convencionais por resíduos industriais ou para comparar fertilizantes convencionais e alternativos quanto à emissão de CO<sub>2</sub> equivalente (kg CO<sub>2</sub>-eq) e ao consumo energético total (MJ/kg). Esses estudos demonstram que o uso de resíduos como matéria-prima pode reduzir significativamente a pegada ecológica e contribuir para cadeias produtivas mais sustentáveis (Guinée *et al.*, 2002).

Ferramentas computacionais têm facilitado a aplicação da ACV por meio da automação do inventário e da modelagem de impactos ambientais. Entre os *softwares* amplamente utilizados está o *Granta Selector*, desenvolvido pela Granta Design, que inclui o módulo *Eco Audit Tool*, voltado para análise simplificada de ciclo de vida de materiais e produtos. Essa ferramenta permite estimar o impacto ambiental de um item ao longo de cinco etapas principais: extração de matéria-prima, fabricação, transporte, uso e descarte. Para isso, utiliza bancos de dados como o *EcoInvent* e oferece indicadores como consumo de energia primária, emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa, permitindo comparações entre diferentes materiais ou rotas produtivas. A Figura 2 ilustra o ciclo de vida dos materiais ilustrando as diferentes opções que existem no seu fim de vida (Ashby, 2009; Granta Design, 2016).

Figura 2. Ilustração de diferentes opções para o fim da vida útil: aterro sanitário, incineração, reciclagem, recuperação ou reestruturação e reutilização.



Fonte: Adaptado de Ashby (2009).

A economia circular propõe um modelo produtivo que prioriza a valorização de resíduos, como os oriundos do beneficiamento do carvão mineral, transformando-os em insumos para novos ciclos produtivos (Faraco *et al.*, 2025). No entanto, para que essas estratégias sejam efetivamente sustentáveis, é fundamental avaliar os seus impactos ambientais ao longo de todo o ciclo de vida dos produtos desenvolvidos. A ACV surge como uma ferramenta essencial nesse processo, pois permite quantificar e comparar os impactos ambientais associados a diferentes alternativas de materiais, desde a extração da matéria-prima até seu descarte final (Ashby, 2009). A aplicação da ACV em fertilizantes de liberação lenta produzidos a partir de frações residuais do carvão, por exemplo, contribui para verificar a viabilidade ambiental dessas soluções frente aos fertilizantes convencionais, fornecendo embasamento técnico para decisões mais sustentáveis no contexto agrícola e industrial.

Nesse contexto, este trabalho propõe a valorização de frações residuais provenientes de diferentes etapas do beneficiamento de carvão mineral do Extremo Sul de Santa Catarina como fontes alternativas de silício e alumínio para a síntese de zeólitas. Com base na sistemática CPQvA, a proposta visa transformar esses passivos ambientais em materiais funcionalizados de alto valor agregado. A aplicação das zeólitas sintetizadas

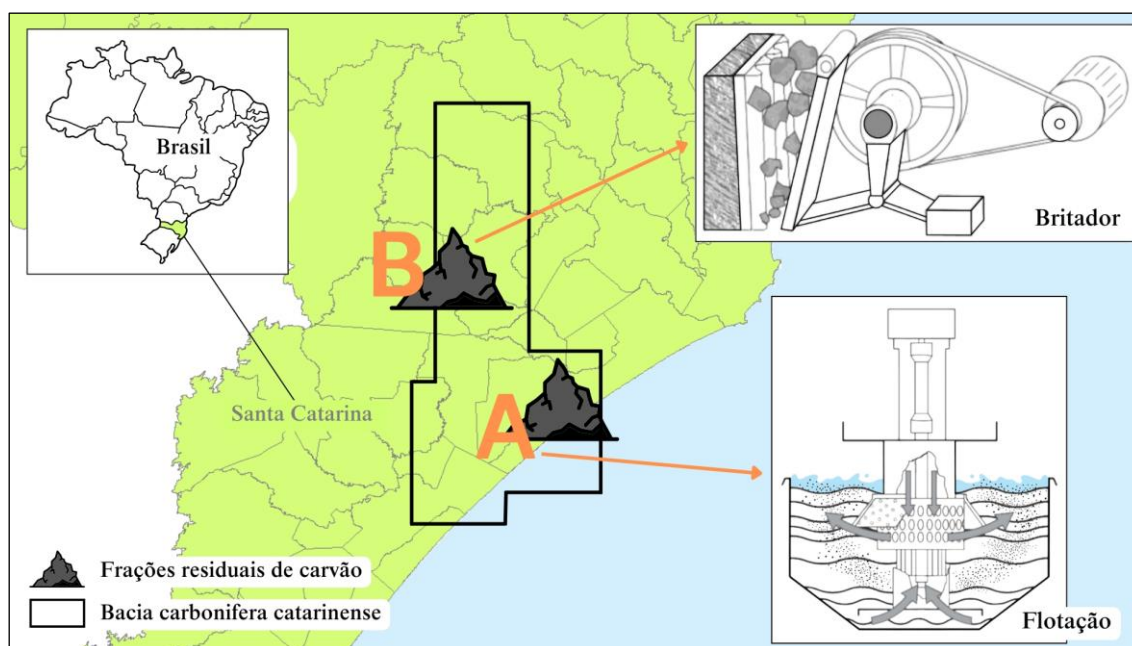
como agentes de liberação lenta de nutrientes em fertilizantes busca não apenas aprimorar a eficiência agronômica, mas também promover soluções alinhadas à economia circular e à sustentabilidade dos sistemas produtivos agrícolas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Partindo-se da caracterização das 24 frações de carvão residual de diferentes empresas de processamento e mineração na Bacia Carbonífera Catarinense (BCC) realizada por Faraco *et al.* (2025) e Monsani (2022), a qual demonstrou que as frações BB:Fl( $\alpha$ ) e BB:Br( $\Delta$ ) possuem potencial físico-químico para a síntese de zeólitas, designou-se estas frações por FRC-A e FRC-B, considerando a diferença de geolocalização e do processo de beneficiamento utilizado, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Mapa de localização das empresas de mineração do estudo pertencentes à Bacia Carbonífera Catarinense, ilustrando as frações residuais A e B, correspondentes à FRC-A e FRC-B, respectivamente.



Fonte: Autora (2025)

As duas frações minerais residuais foram coletadas a partir da etapa de beneficiamento do ROM e têm origem em empresas que fornecem o carvão (fração energética) para a geração de energia na Usina Termoeletrica Jorge Lacerda, Município de Capivari de Baixo, Sul de Santa Catarina. As características do material rejeitado do ROM resultam, por diferença, das especificações técnicas definidas pela Usina Termoeletrica para a fração energética, que admite de 42-46% de cinzas e exige poder

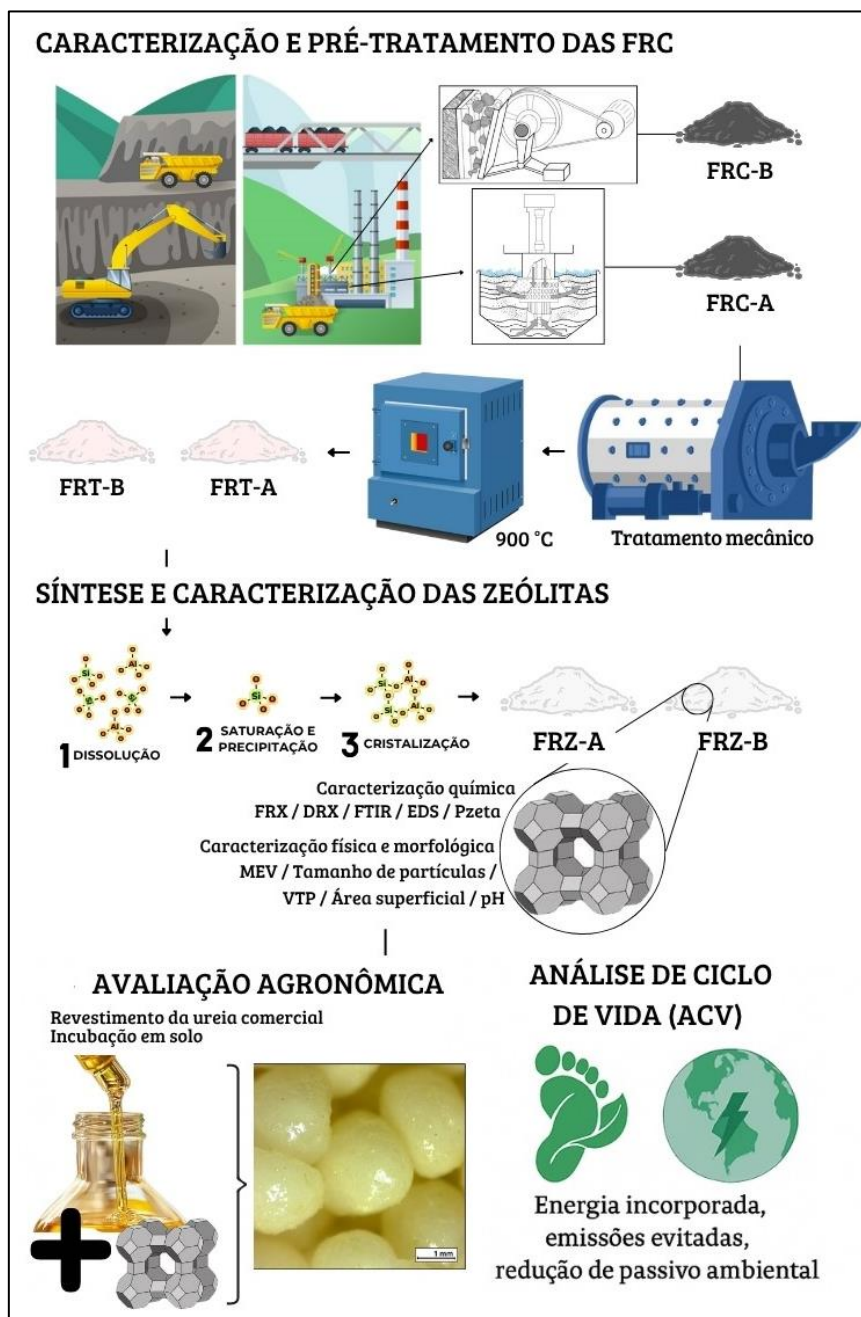
calorífico superior a  $4500 \text{ Kcal Kg}^{-1}$  (ENGIE, 2013). A coleta dos resíduos (frações) se deu conforme a Norma Brasileira de Referência NBR 10007/2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT (ABNT, 2004a).

Os reagentes usados no processo de síntese de zeólita incluíram hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ; 97% de pureza), aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ; 60% de pureza) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 99% de pureza), todos fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea (Brasil).

## **4.2 Métodos**

A Figura 4 apresenta um fluxograma com as etapas desenvolvidas no procedimento experimental do presente trabalho, bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas. As frações residuais brutas (FRC-A e FRC-B) passam por etapas de pré-tratamento, incluindo moagem mecânica e tratamento térmico, resultando nas amostras FRT-A e FRT-B. Em seguida, ocorre a síntese das zeólitas por meio de ativação alcalina, originando as zeólitas FRZ-A e FRZ-B.

Figura 4. Fluxograma esquemático do processo de pré-tratamento das frações residuais, síntese e caracterização das zeólitas obtidas e aplicação em estudos de adsorção de  $\text{NH}_4^+$ .



Fonte: Autora (2025).

#### 4.2.1 Caracterização das FRC e FRT

A qualificação dos resíduos para avaliação de perspectivas de valorização como subprodutos (matéria-prima de fonte mineral secundária) para a utilização como componente de zeólita foi realizada a partir da sistemática CPQvA proposta por Raupp-Pereira (2006). Assim, as frações residuais foram classificadas (C) conforme sua periculosidade (ABNT, 2004b); o potencial de uso (P) teve por base a caracterização

físico-química das amostras; os dados relativos às quantidades/viabilidade ambiental (Qv) foram interpretados a partir da utilização do *software Granta Selector* (2024) com a ferramenta *EcoAudit*; e a aplicabilidade (A) analisada a partir da integração entre as potenciais características e a aplicação agronômica das zeólitas.

Para confirmar as potencialidades das novas amostras - frações residuais de carvão, foram realizadas caracterizações químicas por Fluorescência de Raios X (FRX) e Perda ao Fogo (% PF) para as FRCs, e, espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS) para as FRTs, mineralógica, por Difração de Raios X (DRX), térmica por análise termogravimétrica (TG) e física, a partir da distribuição do tamanho de partículas (DTP).

Para a análise química por FRX, a amostra foi desagregada em almofariz e pistilo de porcelana até se tornar passante em peneira de 250 mesh (63  $\mu\text{m}$ ). Separou-se 2 g de material e realizou-se o ensaio de perda ao fogo (PF) até 950 °C em duplicata, seguindo a norma ASTM D7348 (2007). Após a realização da PF, as cinzas foram prensadas manualmente em forma de pastilha, para a realização da análise química. Foi utilizado o equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX), modelo EDX 7000 (Shimadzu, Japão), seguindo o método semiquantitativo de óxidos para amostras sólidas em pó. Para aquisição e processamento dos dados espectrais e dos mapas de distribuição elementar foram realizados os ensaios de espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDS, Bruker, Alemanha) que foi conduzido no *software Bruker ESPRIT*.

A caracterização mineralógica foi feita a partir da Difração de Raios X (DRX), sendo os materiais preparados até tornarem-se passantes em peneira de 325 mesh (44  $\mu\text{m}$ ). Uma amostra de aproximadamente 1 g foi prensada na forma de pastilha e submetida ao ensaio, difratômetro modelo D8 Advance Da Vinci (Bruker, Alemanha). Utilizou-se radiação incidente de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), voltagem do tubo de 40 kV e corrente de 30 mA, leitura entre 10° e 80° (2 $\theta$ ) e velocidade 0,02°/s. A identificação das fases cristalinas presentes foi feita por meio do *software DIFRAC.EVA*. A quantificação de fases, ajustado pelo refinamento Rietveld, foi realizada pelo *software TOPAS*. A quantificação do conteúdo amorfo nas frações de FRT foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), utilizando a metodologia de adição de padrão interno. Para isso, foram adicionadas quantidades conhecidas de óxido de zinco (ZnO) às amostras, conforme o procedimento descrito por Walenta e Füllmann (2004). A proporção mássica adotada entre ZnO e FRT foi de 1:1. Os difratogramas obtidos foram refinados no *software TOPAS*, com o objetivo



de determinar os teores de  $\text{SiO}_2$  reativo presentes nas amostras após o tratamento térmico, possibilitando o ajuste preciso das quantidades de reagentes a serem utilizados na etapa de síntese. As análises de EDS, DRX e refinamento Rietveld foram realizadas com os equipamentos disponíveis no IPVC/ESTG - Portugal.

Tendo como unidade amostral as 24 FRCs coletadas por Faraco et al. (2025) as frações selecionadas para o prosseguimento do estudo possuíram o maior percentual de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e menor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (menos impureza); maiores teores de argilominerais e fase caulinitica; pH próximo ao neutro ou básico; e maior área superficial específica. Essas características combinadas tornaram as frações residuais FRC-A e FRC-B, correspondentes a BB:Fl( $\alpha$ ) e BB:Br( $\Delta$ ) (Faraco et al., 2025), respectivamente, as frações potenciais para aplicação como materiais zeolíticos. A partir da seleção das FRCs, prosseguiu-se para a etapa de processamento mecânico e térmico.

As FRCs (FRC-A e FRC-B) passaram por um pré-tratamento mecânico e térmico, que envolveu moagem em um moinho de bolas para atingir um diâmetro máximo de partícula de 63  $\mu\text{m}$ , seguido de calcinação a 900 °C por 2 horas em um forno mufla de laboratório (Loiola *et al.*, 2012). A temperatura de calcinação foi definida a partir da análise do comportamento térmico da fração residual de carvão, a partir da análise termogravimétrica (TG). O equipamento utilizado foi o STA 449 F3 (NETZSCH, Alemanha), disponível no laboratório de análises térmicas do IPVC/ESTG. Os experimentos foram realizados de 30 a 1100 °C e com aproximadamente 70 mg de material para todas as amostras coletadas, sendo na primeira etapa do ensaio com taxa de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) e 80 ml/min de fluxo. Posteriormente, a mesma amostra foi pesada e reconduzida para análise térmica em atmosfera oxidante (oxigênio) em cadinho de alumina. O ensaio em atmosfera inerte determinou as perdas mássicas por desidroxilação e em atmosfera oxidante determinou as perdas por combustão. Após o tratamento térmico a 900 °C as amostras FRC-A e FRC-B foram designadas com frações residuais tratadas, FRT-A e FRT-B, respectivamente.

A caracterização física das amostras FRT-A e FRT-B incluiu análise visual e avaliação de cor após tratamento térmico a 900 °C. A coloração foi quantificada por meio do sistema CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), utilizando o espectrofotômetro portátil CM-600d (Konica Minolta, Japão) com 12 pontos de amostragem de cada amostra. Essa abordagem permitiu comparar o impacto da composição química, especialmente do teor de ferro, na aparência final dos materiais calcinados, auxiliando na inferência sobre pureza e adequação para diferentes aplicações.

#### 4.2.2 Síntese e caracterização das zeólitas (FRZs)

Após o pré-tratamento e a quantificação do conteúdo amorfo, as FRZs foram sintetizadas a partir do método de ativação alcalina. A síntese por ativação alcalina é classificada como o método de síntese mais clássico devido ao seu processo simples e à baixa exigência de equipamentos e, ainda, enfoca a influência de fatores como o tipo de resíduo sólido, teor de álcalis, tempo hidrotérmico e temperatura hidrotérmica sobre o tipo e cristalinidade do produto (Cao *et al.*, 2023).

Nesse processo, 100 g de FRT foram combinados com 80 g de NaAlO<sub>2</sub>, 2,50 g de NaOH e 40 g de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> em 3 L de água destilada. As proporções molares dos reagentes foram ajustadas para obter uma composição de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx$  2, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O  $\approx$  80 e Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>  $\approx$  1,1, o que favorece a formação de zeólita do tipo 4A (Melo e Riella, 2010). A mistura foi agitada a 200 rpm e mantida a 80 °C por 24 h, seguida de um período de repouso de 12 h. A suspensão resultante foi filtrada a vácuo usando papel de filtração lenta com tamanho de poro de 2  $\mu$ m e lavada repetidamente com água destilada até que o pH atingisse 9,0. O material filtrado foi seco em estufa a 80 °C, durante 24 h. Esse procedimento de síntese foi realizado separadamente para FRT-A e FRT-B e as zeólitas resultantes foram designadas como FRZ-A e FRZ-B, respectivamente.

As zeólitas obtidas foram caracterizadas por meio de técnicas químicas, mineralógicas, físicas e morfológicas. A caracterização química foi realizada por EDS. A caracterização mineralógica foi conduzida por DRX, com quantificação de fases por refinamento de Rietveld, processado no *software* TOPAS. A caracterização térmica foi realizada pela análise termogravimétrica (TG). As propriedades físicas foram avaliadas a partir da área superficial específica, volume total de poros, distribuição de tamanho de poros (DTP) e determinação do potencial zeta. E, a análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises físicas relativas à Área Superficial e Distribuição de Volume Total de Poros foram realizadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando o adsorptômetro automático (Quantachrome 1C), a partir da determinação da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K. O Potencial Zeta foi medido a 20°C, utilizando um Zetasizer Nano (Malvern, Reino Unido) com 100 mg de amostra dispersos em 100 mL de solução aquosa, em diferentes valores de pH (3, 5, 7, 9, 10 e 11).

A caracterização microestrutural e composicional das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, SU1510, Hitachi, Japão). As imagens foram realizadas sob uma voltagem de aceleração de 15 kV, com distância de 15,0 mm, utilizando modo de varredura. As amostras foram recobertas por carbono no equipamento (Q156R-ES, Quorum) para uma melhor formação de imagem.

As caracterizações comuns às realizadas para as FRCs ou FRTs foram conduzidas seguindo o mesmo procedimento experimental.

#### 4.2.3 Potencial de adsorção e aplicação agronômica

A aplicabilidade, como o último critério sistêmico do CPQvA estabelece o propósito da valorização, consiste na avaliação de possíveis alternativas de aplicação, de acordo com os resultados dos critérios anteriores, fundamentação teórica e de experiências estabelecidas no desenvolvimento de outros trabalhos de pesquisa. O desempenho do produto deve ser avaliado por meio da comparação com produtos comerciais, a fim de verificar se o produto candidato à aplicação atende às exigências, normas e requisitos do mercado consumidor (Oliveira, 2017). Toda a etapa experimental referente à aplicação agronômica foi conduzida nos laboratórios da EMBRAPA Instrumentação (São Carlos, SP), utilizando a infraestrutura e equipamentos disponíveis da instituição.

O recobrimento da ureia foi realizado com poliuretana (PU) sintetizada a partir de óleo de mamona e 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), conforme metodologia descrita por Bortoletto-Santos et al. (2020a). A zeólita (FRZ-A) foi dispersa no polímero na proporção de 5% (m/m em base fertilizante), formando uma suspensão homogênea. O processo de recobrimento ocorreu em prato rotativo metálico, com rotação de 30 rpm, proteção lateral de 25 cm e capacidade de 1 kg, com deposição sequencial de camadas do revestimento e fluxo de ar aquecido (50–60 °C), até alcançar teor final de recobrimento entre 4 e 6% (m/m). O controle da homogeneidade da deposição foi realizado por inspeção morfológica em estereomicroscópio binocular (ION, modelo ECZ-BLACK-BI-180-L-BI, São Paulo, Brasil).

Os ensaios de volatilização foram conduzidos em Latossolo coletado na camada superficial de 30–40 cm, de uma área com atividade agrícola no município de São Carlos – SP. As amostras de solo (com granulometria menor que 2 mm) apresentam as seguintes características: 433 g kg<sup>-1</sup> (areia), 35 g kg<sup>-1</sup> (silte) e 532 g kg<sup>-1</sup> (argila), segundo análise

de textura do solo, determinada pelo método de pipeta; equivalência de umidade 200 g kg<sup>-1</sup> (EMBRAPA, 1997); pH (H<sub>2</sub>O) 5,18, mensurado com um eletrodo de vidro; carbono orgânico 7,56 g kg<sup>-1</sup>, determinado pelo método Walkley-Black (Nelson e Sommers, 1996); CTC 4,23 cmolc kg<sup>-1</sup> e atividade de urease 7,12 mg-N kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (Tabatabai e Bremner, 1972).

Os grânulos de ureia, revestidos e não revestidos, foram incubados em porções de 10 g de solo na proporção de solo:N (1000:1 g g<sup>-1</sup>) em frascos de 125 mL de polietileno. Os grânulos foram aplicados na superfície do solo e a umidade do solo foi ajustada para 80% da capacidade de retenção hídrica. Os tratamentos investigados foram: ureia convencional, ureia recoberta com PU (4 e 6%) e ureia recoberta com PU (4 e 6%) associada à FRZ-A (5%), aplicados em dose equivalente a aproximadamente 1 g de N por kg de solo. A volatilização de NH<sub>3</sub> foi quantificada por coletores de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4%) acoplados aos frascos, substituídos periodicamente e titulados com HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> nos tempos de 0, 3, 7 e 14 dias. Após cada período de incubação, amostras de solo foram extraídas com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> para determinação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, enquanto o teor residual de N-ureia nos grânulos foi quantificado por análise elementar, permitindo o balanço das formas de nitrogênio e a avaliação da eficiência dos sistemas recobertos.

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, com cinco repetições. A ureia comercial (sem revestimento e contendo 46% de nitrogênio) e a ureia revestida com PU foram utilizadas como tratamentos de referência para comparação com a formulação contendo PU associado à FRZ-A.

#### 4.2.4 Viabilidade ambiental

A avaliação da viabilidade ambiental foi conduzida por meio do *software Granta Selector* (2024), utilizando a ferramenta integrada *Eco Audit*, que permite estimar os impactos ambientais associados ao ciclo de vida de materiais e produtos. A abordagem metodológica foi baseada nos princípios da ACV (ISO, 2006a; ISO, 2006b).

A ferramenta *Eco Audit* foi utilizada para quantificar a energia incorporada (MJ/kg) e a pegada de carbono (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) dos materiais considerados no estudo, abrangendo todas as etapas do ciclo de vida: extração da matéria-prima, processamento, transporte, uso e descarte. O *software* permite uma visualização detalhada da contribuição de cada etapa para o impacto ambiental total, possibilitando a identificação de pontos críticos no sistema produtivo.

Para a modelagem, foram considerados os materiais principais: fertilizante comercial ureia 46-00-00 (YARA, UE) e os materiais zeolíticos sintetizados (FRZ-A e FRZ-B) obtidos a partir de frações residuais da mineração de carvão. Os dados necessários para alimentar o *software*, incluindo insumos energéticos, rotas de transporte e processos de síntese, foram obtidos junto aos fornecedores, complementados por informações técnicas de literatura e bases de dados do *software* (*EcoInvent*).

A comparação entre os materiais foi realizada com base na aplicação agrícola de 1 tonelada de produto aplicado ao solo, considerando as perdas reais em campo estimadas em 25% para zeólitas e 40% para ureia, segundo dados da IFA (2023). A alocação parcial dos impactos ambientais da extração e beneficiamento dos rejeitos de carvão às zeólitas também foi incorporada, seguindo as diretrizes de alocação propostas no *ILCD Handbook* (2010), que orienta a atribuição proporcional de impactos a coprodutos ou resíduos valorizados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está estruturado, de forma sequencial, de acordo com as etapas experimentais desenvolvidas e com o caminho revelado pelas potencialidades para a valorização/aplicação das frações residuais caracterizadas.

### 5.1 Caracterização e pré-tratamento das frações residuais

A composição química, as fases mineralógicas e o comportamento térmico das frações residuais são fundamentais para entender a sua adequação à síntese de zeólitas. A caracterização das amostras brutas (FRC-A e FRC-B) e das amostras tratadas termicamente (FRT-A e FRT-B) permitiram uma avaliação da sua possível reatividade e de como as suas diferenças influenciam as propriedades das zeólitas sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B).

#### 5.1.1 Caracterização química

Os resultados de FRX (Tabela 3) mostraram que tanto a FRC-A quanto a FRC-B são compostas principalmente de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), confirmando o seu potencial como precursores de aluminossilicatos.

Tabela 3. Composição química das frações residuais de carvão bruto (FRC) e após tratamento térmico (FRT) determinada por análise de fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

| Amostras | Oxidos (% em massa) |                         |               |                         |              |                      |                |              |                       |        | PF<br>(%)* |
|----------|---------------------|-------------------------|---------------|-------------------------|--------------|----------------------|----------------|--------------|-----------------------|--------|------------|
|          | $\text{SiO}_2$      | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SO}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | Outros |            |
| FRC-A    | 41,2                | 20,2                    | 0,3           | 3,1                     | 1,0          | 2,0                  | 1,0            | 0,4          | -                     | -      | 30,8       |
| FRC-B    | 49,8                | 22,8                    | 0,1           | 2,9                     | -            | 2,5                  | 1,6            | -            | -                     | 0,2    | 20,1       |
| FRT-A    | 55,17               | 31,89                   | -             | 4,78                    | 2,51         | 3,60                 | 1,70           | -            | 0,34                  | -      | -          |
| FRT-B    | 57,42               | 31,61                   | -             | 6,37                    | 0,01         | 2,47                 | 1,93           | -            | 0,20                  | -      | -          |

PF: perda ao fogo a 1000 °C.

Fonte: Autora (2025).

A caracterização das 24 frações residuais de carvão coletadas por Faraco *et al.* (2025) evidenciaram, em todas as amostras, uma maior concentração de  $\text{SiO}_2$  em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A elevada presença de silício, em associação com elementos como alumínio, cálcio, potássio, magnésio, manganês e sódio, indica a natureza predominantemente argilosa desses resíduos (Acordi *et al.*, 2023). As frações FRC-A e FRC-B destacaram-se por apresentarem os maiores teores desses constituintes, sendo, por esse motivo, selecionadas como as mais adequadas para a aplicação proposta no presente estudo.

A análise química das FRCs e FRTs revelaram composições dominadas majoritariamente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que constituem as matrizes base das amostras e essenciais para formação de estruturas zeolíticas. As amostras FRC-A e FRC-B apresentaram inicialmente teores de  $\text{SiO}_2$  de 41,2% e 49,8%, e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20,2% e 22,8%, respectivamente. É possível identificar que, após o tratamento térmico a 900 °C esses teores aumentaram significativamente: FRT-A atingiu 55,17% de  $\text{SiO}_2$  e 31,89% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enquanto FRT-B apresentou 57,42% e 31,61%, respectivamente. Esse aumento se deve à remoção de material orgânico e voláteis, como confirmado pelas elevadas perdas ao fogo (PF) observadas nas amostras brutas (30,8% em FRC-A e 20,1% em FRC-B), parte que não foi considerada nas amostras tratadas.

O tratamento térmico é uma etapa fundamental para a eliminação de voláteis e ativação térmica da caulinita presente, convertendo-a em metacaulinita, uma forma amorfa e altamente reativa de aluminossilicatos (Gomes, 1988), cuja presença se considera fundamental para a formação de zeólitas tipo A. As frações residuais mesmo após o tratamento térmico não apresentam uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  definida, embora as amostras se aproximem de uma proporção mássica de 2:1, com razões molares de 1,38 para a FRT-A e 1,55 para a FRT-B. É importante destacar que os teores de Si e Al são parâmetros importantes a serem avaliados, uma vez que a razão Si/Al influencia diretamente o tipo de zeólita que pode ser sintetizado (Auerbach *et al.*, 2013). A literatura indica que a razão molar ideal para a formação da zeólita Na-A é próxima de 1,0, portanto, os valores observados sugerem a necessidade de adição de fontes complementares de alumina, para adequar as condições de síntese (Loiola *et al.*, 2012).

Além dos elementos majoritários, os microcomponentes presentes nas amostras, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$ , também sofreram variações importantes em termos absolutos e relativos. Analisando individualmente, nota-se que o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por exemplo, foi de 4,78% na FRT-A e 6,37% na FRT-B. Ao considerar o total de ferro da FRT-B como referência (100%), a FRT-A apresenta aproximadamente 25% a menos

de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Essa diferença não é observada em valores absolutos ou em pequena escala, mas quando relacionados a grandes produções do material final, podem agir de forma distinta e impactar o rendimento do processo produtivo (Prasetyoko *et al.*, 2020).

Outros elementos também mostraram quantidades distintas, o  $\text{CaO}$  apresenta um teor expressivo em FRT-A (2,51%) e foi praticamente inexistente em FRT-B (0,01%). Já o  $\text{K}_2\text{O}$  apresentou valores similares entre FRT-A (3,60%) e FRT-B (2,47%), enquanto o  $\text{TiO}_2$  se manteve em torno de 1,7-1,9% em ambas as amostras. O  $\text{Na}_2\text{O}$ , que pode impactar alterando o balanço final dos reagentes, mostrou uma presença residual sendo mais pronunciado em FRT-A (0,34%) do que em FRT-B (0,20%). Esses elementos, embora classificados como contaminantes em relação à formação da estrutura zeolítica ideal, podem atuar como dopantes, moduladores de poros ou, em alguns casos, interferentes na estabilidade térmica e química da zeólita final (Loiola *et al.*, 2012). Quando analisados em conjunto, os microcomponentes tendem a se equilibrar em termos de teor total de impurezas, sugerindo que ambas as amostras possuem níveis semelhantes de contaminação global. Mas, apesar de o somatório de contaminantes ser comparável, a influência de cada elemento individual sobre o processo de zeolitização é distinta, e as suas implicações devem ser consideradas separadamente.

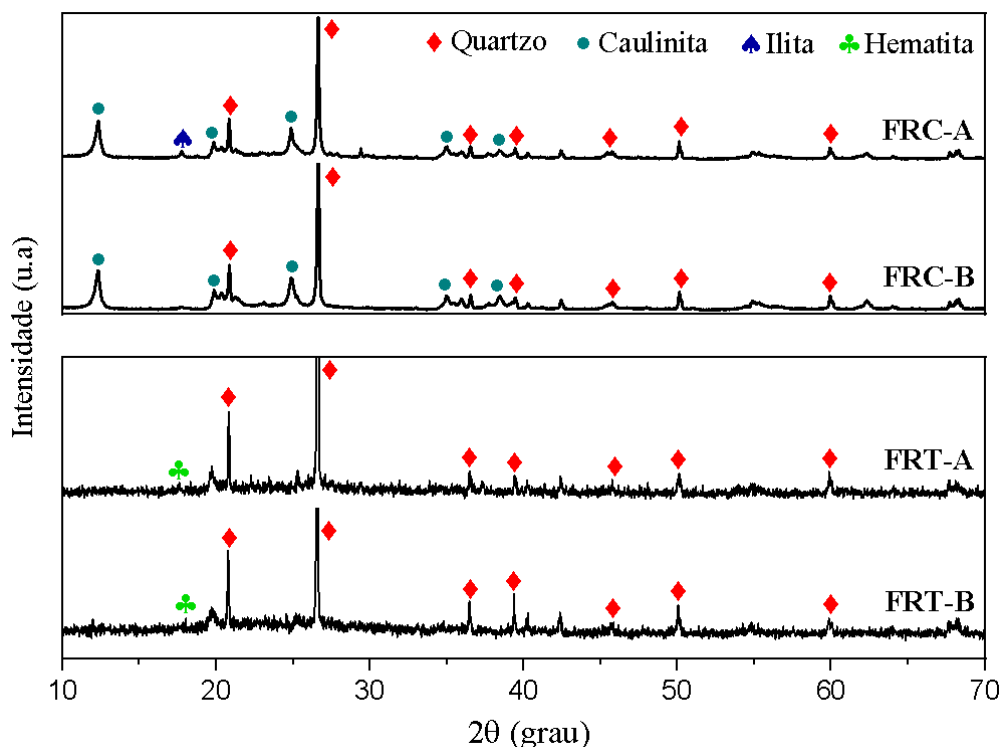
A caracterização química demonstra que ambas as amostras são aptas à síntese zeolítica. A partir desse ponto de vista inicial, a composição da FRC-B, com maior teor de sílica, menor perda ao fogo e distribuição mais equilibrada de contaminantes, tende a favorecer um processo de zeolitização mais eficiente, com formação de uma estrutura LTA de maior cristalinidade e com menos interferência de fases secundárias.

#### 5.1.2 Caracterização mineralógica – qualitativa e quantitativa

A caracterização mineralógica por DRX, apresentada na Figura 5, evidenciou transformações significativas entre as frações residuais de carvão (FRC-A e FRC-B) e seus respectivos produtos tratados termicamente (FRT-A e FRT-B). Nas amostras brutas (FRC), foram identificadas predominantemente as fases cristalinas de quartzo (JCPDS 01-089-8935), caulinita (JCPDS 00-001-0527) e ilita (JCPDS 00-005-0652). Os padrões das amostras de FRT apresentaram a fase quartzo (JCPDS 01-089-8935) e a fase hematita (JCPDS 00-005-0652).



Figura 5. Padrões de difração de raios X (DRX) de frações residuais de carvão bruto (FRC) e de frações residuais de carvão após o tratamento térmico a 900°C (FRT).



Fonte: Autora (2025).

O quartzo permaneceu como a principal fase cristalina nas amostras de FRTs, semelhante à observada nas FRCs, o que está em sintonia com o elevado teor de silício presente na análise química da Tabela 3. O padrão comum encontrado é correspondente à estrutura quartzo- $\alpha$  (trigonal), que é a forma termodinamicamente mais estável em temperaturas ambiente e moderadas (Zhao *et al.*, 2021). A sua presença após o tratamento térmico é atribuída à sua elevada estabilidade, baixa reatividade química e resistência à dissolução em meios alcalinos, mesmo após o tratamento térmico a 900 °C (Perry *et al.*, 1997), como é evidenciado pela preservação dos picos intensos e bem definidos no difratograma de DRX das FRTs, com pouca ou nenhuma variação de posição ou intensidade.

A estabilidade térmica do quartzo pode ser atribuída ao seu comportamento de transição de fase com o aumento da temperatura (Pagliari *et al.*, 2013). Segundo os autores, a fase quartzo- $\alpha$  sofre uma transição para quartzo- $\beta$  em aproximadamente 573 °C, processo que não envolve decomposição química, apenas uma reorganização da estrutura cristalina para uma configuração mais simétrica e estável em altas temperaturas. No entanto, essa transição é reversível e não implica em destruição da estrutura, o que permite

que o material retorne à forma  $\alpha$  após resfriamento sem alteração significativa em sua cristalinidade (Guzzo, 2008). Com o aumento contínuo da temperatura, o quartzo pode ainda se transformar em tridimita (cerca de 870 °C) e posteriormente em cristobalita (em torno de 1470 °C), fases que não foram identificadas nos difratogramas das FRTs, indicando que a temperatura de 900 °C utilizada no tratamento térmico foi suficiente para ativar os argilominerais presentes (como a caulinita), mas insuficiente para induzir alterações estruturais significativas no quartzo. A fusão do quartzo ocorre apenas a 1470 °C (Perry *et al.*, 1997), o que o torna quimicamente inerte frente às condições típicas de ativação alcalina utilizadas na síntese de zeólitas (Zhao *et al.*, 2021).

A caulinita apresentou picos bem definidos em ambas as amostras de FRC, sugerindo boa cristalinidade do aluminossilicato presente no resíduo. Já a ilita foi observada apenas em FRC-A, indicando uma composição argilosa mais complexa. Após o tratamento térmico a 900 °C, os difratogramas das FRTs mostraram a completa eliminação dos picos de caulinita, refletindo sua desidroxilação estrutural e a conversão em metacaulinita, uma fase amorfa não visível por DRX, mas essencial para a formação de zeólitas do tipo A (Simão *et al.*, 2021; Querol *et al.*, 2002). Esse comportamento está de acordo com a literatura, que indica que a caulinita se transforma em metacaulinita entre 450 e 650 °C, com a perda de água estrutural e colapso da estrutura lamelar (Davidovits, 2015; Cao *et al.*, 2023).

A presença vestigial da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi detetada nas amostras FRT-A e FRT-B após o tratamento térmico a 900 °C, conforme observado nos picos característicos no padrão de DRX (Figura 5), sendo mais pronunciada na FRT-B, o que é compatível com os resultados quantitativos de FRX. Essa formação está associada à oxidação de espécies ferrosas presentes nos resíduos de carvão, processo favorecido pela exposição prolongada ao ambiente oxidante em alta temperatura (Feng *et al.*, 2023). Essa fase possui elevada cristalinidade e estabilidade térmica, mantendo-se inalterada até temperaturas da ordem de 1560 °C (Perry *et al.*, 1997), razão pela qual permanece intacta mesmo após a exposição a temperatura.

A análise quantitativa das fases cristalinas das FRTs, realizada por meio do refinamento de Rietveld, revelou um predomínio significativo de fase amorfa, resultado esperado devido à transformação térmica da caulinita em metacaulinita, estrutura desordenada e altamente reativa. Os teores estimados de conteúdo amorfo foram de 59,16% para FRT-A e 64,66% para FRT-B, valores que demonstram a efetividade do tratamento térmico a 900 °C na geração de uma matriz potencialmente zeolitizável. As

fases cristalinas residuais, em acordo com o difratograma, foram o quartzo (37,40% em FRT-A e 30,66% em FRT-B) e a hematita (3,43% e 4,68%, respectivamente), sendo ausentes quaisquer traços remanescentes de caulinita ou ilita, confirmando a sua completa transformação térmica. Os resultados dessa quantificação estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Quantificação mineralógica obtida por refinamento Rietveld, a partir das análises de difração de raios x (DRX) das amostras de fração resisidual de carvão (FRC) e fração residual tratada (FRT).

| Amostras | Composição mineralógica |         |           |       |        |       |          |
|----------|-------------------------|---------|-----------|-------|--------|-------|----------|
|          | Amorfo                  | Quartzo | Caulinita | Ilita | Pirita | Sódio | Hematita |
| FRC-A    | -                       | 33,86   | 49,37     | 15,86 | -      | 0,6   | -        |
| FRC-B    | -                       | 24,15   | 57,27     | 18,19 | 0,40   | -     | -        |
| FRT-A    | 59,16                   | 37,40   | -         | -     | -      | -     | 3,43     |
| FRT-B    | 64,66                   | 30,66   | -         | -     | -      | -     | 4,68     |

Fonte: Autora (2025).

Os resultados de quantificação indicam que a matriz mineral das amostras FRT é composta por dois componentes principais: uma fração cristalina inerte, representada predominantemente pelo quartzo e pela hematita, e uma fração amorfa reativa, oriunda da desordem estrutural dos aluminossilicatos, especialmente da caulinita (Belardi et al., 1998).

A estrutura mais provável da fase amorfa formada é a metacaulinita, produto da desidroxilação estrutural da caulinita entre 450 °C e 650 °C (Jouenne, 1984). Esse processo provoca a ruptura das ligações Al–OH, resultando em uma estrutura parcialmente colapsada de aluminossilicatos com alta reatividade frente a soluções alcalinas (Davidovits, 2015; Cao *et al.*, 2023). A presença prévia de caulinita nas FRCs foi confirmada por DRX e a sua decomposição total após a calcinação é evidenciada pela ausência de picos nos difratogramas das FRTs, validando a conversão bem-sucedida em metacaulinita. Essa fase, embora não detectável por DRX devido à sua natureza amorfa, pode ser inferida por meio da combinação dos dados mineralógicos e químicos e quantificada pelo refinamento Rietveld, após intergração da área do halo que surge por volta dos ~15° até ~30° (2θ).

O quartzo permaneceu em sua estrutura original, mantendo-se em torno de 30 a 37% nas amostras tratadas. O  $\text{SiO}_2$  presente na forma cristalina não participa da reação alcalina durante a síntese, esse dado é fundamental para o ajuste da proporção molar dos reagentes, pois a consideração do teor total de  $\text{SiO}_2$  levaria a uma superestimação da quantidade de silício efetivamente disponível para reagir (Querol *et al.*, 2002). Dessa forma, os teores dos reagentes adicionados, especialmente o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e o  $\text{NaAlO}_2$ , foram calculados a partir da fração de sílica amorfa e reativa identificada nas FRTs, de modo a alcançar com maior precisão a razão molar desejada para a formação de zeólita tipo A, conforme destacam Loiola *et al.* (2012). Essa abordagem garante uma condição de supersaturação da solução, favorecendo a nucleação e o crescimento das fases zeolíticas desejadas, ao mesmo tempo em que evitou excesso de silício disponível que poderia prejudicar a pureza ou a cristalinidade do produto final (Querol *et al.*, 2002).

Além da metacaulinita, a fase amorfa pode conter óxidos metálicos mal cristalizados em menor quantidade, fases intermediárias de decomposição da ilita, sílica vítrea e alumina desordenada, bem como traços de impurezas dispersas, como Fe, Ti, Na e Ca. Essa interpretação é sustentada pelos resultados de FRX e EDS, que mostram que, embora a matéria orgânica tenha sido eliminada com o aquecimento (redução da perda ao fogo), os teores totais de elementos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  aumentaram proporcionalmente devido à concentração da matriz mineral. No entanto, nem todos esses óxidos foram detectados em forma cristalina nos padrões de DRX, indicando que parte deles está dispersa no conteúdo amorfo.

A análise conjunta dos dados de DRX e quantificação de fases pelo método de Rietveld permitiu distinguir os teores das frações cristalinas e amorfas desses elementos, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Quantificação química elementar dos microcomponentes (Fe, Ti, K, Ca, Na) das amostras FRT-A e FRT-B, obtidos por EDS e estimativas para a fase amorfa baseadas na quantificação mineralógica via Rietveld.

| Amostras | Conteúdo elementar        | Fe                                     | Ti   | K    | Ca   | Na   | O     |
|----------|---------------------------|----------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| FRT-A    | Total (% - EDS)           | 3,35                                   | 1,02 | 2,44 | 1,47 | 0,21 | 47,93 |
|          | Cristalino (% - Rietveld) | 3,43 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | -    | -    | -    | -    | -     |
|          | Amorfo (% estimado)       | 0,95                                   | 1,02 | 2,44 | 1,47 | 0,21 | -     |
| FRT-B    | Total (% - EDS)           | 4,45                                   | 1,16 | 2,05 | 0,01 | 0,14 | 39,96 |
|          | Cristalino (% - Rietveld) | 4,68 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | -    | -    | -    | -    | -     |
|          | Amorfo (% estimado)       | 1,18                                   | 1,16 | 2,05 | 0,01 | 0,14 | -     |

Fonte: Autora (2025).

O Fe aparece parcialmente na forma cristalina como hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo estimado que 2,40% do conteúdo de FRT-A e 3,27% de FRT-B estão associados à fase hematita. No entanto, ao comparar esses valores com os teores totais de ferro obtidos por EDS (3,35% e 4,45%, respectivamente), estima-se que aproximadamente 0,95% de Fe em FRT-A e 1,18% em FRT-B estão presentes na forma amorfa. Essa fração amorfa é quimicamente relevante, pois o ferro disperso pode ser parcialmente solubilizado durante a ativação alcalina, substituindo o alumínio nos sítios tetraédricos, o que afeta diretamente as propriedades estruturais sendo incorporado na estrutura zeolítica ou adsorvido na superfície do produto. Portanto a FRT-B sugere uma maior retenção ou incorporação de Fe durante a cristalização, de acordo com Cundy e Cox (2003).

Os demais microcomponentes, Ti, K, Ca e Na, não foram identificados em nenhuma fase cristalina na análise de DRX, indicando que estão integralmente presentes na fração amorfa. O Ti, presente em concentrações próximas de 1% em ambas as amostras, pode influenciar características visuais e funcionais da zeólita, incluindo acidez de Lewis e propriedades fotocatalíticas, especialmente se disperso como Ti<sup>4+</sup> em ambientes amorfo (Zicovich-Wilson e Dovesi, 1998), podendo estar associado positivamente na abertura e aumento da porosidade das amostras. O potássio (K) em concentrações superiores a 2% nas duas amostras, atua como cátion balanceador de carga

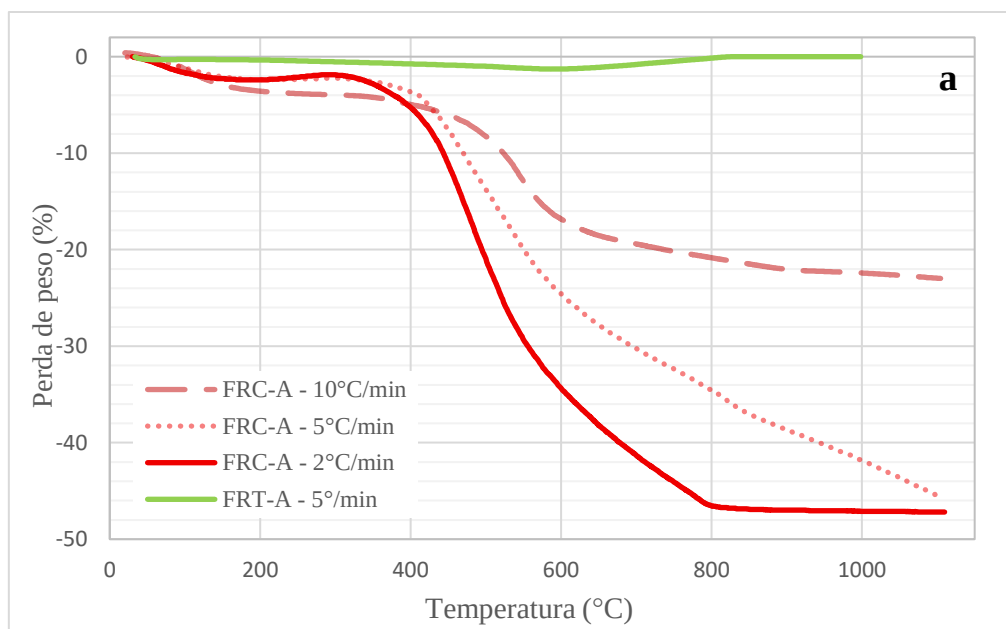
e pode competir com o  $\text{Na}^+$  no ambiente alcalino, afetando a formação e estabilidade da zeólita tipo A (Cao *et al.*, 2023).

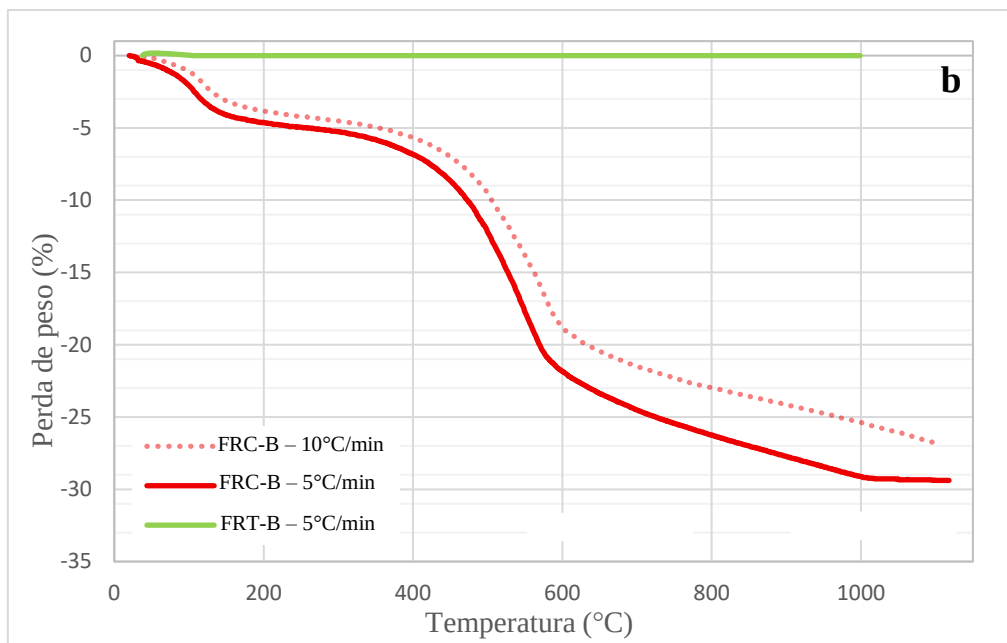
O Ca, presente em maior proporção em FRT-A (1,47%) e praticamente ausente em FRT-B (0,01%), pode originar fases amorfas de silicato de cálcio ou interferir na nucleação de zeólitas, devido à sua tendência de formar estruturas menos solúveis em meio fortemente alcalino. O Na, embora em baixos teores absolutos (0,21% e 0,14%), é o principal organizador estrutural da zeólita tipo A e não causa prejuízos na síntese (Cao *et al.*, 2023), porém, precisa ser levado em consideração no balanceamento dos reagentes alcalinos, para a obtenção da razão molar final de Si/Al desejada.

### 5.1.3 Caracterização térmica

A análise TG foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição das FRC e FRT. As curvas obtidas (Figura 6) permitiram identificar as principais etapas de perda de massa associadas à liberação de água, transformação de argilominerais e decomposição de compostos voláteis e minerais.

Figura 6. Curvas termogravimétricas (TG) da fração residual de carvão bruto e tratada termicamente da amostra A (a) (FRC-A e FRT-A) e da fração residual de carvão bruto e tratada termicamente da amostra B (b) (FRC-B e FRT-B).





Fonte: Autora (2025).

As curvas termogravimétricas das amostras FRC-A e FRC-B indicam múltiplas etapas de perda de massa relacionadas às transformações térmicas dos componentes minerais e orgânicos presentes. A primeira etapa, abaixo de 300 °C, está associada à liberação de água livre e adsorvida nas superfícies dos minerais. Entre 400 °C e 600 °C observa-se uma perda de massa mais acentuada, atribuída à desidroxilação dos argilominerais, caulinita e ilita, presentes nas amostras e identificados previamente por DRX, processo que leva à formação de metacaulinita (Jouenne, 1984).

Para perceber a evolução da queima das frações residuais de carvão, realizaram-se curvas termogravimétricas adicionais com rampas de aquecimento mais lentas. No caso da amostra FRC-A (figura 6-a) as curvas iniciais, com taxas de 10 °C/min e 5 °C/min, não permitiram a completa decomposição da fração carbonífera. Por esse motivo, foi incluída uma curva complementar, com aquecimento mais lento (2 °C/min), o que possibilitou atingir-se a queima total do carvão e evidenciar com maior clareza o comportamento térmico completo dos resíduos. Este resultado evidenciava que a fração de carvão presente na amostra FRC-A é termicamente mais estável (de queima mais difícil), comparativamente ao carvão presente na amostra FRC-B.

Por outro lado, a volatilização de compostos orgânicos do carvão residual presente nas amostras também pode contribuir para a perda de massa nessa faixa de temperatura (Rosso Neto *et al.*, 2024). A maior perda de massa observada em FRC-A (10,7%) em relação à FRC-B (7,2%) pode estar associada à maior presença de matéria orgânica (PF).

Embora a FRC-B apresente maiores valores de argilominerais, os elevados valores de PF podem indicar maiores teores de matéria orgânica ou a presença de carbono residual, que não necessariamente se decompõem abruptamente em uma faixa específica da curva TG, podendo ser liberadas de forma contínua ao longo do aquecimento.

A ausência de perdas significativas nas curvas das amostras FRT indica que o tratamento térmico foi eficaz em decompor completamente as espécies voláteis e em transformar os argilominerais em estruturas amorfas e reativas. Esse comportamento térmico é compatível com a formação de metacaulinita, cuja presença foi inferida na quantificação de fases a partir do alto conteúdo amorfo (Jouenne, 1984) demonstrando a conversão térmica bem-sucedida das FRCs em precursores ativados (FRTs), com remoção eficaz da água estrutural e eliminação de fases menos desejáveis para a nucleação zeolítica, nomeadamente a fração carbonosa.

#### 5.1.4 Caracterização física

Os teores de Fe das amostras de FRC e FRT, principalmente por estarem relacionados, ainda que em pequenas proporções, com o grande potencial de contaminação da matriz estrutural zeolítica, substituindo cátions de alumínio e alterando as propriedades de troca iônica (Cundy e Cox, 2003). Esse aspecto influencia as suas características visuais, impactando diretamente na coloração do material final. As imagens apresentadas na Figura 7a-b evidenciam as diferenças visuais entre as amostras FRT-A e FRT-B após o tratamento térmico a 900 °C. Embora ambas apresentem coloração clara e aspecto pulverulento característico de materiais calcinados, é possível verificar que a FRT-B apresenta um tom levemente mais avermelhado quando comparado com a FRT-A, que exibe aparência mais clara e tendendo ao esbranquiçado.



Figura 7. Aparência visual das amostras tratada termicamente a 900 °C, FRT-A (a) e FRT-B (b).



Fonte: Autora (2025).

Essa diferença visual de cor pode estar majoritariamente relacionada com o teor de ferro presente nas amostras. A análise química por FRX revelou que a FRT-A possui aproximadamente 25% menos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em relação à FRT-B. O ferro, particularmente na forma de hematita, é conhecido por conferir coloração avermelhada a materiais inorgânicos, especialmente após processos de oxidação induzidos por altas temperaturas (Nurdini *et al.*, 2022). Além disso, é possível que a composição inicial da matriz orgânica e a eficiência da decomposição térmica também tenham influenciado o resultado visual final. Materiais com menor teor de carbono residual e melhor cristalização das fases inorgânicas tendem a apresentar cores mais uniformes após a calcinação. A presença de impurezas metálicas, como titânio e manganês em concentrações traço, ainda que não predominantes, também podem interferir nas tonalidades obtidas, ao formar óxidos coloridos a altas temperaturas.

A partir do método de medição quantitativa de cor CIELab, ferramenta utilizada para comparação e controle de qualidade de cores (Xu *et al.*, 2001), onde cada cor é representada por três parâmetros:  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (vermelho/verde) e  $b^*$  (amarelo/azul), demonstrados na Tabela 6, foi possível identificar a diferença e o impacto visual de forma mais precisa entre as amostras tratadas (FRT-A e FRT-B).

Tabela 6. Valores de CIELAB (L\*, a\*, b\*) para avaliação da cor das amostras FRT-A e FRT-B.

| Amostra    | L*    | a*    | b*    | C*    | h      |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Branco     | 93,61 | 4,86  | -0,93 | 4,95  | 349,13 |
| FRT-A - 1  | 72,46 | 8,74  | 9,51  | 12,92 | 47,40  |
| FRT-A - 2  | 73,27 | 9,72  | 10,93 | 14,63 | 48,34  |
| FRT-A - 3  | 75,28 | 9,41  | 10,50 | 14,10 | 48,14  |
| FRT-A - 4  | 79,17 | 8,86  | 8,83  | 12,51 | 44,90  |
| FRT-A - 5  | 77,96 | 8,64  | 8,88  | 12,39 | 45,78  |
| FRT-A - 6  | 76,87 | 8,47  | 8,68  | 12,12 | 45,69  |
| FRT-A - 7  | 79,29 | 8,37  | 8,06  | 11,62 | 43,93  |
| FRT-A - 8  | 76,25 | 8,02  | 7,67  | 11,10 | 43,73  |
| FRT-A - 9  | 75,16 | 8,00  | 7,90  | 11,24 | 44,64  |
| FRT-A - 10 | 74,67 | 8,58  | 9,33  | 12,67 | 47,39  |
| FRT-A - 11 | 78,17 | 8,39  | 8,37  | 11,85 | 44,92  |
| FRT-A - 12 | 80,28 | 8,29  | 7,92  | 11,46 | 43,68  |
| Média      | 76,57 | 8,62  | 8,88  | 12,38 | 45,71  |
| DP         | 2,48  | 0,51  | 1,03  | 1,09  | 1,71   |
| FRT-B - 1  | 75,61 | 16,48 | 18,74 | 24,96 | 48,68  |
| FRT-B - 2  | 75,12 | 16,52 | 18,97 | 25,16 | 48,96  |
| FRT-B - 3  | 71,97 | 17,28 | 19,63 | 26,15 | 48,64  |
| FRT-B - 4  | 77,10 | 15,66 | 17,64 | 23,59 | 48,40  |
| FRT-B - 5  | 77,94 | 15,37 | 16,95 | 22,88 | 47,79  |
| FRT-B - 6  | 72,80 | 16,93 | 19,35 | 25,71 | 48,81  |
| FRT-B - 7  | 72,61 | 16,88 | 19,25 | 25,60 | 48,76  |
| FRT-B - 8  | 77,92 | 15,62 | 17,16 | 23,21 | 47,69  |
| FRT-B - 9  | 73,32 | 16,39 | 18,23 | 24,52 | 48,04  |
| Amostra    | L*    | a*    | b*    | C*    | h      |
| FRT-B - 10 | 77,61 | 14,96 | 16,32 | 22,13 | 47,49  |
| FRT-B - 11 | 73,51 | 15,58 | 17,44 | 23,38 | 48,22  |
| FRT-B - 12 | 77,69 | 15,62 | 17,44 | 23,42 | 48,15  |
| Média      | 75,27 | 16,11 | 18,09 | 24,22 | 48,30  |
| DP         | 2,33  | 0,73  | 1,08  | 1,29  | 0,48   |

Fonte: Autora (2025).

A variável L\* representa a luminosidade (0 = preto, 100 = branco). As repetições da série FRT-A apresentaram valores de L\* mais altos em média, variando de 72,46 a 80,28. Já as amostras FRT-B tiveram valores de L\* mais baixos em alguns casos, mas

com ampla variação, indo de 71,97 a 77,94. Isso reflete que, apesar de a FRT-B ter maior teor de sílica (mais associada à coloração clara), a presença de impurezas como Fe, Ti e resíduos amorfos contribui significativamente para o escurecimento do material (coloração avermelhada). O menor  $L^*$  médio da FRT-B pode ser relacionado com o maior teor de hematita e de Fe em conteúdo amorfo residual, confirmando observações de análises EDS e DRX.

Os valores de  $a^*$  e  $b^*$  indicam a tendência para tons vermelho/verde e amarelo/azul, respectivamente. As amostras FRT-B apresentaram valores mais elevados de  $a^*$  (até 17,28) e  $b^*$  (até 19,63), com cromaticidade ( $C^*$ ) elevada, o que indica maior presença de tons quentes, puxando para amarelado-avermelhado. Isso é compatível com a presença de óxidos de ferro mal incorporados à estrutura zeolítica, típicos de fases amorfas residuais ou não reagidas. Por outro lado, as amostras de FRT-A exibiram  $a^*$  e  $b^*$  significativamente menores e uma coloração global mais neutra, o que confirma a menor interferência de impurezas cromóforas (especialmente Fe e Ti) na cor desta amostra calcinada.

Do ponto de vista tecnológico e comercial, materiais zeolíticos com maior  $L^*$  e menor  $C^*$  são preferíveis para aplicações onde a cor impacta na aparência ou no desempenho do produto final, como em filtros domésticos, adsorventes industriais ou cargas cerâmicas. Em usos agrícolas, especificamente na produção de ureia, há a exigência por uniformidade estética, ausência de tons metálicos ou escurecidos e padronização de cor a partir da composição do material (Xu *et al.*, 2001). Por esse motivo, a FRT-A mostra-se mais adequada nesses cenários. Davidovits (2015) e Cao *et al.* (2023) relacionam diretamente a cor do material com o grau de purificação da estrutura zeolítica e com o conteúdo de ferro residual, apresentando o ensaio de cor como um método complementar prático e visual para avaliação da qualidade do material zeolítico obtido.

Mesmo após a síntese a coloração das zeólitas FRZ-A e FRZ-B manteve as características visuais das respectivas frações FRTs, evidenciando que os componentes responsáveis pela coloração já estavam presentes na matriz calcinada e foram preservados durante o processo de zeolitização.

## **5.2 Síntese e caracterização das zeólitas (FRZs)**

A caracterização das amostras brutas de FRC (FRC-A e FRC-B) e de suas respectivas frações após o tratamento térmico (FRT-A e FRT-B) possibilitou avaliar a

reatividade potencial dos materiais e o impacto das suas diferenças nas propriedades das zeólitas sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B). Considerando que a metacaulinita é a fase mineral desejada para a síntese, as frações residuais tratadas termicamente (FRT-A e FRT-B) foram utilizadas como precursores na ativação alcalina. Com base nos dados de EDS e no refinamento de Rietveld das amostras de FRT, demonstrados anteriormente nas Tabelas 3 e 4, respectivamente, foram determinados os teores de Si e Al, levando-se em conta os reagentes utilizados (NaOH, NaAlO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), de modo a obter proporções molares aproximadas de Si/Al entre 1:1.

### 5.2.1 Caracterização química

Os resultados de EDS das zeólitas sintetizadas estão apresentados na Tabela 7. Os óxidos majoritários identificados foram o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com teores de 49,5% e 45,9% de SiO<sub>2</sub>, e 31,6% e 33,1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para FRZ-A e FRZ-B, respectivamente. Esses resultados indicam uma composição compatível com materiais do tipo aluminossilicatos, com estrutura potencialmente favorável à formação de fases zeolíticas. A presença de sódio (Na<sub>2</sub>O), identificado em maior proporção na FRZ-A (6,9%) em comparação à FRZ-B (4,6%), reforça a hipótese de maior grau de incorporação do cátion trocável durante a síntese, favorecendo a formação da estrutura LTA. Elementos como ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cálcio (CaO), potássio (K<sub>2</sub>O) e titânio (TiO<sub>2</sub>) também foram detectados, atuando como microcomponentes que podem interferir na pureza e cristalinidade da zeólita formada.

Tabela 7. Quantificação química dos teores de óxidos realizada por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das zeólitas sintetizadas a partir da síntese via ativação alcalina (FRZ-A e FRZ-B).

| Amostras | Óxidos EDS (% em massa) |                                |                   |                                |       |                  |                  |        |
|----------|-------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|--------|
|          | SiO <sub>2</sub>        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | Outros |
| FRZ-A    | 49,5                    | 31,6                           | 6,9               | 4,3                            | 3,2   | 2,2              | <0,01            | 2,3    |
| FRZ-B    | 45,9                    | 33,1                           | 4,6               | 5,5                            | <0,01 | 3,4              | 3,2              | 4,3    |

Fonte: Autora (2025).

Os valores de SiO<sub>2</sub> encontrados no EDS das FRZs incluem tanto as fases reativas quanto os remanescentes cristalinos ou não reagidos, como o quartzo, o que pode superestimar a disponibilidade real de silício para a definição da razão molar da zeólita sintetizada. Considerando as análises de quantificação de fases e análise química dos precursores, estimou-se que aproximadamente 59,16% da sílica total da FRZ-A e 64,66% da FRZ-B estavam na forma amorfa e, portanto, potencialmente reativa. Aplicando esses fatores às concentrações de SiO<sub>2</sub> obtidas por EDS, foram estimados os teores efetivos de sílica amorfa disponíveis: 30,35% para a FRZ-A e 31,18% para a FRZ-B. Com base nesses dados, foram calculadas as razões molares reais de Si/Al considerando a composição da sílica amorfa (como fonte de silício) e os teores totais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> medidos por EDS (como fonte de alumínio). Os cálculos levaram em conta as massas molares de SiO<sub>2</sub> (60,08 g/mol) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (101,96 g/mol), considerando dois mols de Al por mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assim, obteve-se uma razão molar Si/Al de 0,81 para a FRZ-A e 0,80 para a FRZ-B.

Esses valores indicam uma estequiometria ligeiramente abaixo da ideal (Si/Al  $\approx$  1) para a formação da zeólita tipo A (estrutura LTA), porém ainda compatíveis com a sua estabilidade. A FRZ-A, por apresentar maior conteúdo de Na<sub>2</sub>O (6,9%) e menor contaminação por impurezas (2,3%), demonstrou maior incorporação do agente alcalino e uma matriz amorfa mais “limpa”, o que favorece a cristalização seletiva e explica seu desempenho estrutural superior. Já a FRZ-B, embora com maior teor amorfo estimado e mais sílica disponível, apresentou uma razão molar similar, porém com maior teor de impurezas (4,3%) e menor teor de Na<sub>2</sub>O (4,6%), sugerindo menor eficiência de incorporação do sódio e possível formação de fases amorfas ricas em silício não estruturado.

Além da influência na formação da estrutura, a razão Si/Al pode afetar diretamente a funcionalidade do material zeolítico. Zeólitas com relação próxima a 1 possuem maior densidade de sítios ácidos e trocáveis, mas também menor estabilidade térmica. Já aquelas com valores mais elevados de Si/Al são estruturalmente mais robustas e menos hidrofílicas, mas com menor capacidade de troca iônica (Chen *et al.*, 2024). Nesse contexto, os dados apresentados na Tabela 7 sugerem que a FRZ-A está mais bem posicionada para aplicações em remoção de cátions em meio aquoso ou processos de adsorção polar, enquanto a FRZ-B, por conter menor teor de sílica, pode apresentar características híbridas menos favoráveis à troca iônica.

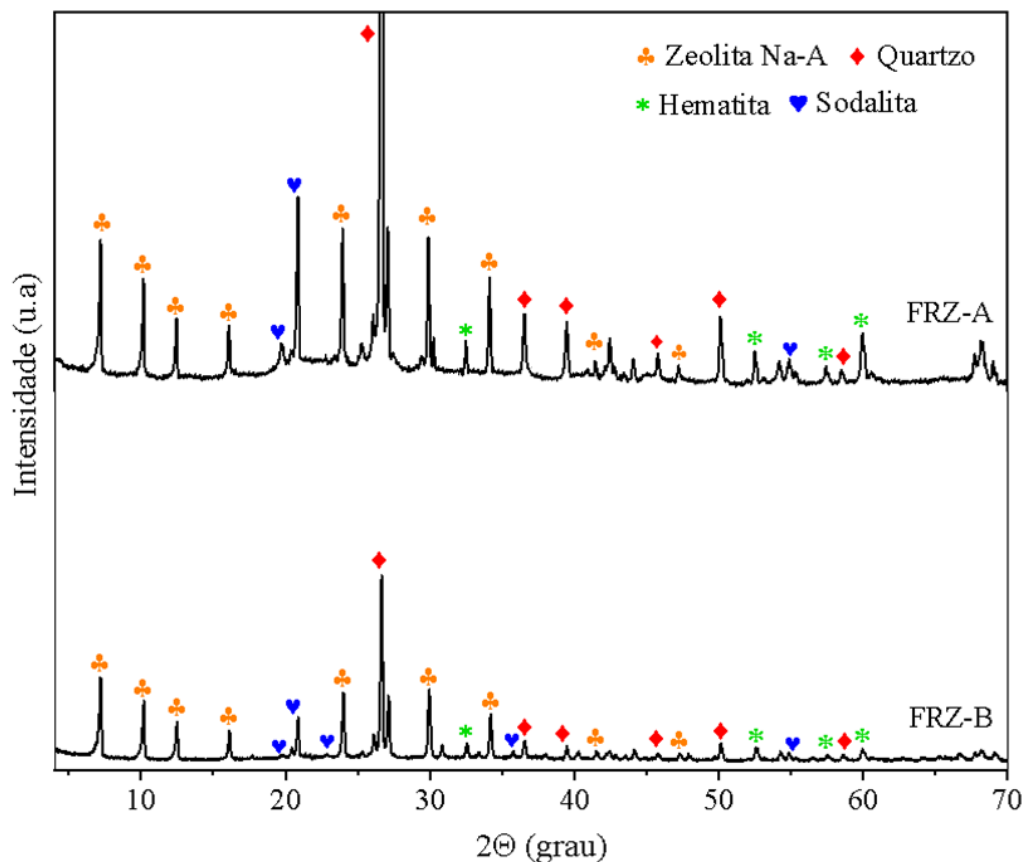
O conteúdo amorfo total também compreende diversos microcomponentes que influenciam a estrutura e a funcionalidade final da zeólita. Elementos como sódio (Na), ferro (Fe), titânio (Ti), cálcio (Ca) e potássio (K) são comumente incorporados na matriz amorfa resultante do tratamento térmico das FRTs. Esses elementos podem estar presentes como impurezas isomórficas, óxidos mal cristalizados ou até mesmo integrados aos géis de aluminossilicatos de sódio hidratados (N-A-S-H) formados durante a ativação alcalina (Davidovits, 2015; Silva *et al.*, 2020). Em FRZ-B, apesar do seu maior conteúdo amorfo estimado, em termos absolutos, os dados indicam que parte significativa desse conteúdo amorfo foi contaminado com maiores proporções de microcomponentes. Isso pode ter prejudicado a organização estrutural, dificultando a formação seletiva da estrutura LTA.

O Fe, que foi parcialmente identificado como hematita nos precursores e parcialmente presente na fração amorfa, foi mantido nos produtos finais com teores de 4,3% em FRZ-A e 5,5% em FRZ-B (como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Esse comportamento sugere que parte do ferro dissolvido durante a ativação alcalina foi reincorporado ao sistema, seja por coprecipitação, adsorção em fases secundárias ou inclusão limitada na estrutura zeolítica (Guo *et al.*, 2024).

### 5.2.2 Caracterização mineralógica – qualitativa e quantitativa

Após o processo de ativação alcalina, os padrões de DRX confirmaram a formação da zeólita LTA em ambas as amostras sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B), verificada na Figura 8. Os picos característicos dessa fase, como os reflexos mais intensos nas regiões  $2\theta \approx 7,2^\circ$ ,  $10,1^\circ$ ,  $12,4^\circ$ ,  $16,1^\circ$ ,  $21,7^\circ$ ,  $24^\circ$  e  $27^\circ$ , foram compatíveis com o padrão cristalográfico da zeólita LTA ( $\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{384,21}\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 39-0222), evidenciando a formação de uma estrutura altamente ordenada, quartzo ( $\text{SiO}_2$ , JCPDS 79-1906) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 00-005-0652).

Figura 8. Identificação das fases mineralógicas obtida por meio de difração de raios X (DRX) das zeólitas formadas (FRZ-A e FRZ-B).



Fonte: Autora (2025).

Os padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas após a ativação alcalina confirmam a formação da fase zeolítica Na-A (Grupo LTA, JCPDS 39-0222) em ambas as amostras. Em uma mesma escala de intensidade (eixo yy), a FRZ-A apresenta picos de difração significativamente mais intensos e bem definidos para a zeólita, evidenciando uma maior cristalinidade e rendimento da fase desejada. A FRZ-B, apesar de possuir os picos característicos da zeólita Na-A, quando comparados com a FRZ-A se encontram visualmente menos intensos e com menor definição, sugerindo uma menor eficiência no processo de cristalização e possível coexistência com material amorfo ou mal cristalizado.

A identificação da fase LTA ( $\text{Al}_{12}\text{K}_{11,41}\text{O}_{48}\text{Si}_{12}$ ) é coerente com a razão molar Si/Al ideal para essa estrutura (0,9 a 1,1), conforme literatura (Cundy e Cox, 2005), observada nos dados de EDS em ambas as amostras,  $\text{Si}/\text{Al} \approx 0,8$  e  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1,1$  para FRZ-A e FRZ-B, respectivamente. Quanto maior o teor molar dessa relação na amostra, maior a tendência da formação de material amorfo rico em sílica, diminuindo a cristalinidade do

material, quando combinado com baixos teores de álcalis e uma elevada contaminação por microcomponentes (Baerlocher *et al.*, 2007).

Os picos atribuídos ao quartzo (JCPDS 79-1906) são visivelmente mais intensos na FRZ-A, indicando uma menor conversão da sílica residual durante a ativação alcalina. O quartzo é uma fase extremamente estável, com transições estruturais bem conhecidas, como citado anteriormente, mas que não reage significativamente com soluções alcalinas a baixas temperaturas, a menos que previamente ativado mecanicamente (Tiecher *et al.*, 2018). Esse comportamento foi previsto com base na maior quantidade de quartzo não reagido encontrada na FRT-A, refletida diretamente na FRZ-A.

A presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 00-005-0652), embora minoritária, é evidenciada por picos sutis, principalmente na região de  $2\theta \approx 33^\circ\text{--}36^\circ$ . A persistência dessa fase sugere que parte do ferro presente inicialmente nas FRTs (confirmado por EDS) manteve-se como hematita cristalina durante todo o processo, enquanto outra parte foi incorporada em fases amorfas ou em estruturas desordenadas, contribuindo para a coloração e para a redução da cristalinidade global do material, especialmente na FRZ-B. A maior intensidade desses picos na FRZ-B corrobora com os maiores teores de Fe totais.

A quantificação mineralógica por refinamento de Rietveld realizada nas amostras FRZ-A e FRZ-B permitiu identificar variações significativas na composição cristalina após o processo de ativação alcalina e cristalização zeolítica. Conforme mostra a Tabela 8, ambas as amostras apresentaram como fase principal a zeólita do tipo LTA (zeólita Na-A), com valores de 51,45% para a FRZ-A e 45,97% para a FRZ-B, refletindo uma boa conversão da matriz reativa amorfa em estrutura zeolítica mesmo a partir de resíduos heterogêneos.

Tabela 8. Quantificação de fases cristalinas por Rietveld e rendimento zeolítico das amostras FRZ-A e FRZ-B.

| Amostras | Padrões do DRX (%) |         |          |          |        |
|----------|--------------------|---------|----------|----------|--------|
|          | Zeólita Na-A       | Quartzo | Hematita | Sodalita | Outros |
| FRZ-A    | 51,45              | 42,90   | 2,90     | 2,75     | 0,90   |
| FRZ-B    | 45,97              | 35,30   | 1,30     | 12,26    | 7,02   |

Fonte: Autora (2025).



A quantificação mineralógica por Rietveld das amostras zeolíticas revelou padrões distintos de cristalização entre a FRZ-A e FRZ-B, refletindo as condições específicas de síntese e a composição reativa proveniente dos precursores calcinados. A FRZ-A apresentou um teor significativo de zeólita do tipo Na-A (51,45%), valor que se enquadra nas faixas relatadas para materiais com elevada fração amorfa e aluminosilicatos reativos (Querol *et al.*, 2002; Moreno *et al.*, 2001). Essa proporção indica um processo de nucleação eficiente, com posterior crescimento ordenado da estrutura LTA, favorecido pela adequada razão molar Si/Al, teor alcalino balanceado e ausência de interferência significativa de fases secundárias. Tais características tendem a promover ambientes propícios à cristalização homogênea da fase LTA (Cundy e Cox, 2005).

A zeólita FRZ-B, embora também apresente uma fração importante de zeólita Na-A (45,97%), revelou um desvio marcante na trajetória de cristalização, com destaque para a formação significativa de sodalita (12,26%). Essa fase, que compartilha semelhanças estruturais com a LTA, é frequentemente formada de maneira competitiva em sistemas com alta concentração de íons  $\text{Na}^+$ , especialmente quando ocorrem variações locais no pH, supersaturação excessiva ou limitação na difusão de espécies reativas (Kunecki *et al.*, 2021; Hong *et al.*, 2017). A formação de sodalita tende a ser favorecida por cinética mais rápida e menor energia de ativação, sendo considerada uma fase secundária de baixa acessibilidade e menor valor funcional nos processos de adsorção e troca iônica (Mumpton, 1999; Armbruster e Gunter, 2001). A elevada presença dessa fase sugere que parte significativa do silício e alumínio disponível foi desviada da rota de formação da zeólita LTA, limitando o rendimento efetivo da fase desejada, o que se alinha ao menor índice de cristalinidade (IC estimado em ~50%).

A diferença na proporção entre zeólita e sodalita também pode ser interpretada a partir da evolução térmica dos precursores. Embora a FRT-B apresente uma maior fração amorfa calcinada (64,66% contra 59,16% da FRT-A), é possível que essa maior disponibilidade reativa tenha promovido a supersaturação local e nucleação preferencial da sodalita (Reyes *et al.*, 2013). Além disso, a maior concentração de Fe e Ti, verificada via EDS, na FRZ-B pode ter auxiliado na inibição parcial do crescimento ordenado da LTA, favorecendo a formação de géis desordenados ou estruturas paracristalinas.

A fase quartzo, presente em ambos os materiais com teores elevados (42,9% na FRZ-A e 35,3% na FRZ-B), manteve-se praticamente inalterada, o que é compatível com a sua estabilidade química sob condições alcalinas brandas. Esse comportamento se deve

ao fato de que o quartzo não sofre solubilização significativa em meios alcalinos a temperaturas inferiores a 200 °C, a menos que previamente ativado por moagem intensiva ou processos mecanoquímicos (Yuan *et al.*, 2016). A pequena diferença no teor de quartzo entre as amostras reflete os níveis distintos presentes nos precursores e a sua resistência comum ao processo de conversão zeolítica.

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi identificada como fase cristalina secundária em ambas as amostras, com teores de 2,9% na FRZ-A e 1,3% na FRZ-B segundo os dados obtidos por simulação Rietveld. No entanto, os teores totais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos por EDS foram de 4,3% para FRZ-A e 5,5% para FRZ-B, confirmando que uma parcela significativa do ferro permanece em formas não cristalinas. Estimando-se o conteúdo amorfo de ferro pela diferença entre o total (EDS) e o cristalino (DRX), infere-se que cerca de 1,4% da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na FRZ-A e 4,2% na FRZ-B estejam presentes como ferro disperso em géis amorfos, fases mal cristalizadas ou incorporado isomorficamente na estrutura zeolítica. Essa diferença sugere uma conversão parcial e distinta do ferro durante a ativação alcalina. Na FRZ-A, a maior proporção de hematita cristalina pode estar associada à recristalização térmica mais eficiente do ferro originalmente presente na fração amorfa. Já na FRZ-B, o ferro tende a permanecer em formas amórficas e pode ter sido coprecipitado com alumínio e silício (Shi *et al.*, 2021). Esse comportamento pode impactar a estabilidade térmica, coloração e até a capacidade adsorptiva do material final.

Estudos com diferentes resíduos de carvão relataram a presença de ferro, tanto na forma cristalina (hematita, magnetita) quanto em estruturas desordenadas, dependendo das condições de síntese. Querol *et al.* (2002) observaram que, em condições alcalinas brandas e sem fusão prévia, o ferro tende a permanecer majoritariamente disperso em géis amorfos. Em estudos recentes com cinzas de carvão, observou-se que o conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode reduzir de aproximadamente 32 % para 13 % após pré-tratamentos alcalinos, e permanecer majoritariamente em formas amorfas ou não cristalinas durante a síntese de zeólitas (Guo *et al.*, 2024).

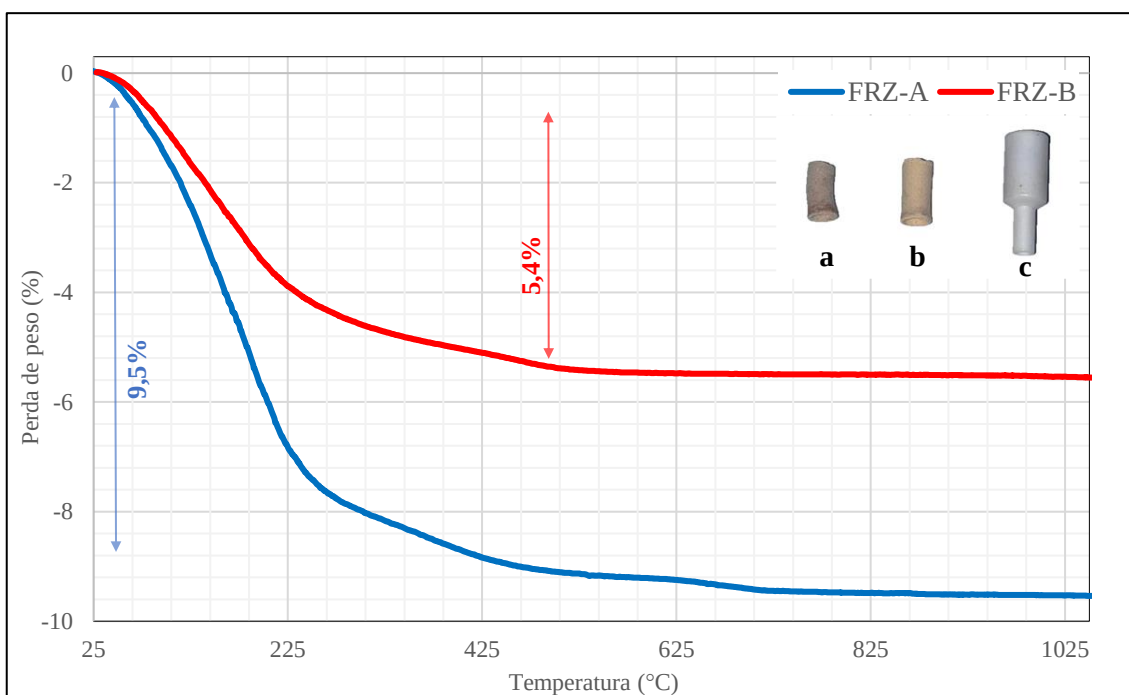
A fração classificada como “outros” corresponde ao material amorfo residual, géis não cristalizados e possíveis impurezas não identificadas. A FRZ-B apresentou um teor significativamente mais elevado dessa fração (7,02%), refletindo a coexistência de fases paracristalinas ou a formação incompleta da rede LTA, como indicado pelo menor índice de cristalinidade (IC estimado em ~50%, com base na comparação da intensidade dos picos principais com padrões bem cristalinos) (Campoverde e Guaya, 2018).

Os resultados obtidos indicam que, apesar de ambas as amostras apresentarem conversão significativa da fração reativa em produtos zeolíticos, a FRZ-A apresenta melhor controle da fase desejada, maior grau de cristalinidade e menor interferência de fases secundárias. Já a FRZ-B revela maior diversidade de fases cristalinas, o que embora possa limitar sua funcionalidade para aplicações específicas (como adsorção seletiva), também pode ser vantajoso em cenários onde a heterogeneidade superficial favoreça mecanismos múltiplos de adsorção ou imobilização de íons metálicos (Hernández-Huesca *et al.*, 1999; Querol *et al.*, 2006).

### 5.2.3 Caracterização térmica

A análise termogravimétrica (TG) das amostras zeolíticas sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B) revelou perfis distintos de perda de massa, refletindo as diferenças estruturais, composicionais e morfológicas entre os materiais (Figura 9). Ambas as amostras apresentaram uma perda de massa concentrada entre 50 °C e 500 °C, intervalo característico da desidratação de zeólitas, envolvendo a liberação de água fisicamente adsorvida, água de hidratação presente nos canais zeolíticos e hidroxilas estruturais (Sánchez-Hernández *et al.*, 2016).

Figura 9. Curvas termogravimétricas (TG) das zeólitas sintetizadas e amostras resultantes ao final do ensaio: FRZ-A (a), FRZ-B (b) e porta-amostras da TG (c).



Fonte: Autora (2025).

A FRZ-A apresentou perda de massa de aproximadamente 9,5%, significativamente superior à da FRZ-B (5,4%). Essa diferença pode ser atribuída a vários fatores. Nomeadamente, à maior cristalinidade e pureza estrutural da FRZ-A, conforme confirmado pelas análises de DRX e Rietveld, que apontaram para uma maior proporção de fase LTA (51,5%) e como este tipo de zeólitas são altamente hidrofílicas, ou seja, apresentam grande capacidade de retenção de água em suas cavidades e canais (Cundy e Cox, 2005), e por isso esperável que a FRZ-A dê origem a uma maior perda de massa devido a uma maior quantidade de água retida.

A maior perda de massa pode ter origem também em uma estrutura interna mais acessível e estável, capaz de armazenar maior quantidade de moléculas de água, em comparação com a FRZ-B, que apresentou teores mais elevados de fases secundárias (sodalita, 12,3%) e frações amorfas ou contaminantes (Fe, Ti, Ca), como evidenciado pela análise EDS. A incorporação de elementos como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , especialmente quando não isomorficamente substituídos na estrutura da zeólita, pode dificultar a organização das unidades  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ), inibindo a formação de canais regulares e diminuindo a retenção de água da FRZ-B, cuja menor perda de massa é compatível com uma estrutura mais parcialmente cristalizada, com menor acessibilidade (Simão *et al.*, 2023).

A estabilidade térmica de ambas as amostras após 500 °C, evidenciada pela ausência de novas perdas de massa até 1025 °C, indica que as transformações principais são limitadas à desidratação. Esse comportamento é típico de zeólitas do tipo LTA e sodalita, cuja estabilidade térmica persiste até 700–800 °C em condições oxidantes (Król e Jelen, 2021).

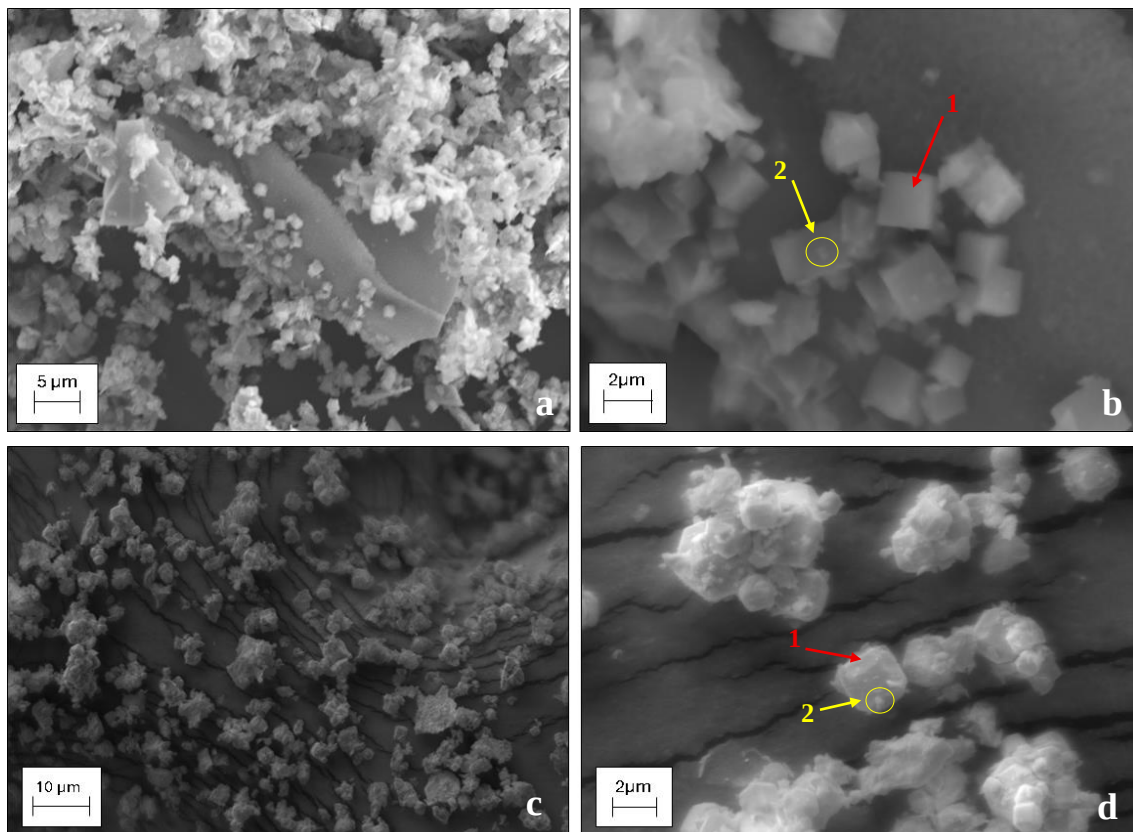
As imagens das amostras após o ensaio térmico (Figura 9, inserção a e b) também reforçam as interpretações, a FRZ-A apresenta um aspecto mais homogêneo, escurecido e densificado, compatível com a desidratação progressiva e eventual recristalização superficial. A FRZ-B, por outro lado, mantém coloração mais clara e aspecto poroso, indicando menor densificação e retenção hídrica.

#### 5.2.4 Caracterização morfológica e física

A evolução morfológica dos materiais foi examinada por MEV, conforme mostrado na Figura 10. As micrografias de FRZ-A e FRZ-B revelaram a presença de cristais cúbicos bem definidos de zeólita Na-A, característicos da estrutura LTA com tamanhos relativamente uniformes de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . As Figuras gerais (“a” e

“c”) apresentaram uma ampliação de 1000x e as Figuras mais detalhada (“b” e “d”) apresentaram uma ampliação de 5000x.

Figura 10. Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos materiais zeolíticos sintetizados: (a - b) FRZ-A e (c - d) FRZ-B.



Fonte: Autora (2025).

A partir da análise morfológica é possível observar a presença de cristais bem definidos com morfologia cúbica típica da zeólita do tipo LTA (Figura 10b e 10d, inserção 1), com tamanhos variando na escala micrométrica ( $\approx 1-2 \mu\text{m}$ ). Esses cristais estão dispersos sobre uma matriz densa, com alguns resíduos lamelares que possivelmente correspondem as fases não reagidas ou à matriz amorfa remanescente, correspondente a uma nucleação heterogênea (Querol *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2022). A morfologia heterogênea é consistente com zeólitas Na-A sintetizadas a partir de resíduos de aluminossilicatos naturais e derivados de resíduos (Loiola *et al.*, 2012; Moisés *et al.*, 2013; Kunecki *et al.*, 2021).

Na amostra FRZ-A (Figuras 10a e 10b), os cristais cúbicos característicos da zeólita LTA apresentam tamanhos médios bem definidos, variando entre

aproximadamente 1,5 e 2,5  $\mu\text{m}$ . Essas partículas exibem arestas retas e superfícies lisas, indicando um alto grau de organização cristalina e um processo de crescimento bem orientado. Na amostra FRZ-B (Figuras 10c e 10d), apesar da presença da mesma morfologia cúbica, os cristais se apresentam em tamanhos menores e com menor uniformidade, o que sugere uma cristalização menos eficiente.

Conforme observado em estudos comparativos, alguns cristais menores, com morfologia menos cúbica, de formato mais arredondado ou agrupados (Figura 10b e 10d, inserção 2), podem indicar a presença de sodalita (Kunecki *et al.*, 2021). A FRZ-B apresentou um maior teor de sodalita na sua composição mineralógica, justificando, portanto, a maior presença dessas estruturas.

Segundo a literatura, cristais de zeólita LTA com morfologia cúbica definida e tamanho na faixa de 1 a 3  $\mu\text{m}$  apresentam desempenho superior em aplicações como adsorção e troca iônica, devido à maior acessibilidade aos poros e à área superficial efetiva (Baerlocher *et al.*, 2007; Cundy e Cox, 2005). Dessa forma, ambas as amostras se encontram dentro da faixa ideal de tamanho de cristalito para as aplicações propostas, reforçando a sua viabilidade funcional.

A caracterização textural por adsorção de  $\text{N}_2$  forneceu informações cruciais sobre a estrutura porosa das amostras zeolíticas FRZ-A e FRZ-B. Os resultados dessas análises revelaram que a FRZ-A apresentou uma área superficial obtida por BET de  $6,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,0229 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , enquanto a FRZ-B atingiu valores significativamente maiores:  $10,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área e  $0,0366 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de volume total de poros. Embora os valores de área superficial sejam inferiores aos de zeólitas microporosas convencionais (tipicamente  $>300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para zeólita Na-A pura), tais resultados são consistentes com materiais parcialmente cristalizados ou contendo frações amorfas e fases secundárias, como observado em diversas sínteses a partir de resíduos industriais e naturais (Cundy e Cox, 2005; Yuan *et al.*, 2016).

A menor área superficial da FRZ-A está alinhada com seu maior grau de cristalinidade identificado por DRX, MEV e refinamento de Rietveld, indicando que a estrutura microporosa tipo LTA, embora bem definida, possui menor acessibilidade para moléculas de  $\text{N}_2$  a 77 K. Isso é típico em sistemas com cristais bem formados e cavidades microporosas estreitas, onde as condições de medição impedem o preenchimento completo por adsorvato (Cundy e Cox, 2005). Em contrapartida, a FRZ-B apresentou valores significativamente superiores, refletindo uma estrutura mais desorganizada e porosa, compatível com a presença de sodalita (12,26%) e frações amorfas não

completamente convertidas, o que favorece a formação de poros interparticulados e mesoporos irregulares (Kunecki *et al.*, 2021).

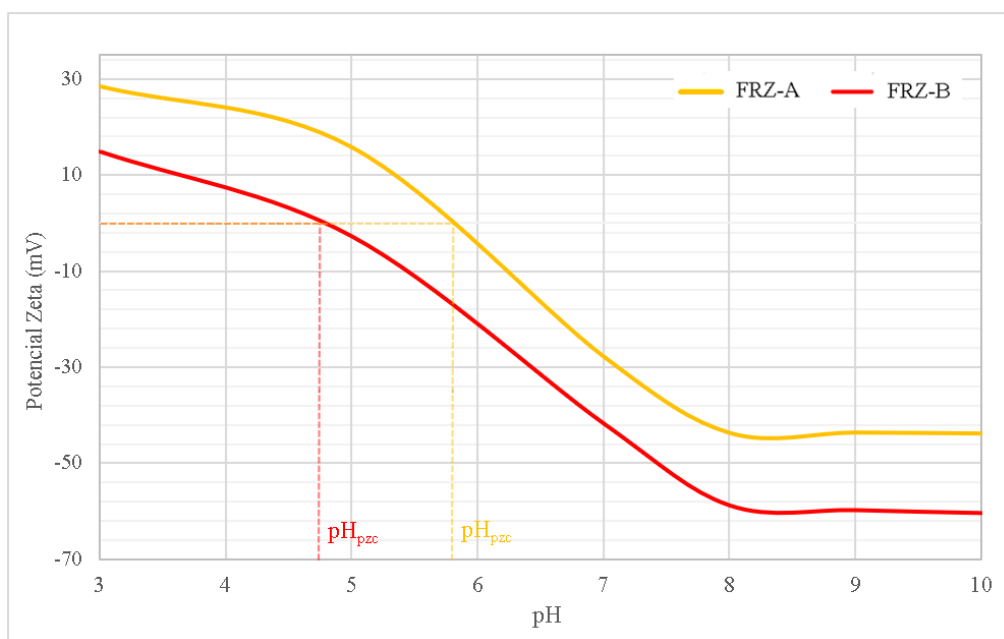
Como complemento às análises BET, os valores médios de diâmetro de poro por BJH mostraram-se coerentes com a natureza dos materiais, a FRZ-A apresentou poros de diâmetro médio entre 304 e 420 Å, enquanto a FRZ-B apresentou poros entre 206 e 270 Å. A presença de mesoporos largos na FRZ-A pode ser explicada pela agregação dos cristais cúbicos e formação de poros entre partículas, com porosidades variando entre microporosa predominante (LTA pura) e mesoporosa híbrida (LTA + SOD + gel residual) (Hong *et al.*, 2017; Querol *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2014).

A distribuição de tamanhos de partículas (DTP) também se encontra alinhada com a morfologia observada nas micrografias de MEV. A FRZ-A apresenta diâmetro médio de partículas de 18,06 µm, enquanto a FRZ-B apresenta 13,53 µm. A menor média de diâmetro de partículas da FRZ-B pode ser atribuída, em parte, à presença significativa de sodalita, cujos cristais se formam com dimensões menores que os da zeólita LTA. A sodalita, devido à sua estrutura compacta e cinética de nucleação rápida, tende a gerar cristais inferiores a 1 µm (Zhao *et al.*, 2004), o que impacta diretamente na distribuição granulométrica e na maior porosidade interparticulada observada nesta amostra.

Do ponto de vista funcional, ambas as amostras apresentam potencial para aplicação em adsorção de moléculas orgânicas, troca iônica e encapsulamento. A FRZ-A, com estrutura mais cristalina, tende a apresentar maior seletividade e estabilidade térmica, enquanto a FRZ-B, com poros maiores e maior área, favorece o acesso de moléculas maiores (Thommes *et al.*, 2015; Baerlocher *et al.*, 2007).

As medições de potencial zeta (PZ) realizadas para as amostras FRZ-A e FRZ-B (Figura 11) fornecem informações fundamentais sobre o comportamento eletrocinético das superfícies zeolíticas em função do pH. Ambas as amostras apresentaram comportamento típico de materiais aluminossilicatados, com redução progressiva do PZ à medida que o pH da solução aumenta.

Figura 11. Potencial Zeta em função do pH das zeólitas sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B).



Fonte: Autora (2025).

Os pontos de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), definidos como os valores de pH nos quais o potencial zeta é igual a zero, foram estimados em aproximadamente 4,7 para a FRZ-A e 5,7 para a FRZ-B. Esses valores indicam que, em meios com pH acima desses pontos, as superfícies das partículas apresentam carga líquida negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas (Mthombeni *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020). Em pH neutro a alcalino (pH 7–10), condição comum após síntese alcalina com NaOH, ambas as amostras mostraram valores de PZ significativamente negativos. A FRZ-A estabilizou-se em torno de  $-40$  mV, enquanto a FRZ-B atingiu valores ainda mais negativos, próximos de  $-60$  mV. Essa diferença é coerente com a maior fração de sodalita e de impurezas solúveis na FRZ-B, que aumentam a densidade de grupos oxidados ou aluminossilicatos incompletamente neutralizados na superfície (Zhao *et al.*, 2004; Hong *et al.*, 2017). A maior carga negativa de FRZ-B sugere uma maior densidade de sítios ativos anionicamente carregados, capazes de interagir com íons metálicos positivos como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{NH}_4^+$ .

Zeólitas com PZ abaixo de  $-30$  mV em pH alcalino apresentam alto desempenho na remoção de cátions por troca iônica e adsorção eletrostática. Estudos com zeólita Na-A sintética reportam que o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  geralmente varia entre 4 e 6, com PZ em torno de  $-40$  mV a pH 9, o que está de acordo com os valores observados para FRZ-A (Wiśniewska *et al.*, 2019). Já a FRZ-B, embora tenha menor grau de cristalinidade e mais fases amorfas,



exibiu potencial zeta mais negativo e um  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  mais elevado. Isso pode ser indicativo da presença de fases mais ricas em grupos aluminato expostos, ou até mesmo de impurezas metálicas que afetam a acidez superficial, como observado em resíduos com maior teor de Fe, Ti ou Ca (Yuan *et al.*, 2016).

A análise do comportamento PZ em diferentes pHs pode indicar afinidade diferencial para adsorção de ânions ou cátions, dependendo da aplicação. Enquanto abaixo do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  a superfície atua preferencialmente como adsorvente de ânions (e.g.,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), acima desse valor predomina a capacidade para captar cátions ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.) (Motsi *et al.*, 2009). Nesse contexto, o comportamento das FRZs torna adequadas para aplicação em tratamento de efluentes alcalinos ou levemente ácidos contaminados por metais potencialmente tóxicos ou compostos nitrogenados, onde a seletividade por cátions é desejada. O amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é uma espécie catiônica e a sua interação com a superfície das zeólitas depende diretamente da carga superficial dos materiais. Tanto FRZ-A quanto FRZ-B apresentam cargas negativas em pH próximo a 9,0, onde normalmente ocorre o ensaio de adsorção com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , e ambas as zeólitas encontram-se com suas superfícies fortemente carregadas negativamente, o que favorece a atração eletrostática de íons  $\text{NH}_4^+$ .

O efeito do potencial zeta também está intimamente relacionado com a dispersão coloidal e estabilidade de suspensão, o que pode impactar na eficiência em colunas de troca iônica ou sistemas de fluxo contínuo. Potenciais mais negativos, como os da FRZ-B, indicam maior repulsão entre partículas e, portanto, menor tendência à aglomeração, o que favorece a dispersão e contato com a fase líquida.

### **5.3 Potencial de adsorção e aplicação agronômica**

As zeólitas podem ser utilizadas de diferentes formas no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta, tanto combinadas com polímeros quanto de forma isolada. Quando associadas a polímeros, atuam como parte de um revestimento que retarda a solubilização dos nutrientes, promovendo liberação gradual e maior eficiência de uso (Bernardi *et al.*, 2009; Soltys *et al.*, 2020). Sem polímeros, aproveitam sua alta capacidade de troca catiônica e estrutura porosa para adsorver nutrientes, especialmente fontes de nitrogênio, liberando-os de forma controlada conforme a demanda das plantas (Lawrencia *et al.*, 2021).

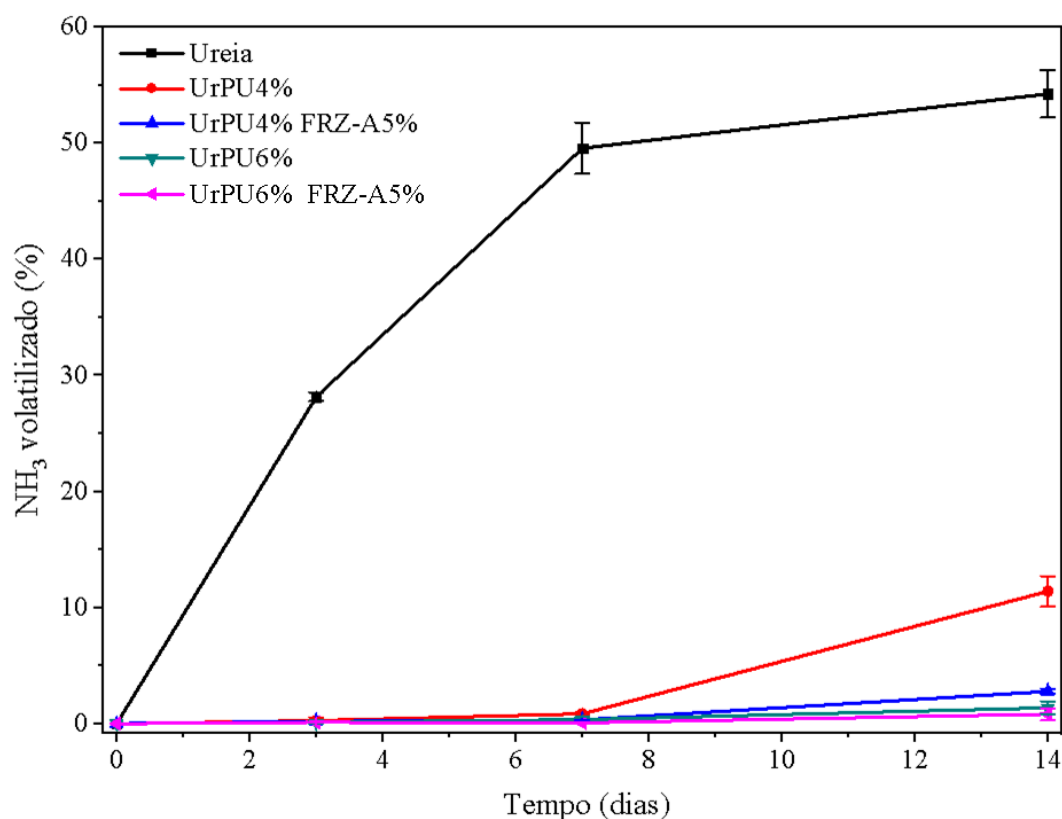
Para a aplicação agronômica, optou-se pela escolha da FRZ-A como material adsorvente, justificado por suas características superiores, como: cristalinidade aprimorada, maior Na<sub>2</sub>O (6,9 %) e excelente estabilidade térmica, que favorecem uma elevada capacidade de troca catiônica e fixação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, essenciais para a mitigação de volatilização de amônia. Essas qualidades estruturais potencializam a retenção de N no sistema solo/planta.

### 5.3.1 Volatilização de amônia: efeito do recobrimento

Os resultados confirmam a elevada suscetibilidade da ureia convencional à volatilização, alcançando 28 % em 3 dias e cerca de 50 % em 7 dias, valores consistentes com a literatura que aponta perdas entre 40 e 60% em solos de baixa CTC e pH ácido (Guimarães *et al.*, 2016). Esse comportamento está relacionado à rápida hidrólise da ureia catalisada pela urease do solo e subsequente elevação do pH, o que favorece a conversão de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em NH<sub>3</sub> (Almeida, 2016).

Os tratamentos com poliuretana (PU) reduziram drasticamente as perdas, com o PU 4% a volatilização acumulada aos 14 dias foi limitada a 11,4%, e com PU 6% a apenas 1,3%. Estudos recentes (Bortoletto-Santos *et al.*, 2020a; Bortoletto-Santos *et al.*, 2020b) demonstraram que poliuretanas vegetais, como utilizado no estudo à base de óleo de mamona, formam uma barreira difusional eficaz, retardando a solubilização da ureia. O dado mais expressivo, contudo, foram os sistemas contendo PU + zeólita (FRZ-A), nos quais a volatilização foi reduzida para 2,8% (PU4%+FRZ-A) e 0,8% (PU6%+FRZ-A), o que representa reduções superiores a 95% em relação à ureia convencional, superando inclusive resultados obtidos com nanocompósitos de montmorilonita (Pereira *et al.*, 2012; Bortoletto-Santos *et al.*, 2020b). A Figura 12 ilustra os resultados obtidos com os sistemas de ureia, PU e FRZ-A.

Figura 12. Volatilização acumulada de  $\text{NH}_3$  proveniente da aplicação de ureia convencional e ureia recoberta com poliuretana (PU), com e sem adição de zeólita sintetizada (FRZ-A), ao longo de 14 dias de incubação em solo.



Fonte: Autora (2025).

O mecanismo de redução pode ser interpretado como efeito sinérgico de dois processos: o retardo físico da dissolução pela camada polimérica, que aumenta a tortuosidade dos canais de difusão (Azeem *et al.*, 2014; Bortoletto-Santos *et al.*, 2016); e a retenção iônica da zeólita, que captura  $\text{NH}_4^+$  em seus sítios de troca, retardando sua conversão em  $\text{NH}_3$  volátil. Essa interação é análoga ao observado em sistemas com hidrotalcita, que atuam na retenção de fosfatos (Bernardo *et al.*, 2018), mas com maior eficiência para compostos nitrogenados devido à alta seletividade catiônica da zeólita (Bernardi *et al.*, 2009). Ainda, segundo os autores, a capacidade de troca da zeólita permite liberar gradualmente  $\text{NH}_4^+$  novamente para a solução do solo, garantindo que o nitrogênio retido não seja permanentemente imobilizado, mas sim disponibilizado em taxa mais próxima da absorção radicular.

A Tabela 9 sintetiza a comparação entre o melhor resultado obtido neste estudo (PU 6% + FRZ-A) e diferentes tecnologias descritas na literatura, padronizadas para o período de 14 dias de incubação. Cabe destacar que a maioria dos trabalhos da literatura

avaliou intervalos mais longos, variando de 28 a 42 dias, de modo que os valores apresentados representam apenas a fração inicial das curvas de volatilização reportadas em cada estudo (Cantarella *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2012; Bortoletto-Santos *et al.*, 2020a, 2020b). Essa padronização foi necessária para possibilitar uma comparação direta com o material formado nesse estudo.

Tabela 9. Comparação entre a volatilização acumulada de NH<sub>3</sub> em 14 dias, observada para o tratamento PU 6% + FRZ-A e valores estimados a partir da literatura para diferentes tecnologias de liberação controlada e aditivos em ureia, considerando a redução relativa em relação à ureia convencional.

| Fonte / Revestimento                     | Volatilização acumulada de NH <sub>3</sub> (%) | Redução em relação à ureia convencional (%) | Referência                              |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ureia convencional                       | 54,3                                           | -                                           | Este estudo                             |
| PU 6% + FRZ-A (5%)                       | 0,8                                            | 98,5                                        | Este estudo                             |
| PU (óleo de mamona)                      | 18-22                                          | 60                                          | Bortoletto-Santos <i>et al.</i> , 2020a |
| PU + montmorilonita                      | 15-20                                          | 65-70                                       | Bortoletto-Santos <i>et al.</i> , 2020b |
| Ureia recoberta com enxofre (SCU-B)      | 35-40                                          | 33-42                                       | Oliveira <i>et al.</i> (2014)           |
| Ureia com inibidor de urease (NBPT)      | 15-20                                          | 65-70                                       | Cantarella <i>et al.</i> , 2008         |
| Osmocote (polímero sintético, comercial) | <10                                            | >80                                         | Trenkel, 2010                           |

Fonte: Autora (2025).

A análise da Tabela 9 demonstra que o sistema PU 6% + FRZ-A se destaca não apenas pela elevada eficiência agrônômica (redução de 98,5% em relação à ureia convencional), mas também pelo controle da liberação inicial do fertilizante. Esse aspecto é particularmente relevante, pois a fase inicial de solubilização da ureia é crítica para as perdas por volatilização (Almeida, 2016). Em contrapartida, fertilizantes comerciais como o Osmocote, embora apresentem desempenho satisfatório em períodos prolongados (reduções consistentes após 28–42 dias), são menos eficientes nos primeiros dias de incubação, quando ainda ocorre liberação relativamente elevada de N (Trenkel, 2010). Portanto, a vantagem do PU + FRZ-A está em restringir de forma expressiva a

volatilização logo nos estágios iniciais, quando a ureia convencional perde até metade do N aplicado em apenas 7 dias.

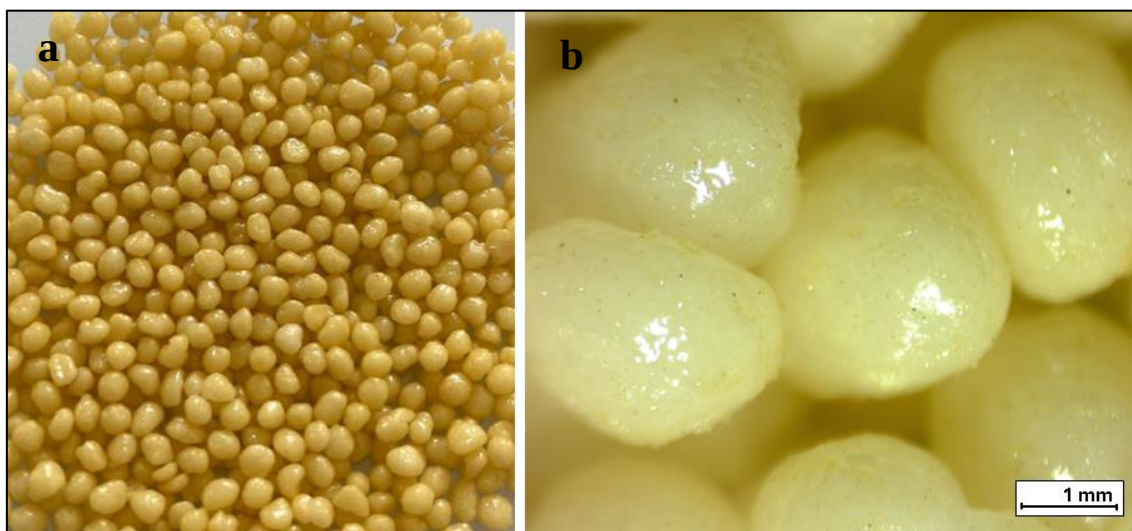
Tecnologias baseadas apenas em recobrimento polimérico, como poliuretana vegetal ou poliuretana associada a montmorilonita, apresentam reduções intermediárias de volatilização, geralmente entre 60-70% em 14 dias, alcançando maior eficácia apenas em tempos mais longos (Bortoletto-Santos et al., 2020a; 2020b). De forma semelhante, o uso de inibidores de urease como NBPT, que prolongam o tempo de hidrólise da ureia, reduzem as perdas iniciais, mas mantêm volatilização significativa ao longo de 2 a 3 semanas (Cantarella et al., 2008).

O fertilizante de liberação lenta Sulfammo (Timac Agro), que utiliza a tecnologia MeTA (*Multi-efficiency Timed Activation*) tem sido recentemente e amplamente utilizado no Brasil. Não foram encontrados dados quantitativos específicos de volatilização inicial para os primeiros 14 dias, no entanto, observou-se perdas acumuladas entre 10 e 15% após 30 a 36 dias de incubação, o que representa reduções de aproximadamente 67 a 74% em relação à ureia convencional (Timac Agro, 2019). Esses resultados sugerem que a tecnologia apresenta eficiência intermediária, comparável à obtida com NBPT e recobrimentos à base de montmorilonita, mas ainda inferior ao desempenho do sistema PU 6% + FRZ-A.

### 5.3.2 Aspectos morfológicos e qualidade do recobrimento

A Figura 13 apresenta a morfologia da ureia revestida com PU + FRZ-A, evidenciando grânulos com superfície lisa, contínua e sem microfissuras aparentes. A ausência de falhas estruturais sugere deposição uniforme do polímero, condição indispensável para a eficiência dos sistemas de liberação controlada de nutrientes, visto que microdefeitos no filme favorecem a rápida difusão da ureia e comprometem o desempenho agrônômico (Goertz *et al.*, 1993; Bortoletto-Santos *et al.*, 2016). A baixa variabilidade entre repetições experimentais (desvios-padrão <0,6) corrobora a uniformidade observada.

Figura 13. Aspectos morfológicos macroscópicos (a) e microscópicos (b) da ureia revestida com poliuretana (PU) à base de óleo de mamona associada à zeólita sintetizada (FRZ-A).



Fonte: Autora (2025).

Um aspecto adicional refere-se à coloração amarelada dos grânulos, característica atribuída ao uso de poliuretana sintetizada a partir de óleo de mamona. A literatura aponta que a cor pode exercer um papel indireto na aceitação de fertilizantes de maior valor agregado, funcionando como elemento de diferenciação no mercado. Fertilizantes de liberação controlada já comercializados, como a linha Osmocote (*ICL Specialty Fertilizers*), apresentam coloração característica das cápsulas poliméricas, facilitando sua identificação pelo usuário final (Trenkel, 2010). Da mesma forma, tecnologias em desenvolvimento, como recobrimentos à base de polímeros biodegradáveis associados a corantes naturais, têm explorado a coloração diferenciada como atributo de mercado e indicador visual de qualidade (Azeem *et al.*, 2014). Nesse contexto, a coloração amarelada proveniente do óleo de mamona pode ser considerada uma vantagem adicional, pois combina a origem renovável da matéria-prima com um aspecto visualmente distinto.

### 5.3.3 Implicações agronômicas e ambientais

A magnitude das perdas observadas implica que, de cada 100 kg de N aplicados via ureia, aproximadamente 50 kg são perdidos para a atmosfera em apenas uma semana. Em contraste, o tratamento PU 4% reduziu as perdas para cerca de 11 kg, e PU 6% para apenas 1,3 kg. Nos sistemas PU + FRZ-A, a perda foi ainda menor: 2,8 kg (PU 4% + FRZ-A) e 0,8 kg (PU 6% + FRZ-A). Portanto, a adição da zeólita associada ao

recobrimento polimérico permite que até 49 kg de N a mais por hectare permaneçam no sistema agrícola em comparação à ureia convencional, dependendo da dose aplicada. Essa estimativa traduz o impacto agrônômico da tecnologia, reduzindo a necessidade de aplicação suplementar de fertilizantes nitrogenados.

A importância da liberação lenta vai além de apenas reduzir perdas, mas busca também sincronizar a liberação de N com a demanda da cultura (Almeida, 2016). Para cereais como milho, o pico de absorção de N ocorre entre 21 e 35 dias após a emergência (Ciampitti e Vyn, 2011), enquanto para soja esse período é mais precoce, geralmente entre 15 e 28 dias (Hungria *et al.*, 2007). Assim, recobrimentos que prolongam a liberação inicial e garantem disponibilização gradual até 28–35 dias, são considerados ideais para esse tipo de cultura (Trenkel, 2010; Azeem *et al.*, 2014). Nesse sentido, os tratamentos PU+FRZ-A mostraram desempenho promissor, pois reduziram drasticamente a volatilização nos primeiros 14 dias, período crítico para perdas, sem bloquear completamente a liberação, o que sugere sincronia mais próxima do ideal para sistemas de sequeiro.

Ambientalmente, os resultados são ainda mais relevantes: a volatilização de  $\text{NH}_3$  está associada à acidificação de ecossistemas e à formação de material particulado secundário atmosférico (Trenkel, 2010). Reduzir em mais de 90% essas emissões, como observado, posiciona a tecnologia como aliada não apenas da agricultura, mas também de políticas de mitigação de poluição atmosférica e mudanças climáticas. Além disso, ao utilizar um insumo derivado de resíduo de carvão, a formulação atende simultaneamente aos pilares de sustentabilidade: econômico (redução de custos), ambiental (reaproveitamento de resíduos, menor emissão de gases) e social (melhor uso de insumos em culturas de importância alimentar global).

## **5.4 Viabilidade ambiental na aplicação dos materiais zeolíticos**

### **5.4.1 Análise de ciclo de vida**

A avaliação ambiental comparativa entre os materiais zeolíticos sintetizados (FRZ-A e FRZ-B) e o fertilizante comercial ureia 46-00-00 (YARA, UE) evidenciou diferenças significativas nos impactos energéticos e nas emissões de gases de efeito estufa (GEE), considerando todo o ciclo de vida dos produtos. Embora a aplicação inicial tenha utilizado zeólita revestida com polímero para promover a liberação controlada de nutrientes, optou-se por realizar a análise de ciclo de vida considerando apenas a zeólita

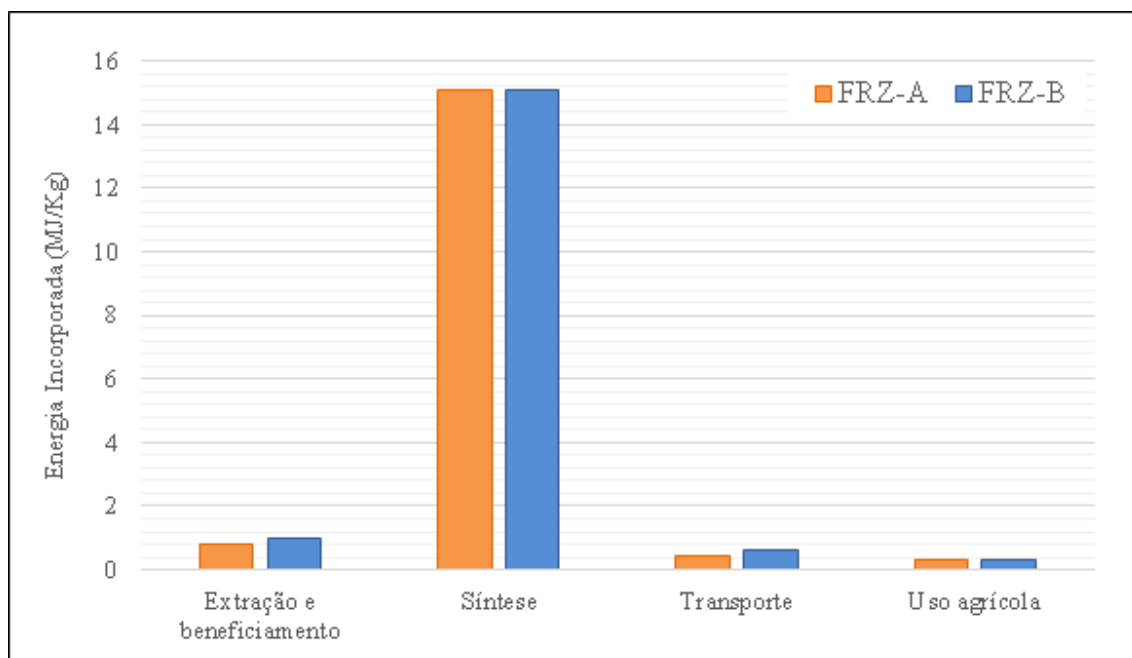
como adsorvente sem revestimento. Essa escolha se justifica pelo fato de que os dois cenários comparados têm como base a mesma matéria-prima: a ureia comercial. Assim, ao comparar uma ureia convencional com uma ureia acrescida de aditivos de liberação lenta, o produto com aditivos inevitavelmente apresenta maior carga ambiental, o que poderia distorcer a avaliação. Dessa forma, a exclusão do polímero permite uma comparação mais justa e representativa, focada no efeito e na utilização da zeólita como adsorvente direto do  $\text{NH}_4^+$ , sem a adição de um polímero.

Os resultados obtidos demonstram que os materiais zeolíticos FRZ-A e FRZ-B apresentaram desempenho ambiental mais favorável que a ureia convencional, tanto no consumo de energia incorporada quanto na pegada de carbono ( $\text{kg CO}_2\text{-eq}$ ), como apresentado nas Figuras 14 e 15. Essa superioridade se deve em parte ao fato de as zeólitas serem obtidas a partir de resíduos sólidos industriais, os FRCs (finos de rejeito de carvão), o que evita a extração de matérias-primas virgens e contribui para a economia circular. Contudo, para garantir rigor metodológico e alinhamento com as orientações da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), parte do impacto ambiental da extração e beneficiamento do carvão foi atribuída às zeólitas. De acordo com a norma ISO 14044 (2006) e o ILCD Handbook (EC-JRC, 2010), quando os resíduos são posteriormente valorizados é razoável alocar a eles uma fração dos impactos dos processos que os originam. Estudos como Cherubini e Strømman (2011) indicam alocações entre 5% e 20% como razoáveis. Neste estudo, considerou-se 10% de alocação para a FRZ-A (devido à flotação, processo mais intensivo) e 5% para a FRZ-B (britagem mais simples).

A Figura 14 apresenta a distribuição da energia incorporada (em MJ/kg) entre os processos envolvidos nas duas zeólitas. Nota-se que a etapa de síntese laboratorial foi responsável pela maior parte da energia incorporada, com consumo médio de 15,9 MJ/kg para ambas as amostras, considerando aquecimento, agitação, filtração a vácuo e secagem. Já as diferenças entre FRZ-A e FRZ-B ocorrem principalmente nas etapas de extração e transporte, com a FRZ-B apresentando consumo levemente superior em ambos.



Figura 14. Distribuição da energia incorporada por etapa nas amostras FRZ-A e FRZ-B, expressa em MJ por kg de produto.



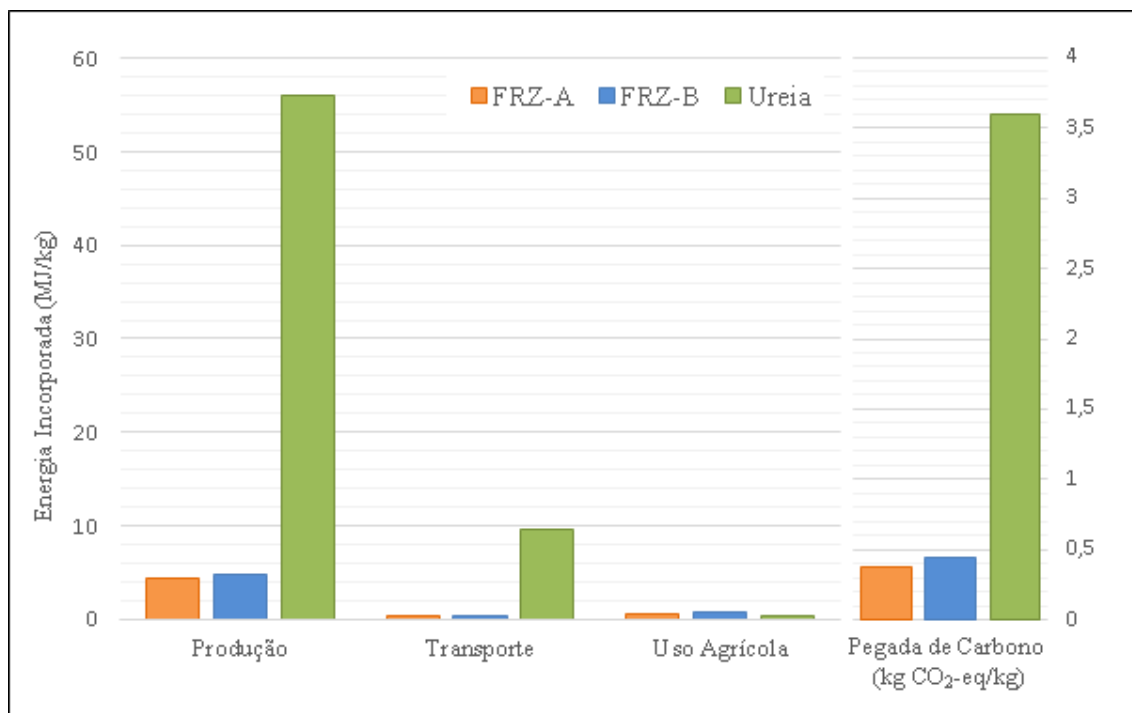
Fonte: Autora (2025).

No caso da FRZ-A, a flotação do rejeito gera aproximadamente 300 MJ/ton e 25 kg CO<sub>2</sub>-eq/ton, enquanto na britagem, para a FRZ-B, os valores foram estimados em 180 MJ/ton e 15 kg CO<sub>2</sub>-eq/ton, com base em dados de mineração da região de Santa Catarina (Gasques *et al.*, 2018; Cunha, 2017). O transporte, realizado por caminhões movidos a diesel por 20 km (FRZ-A) e 28 km (FRZ-B), contribui de forma reduzida, representando menos de 0,5% da energia total incorporada. Foi considerado, ainda, o transporte do resíduo (FRT) da área de extração até a unidade de beneficiamento (flotação ou britagem), com distância média de 1 km. Embora este trecho represente uma fração muito pequena do impacto total (<1%), ele foi incluído na contagem para garantir maior precisão e transparência na avaliação ambiental. Por fim, o uso agrícola das zeólitas também apresenta impacto discreto, já que não requer energia adicional e possui perdas reduzidas (25%).

A ureia comercial, por outro lado, apresenta impactos significativamente maiores. A sua produção, baseada no processo Haber-Bosch, demanda aproximadamente 22.000 MJ/ton e emite cerca de 1.800 kg CO<sub>2</sub>-eq/ton, conforme dados da IFA (2023) e Trenkel (2010). O transporte, desde a Europa até o Sul do Brasil (porto de Rio Grande até Criciúma – SC), adiciona cerca de 2.000 MJ/ton e 150 kg CO<sub>2</sub>-eq/ton, conforme fatores médios de transporte marítimo e rodoviário (IPCC, 2019; YARA, 2024). A Figura 15

ilustra essa comparação entre os três produtos: ureia, FRZ-A e FRZ-B, considerando energia incorporada por etapa e pegada de carbono total.

Figura 15. Distribuição da energia incorporada (MJ/kg) e pegada de carbono (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) por etapa nas amostras de ureia comercial, FRZ-A e FRZ-B.



Fonte: Autora (2025).

Observa-se que, apesar do processo de síntese das zeólitas ser intensivo em energia térmica, o fato de utilizarem resíduos e serem produzidas localmente resulta em reduções médias de 33 a 34% em energia incorporada e pegada de carbono na comparação com a ureia. Isso torna os materiais FRZ promissores para aplicação agrícola com menor impacto ambiental, além de representar um destino adequado para os rejeitos da mineração de carvão. Dessa forma, os dados apresentados reforçam a viabilidade ambiental da produção e uso das zeólitas FRZ-A e FRZ-B, em substituição parcial ou total à ureia convencional. Além de reduzir o impacto ambiental da fertilização nitrogenada, a valorização destes dois resíduos também promove a economia circular (Raupp-Pereira, 2006) e contribui para a sustentabilidade do setor agrícola, conforme proposto por Dimkpa *et al.* (2020), Simão *et al.* (2023) e pela própria política de inovação da FAO (2021).

#### 5.4.2 Contribuição ambiental da produção de zeólitas para a redução do passivo ambiental

A valorização das frações residuais do carvão para síntese de zeólitas altera a realidade do passivo regional em Santa Catarina. Atualmente, 60 a 70% do ROM extraído é convertido em rejeito e historicamente se acumula em depósitos, estima-se que ~300 Mt de rejeito se encontram estocados nessas pilhas de rejeito, reconhecidos como a principal fonte de DAM na região (Amaral Filho *et al.*, 2013). Dados de monitoramento ambiental do SGB/CPRM de 2018-2020, verificou-se que apenas 24–34% dos cursos hídricos atingidos pela mineração atendem aos limites de pH estabelecidos em legislação, com valores extrapolados de Fe, Mn e Al, totalizando 1.240 km de cursos d'água impactados (Cardoso e Fan, 2024). Deslocar parte desse fluxo de resíduos para a rota zeolítica confere alívio direto ao estoque e ao afluxo de rejeitos, reduzindo a pressão sobre estruturas de disposição e sobre a qualidade hídrica nos médio e longo prazos.

Processos clássicos de zeolitização de cinzas e frações residuais por conversão alcalina (80-200 °C) atingem conteúdos zeolíticos de 40-75% no produto, essa porcentagem ocorre em escala laboratorial e em escala piloto, indicando a possibilidade de processamento contínuo em capacidades industriais (Querol *et al.*, 2002). Na prática, cada 1 t de produto representa, em primeira ordem, ~1 t de resíduo que deixa de ir para o depósito (as variações decorrem da lavagem e de fases não reativas); assim, uma unidade que produza 5 000 t ano<sup>-1</sup> de FRZ retiraria ~5 000 t ano<sup>-1</sup> do fluxo aos depósitos, número modesto à escala regional, mas impactante quando considerada a persistência e a periculosidade desses materiais.

Quanto ao potencial de redução de DAM, a métrica padrão usa o potencial ácido (AP), que estima a acidez gerável a partir do enxofre sulfetado (S):  $AP \text{ (kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}) = 31,25 \times \%S$  (USGS/ABA, 2003). Considerando que o S das FRCs, medido por FRX, foi expresso como SO<sub>3</sub>, adota-se a conversão  $\%S \approx 0,40 \times \%SO_3$ . Assim, para FRC-A (SO<sub>3</sub> = 0,3%),  $\%S \approx 0,12\%$  e  $AP \approx 3,75 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ ; para FRC-B (SO<sub>3</sub> = 0,1%),  $\%S \approx 0,04\%$  e  $AP \approx 1,25 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ . Como 100 kg de CaCO<sub>3</sub> neutralizam ~98 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o potencial em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-eq =  $0,98 \times AP$ ; assim, cada tonelada de FRC-A desviada do depósito evita ~3,7 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-eq, e cada tonelada de FRC-B evita ~1,2 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-eq de carga ácida potencial. Esses números traduzem, com base nos dados analíticos obtidos, o ganho ambiental específico do desvio efetivo das FRCs para a síntese de zeólitas.

A utilização direta do resíduo como matéria-prima promove dupla mitigação ambiental: i) evita o acúmulo em áreas de disposição e ii) converte um passivo de baixo valor econômico em um insumo funcional de alto valor agregado, alinhado aos princípios da economia circular (Querol *et al.*, 2002; Mlonka-Mędrala, 2023). Esse duplo benefício ambiental dialoga com a literatura de síntese por resíduos, mostrando que a rota não só absorve rejeitos como entrega materiais de alto desempenho para usos ambientais e agronômicos, viabilizando cadeias de valor circulares para um passivo historicamente difícil de tratar (Weiler e Schneider, 2019). Na prática, 1% de adoção da rota zeolítica sobre o fluxo anual de rejeitos já subtrai milhares de toneladas/ano dos depósitos e de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -eq potenciais na bacia, números que, embora dependentes do teor de S de cada resíduo utilizado, reordenam o balanço de risco ambiental na Bacia Carbonífera Catarinense.

### **5.5 Limitações do estudo e perspectivas futuras**

Embora os resultados obtidos nesta pesquisa tenham demonstrado elevado potencial técnico e ambiental para a utilização de frações residuais de carvão na síntese de zeólitas aplicadas como agentes de liberação lenta de amônio, algumas limitações devem ser consideradas. Os experimentos foram conduzidos em escala laboratorial, tanto no processo de síntese quanto nos ensaios agronômicos de incubação em solo. Essa condição controlada não reproduz integralmente a complexidade dos ambientes agrícolas, nos quais fatores como clima, microbiota do solo e heterogeneidade das áreas cultivadas podem influenciar de forma significativa o desempenho dos materiais.

Os ensaios de volatilização de  $\text{NH}_3^+$  e de liberação lenta foram restritos a condições de incubação por 14 dias, não abrangendo a resposta em produtividade de culturas agrícolas, tampouco os efeitos de médio e longo prazo em diferentes tipos de solo. A literatura mostra, contudo, que diferenças entre fontes convencionais e de liberação controlada tendem a se tornar mais expressivas em períodos de 28 a 42 dias, quando processos de difusão e troca iônica se consolidam (Bernardo *et al.*, 2018). Assim, é razoável projetar que os tratamentos PU+FRZ-A manterão taxas reduzidas de volatilização no médio prazo, sustentando a liberação gradual de nitrogênio.

Apesar dessas limitações, os resultados obtidos abrem importantes perspectivas para pesquisas futuras. Ensaios em condições de campo, contemplando diferentes solos, culturas e ambientes edafoclimáticos, serão essenciais para validar a eficácia agronômica

das zeólitas sintetizadas. Avaliações econômicas em escala industrial também se fazem necessárias, a fim de balancear o custo de produção com a eficiência agronômica.

Adicionalmente, estudos comparativos com zeólitas comerciais poderão dimensionar de forma mais precisa o diferencial competitivo das amostras obtidas a partir de resíduos carboníferos. Outras linhas de investigação incluem a avaliação da interação dessas zeólitas com a microbiota do solo, sua persistência ao longo de diferentes safras e a otimização das formulações, testando distintas proporções de zeólita e de poliuretano. Nesse sentido, a continuidade deste trabalho poderá contribuir não apenas para a valorização sustentável de resíduos carboníferos, mas também para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada mais eficientes e ambientalmente responsáveis.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a viabilidade da síntese de zeólitas a partir de frações residuais do beneficiamento de carvão mineral, avaliando sua aplicação como agentes de liberação lenta de amônio para uso agrônomo. Os resultados obtidos evidenciam que a transformação de frações residuais de carvão em materiais zeolíticos não apenas representa uma alternativa tecnicamente consistente, como também responde a demandas ambientais, econômicas e estratégicas associadas ao setor agrícola e à gestão de passivos da mineração. A caracterização físico-química das frações residuais (FRCs) e tratadas (FRTs) revelou elevado teor de alumina e sílica, indicando potencial para a formação de microestruturas zeolíticas. O tratamento térmico mostrou-se decisivo para aumentar a reatividade dos precursores, permitindo a obtenção de zeólitas com cristalinidade, porosidade e capacidade de troca catiônica adequadas para aplicações em sistemas de retenção e liberação controlada de nutrientes.

Do ponto de vista funcional, as zeólitas sintetizadas (FRZ-A e FRZ-B) apresentaram desempenho promissor na adsorção e liberação gradual de amônio, o que contribui diretamente para a mitigação das perdas de nitrogênio por lixiviação e volatilização, problemas recorrentes na agricultura tropical intensiva. Ao prolongar a disponibilidade do nutriente no solo e reduzir a frequência de aplicações, esses materiais oferecem ganhos significativos em eficiência agrônoma, em racionalização de insumos e em sustentabilidade produtiva. Além disso, a possibilidade de utilizar as FRCs para produzir fertilizantes de liberação lenta insere-se em uma estratégia de economia circular, na qual resíduos de alto impacto ambiental são reintegrados ao ciclo produtivo, com valor agregado e funcionalidade ampliada.

A análise de viabilidade ambiental, realizada a partir da perspectiva da análise de ciclo de vida (ACV), reforçou a pertinência da proposta ao indicar menores impactos em termos de pegada de carbono e consumo energético, quando comparados à produção e aplicação de fertilizantes nitrogenados convencionais, como a ureia. Essa constatação ganha relevância diante do contexto brasileiro, marcado por forte dependência de fertilizantes importados e pelos desafios da transição para uma agricultura mais sustentável e menos vulnerável às flutuações geopolíticas do mercado internacional. Assim, os resultados deste trabalho demonstram que a rota tecnológica proposta não apenas oferece uma alternativa de manejo mais eficiente do nitrogênio no solo, mas

também contribui para a redução de passivos ambientais históricos da mineração na Bacia Carbonífera Catarinense.

Diante do exposto, conclui-se que a síntese de zeólitas a partir de resíduos carboníferos é uma alternativa científica e tecnologicamente válida para atender demandas agronômicas, ambientais e econômicas. Os materiais obtidos apresentaram propriedades estruturais compatíveis com o desempenho requerido em fertilizantes de liberação lenta e mostraram potencial para aplicação em larga escala, desde que acompanhados de estudos adicionais em condições de campo e de avaliações econômicas mais abrangentes. Este trabalho, portanto, fornece bases sólidas para o avanço de pesquisas na interface entre ciência dos materiais e ciências agrárias, ao mesmo tempo em que contribui para a formulação de soluções alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, à valorização de resíduos minerais e à segurança alimentar em longo prazo.

## REFERÊNCIAS

- ABBADI, Alaa; MUCSI, Gábor. A review on complex utilization of mine tailings: recovery of rare earth elements and residue valorization. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 3, p. 1-18, jun. 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2024.113118>.
- ACORDI, Juliana *et al.* Waste valorization of coal mining waste from a circular economy perspective: a brazilian case study based on environmental and physicochemical features. *Resources Policy*, v. 80, p. 1-14, jan. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resourpol.2022.103243>.
- ALLOWAY, B. J. Zinc in Soils and crop nutrition. 2. ed. Belgium And Paris: Iza And Ifa Brussels, 2008. 139 p.
- ALMEIDA, R. E. M. Fertilizantes de eficiência aumentada: uso de ureia de liberação controlada ou com inibidores em sistemas agrícolas sustentáveis. Palmas: Embrapa, 2016. 32 p. ISSN 2318-1400.
- AMARAL FILHO, Juarez R. do *et al.* Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 3, p. 347-353, set. 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672013000300012>.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7348-07: Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2007.
- ARMBRUSTER, T.; GUNTER, M. E.. Crystal Structures of Natural Zeolites. *Reviews In Mineralogy And Geochemistry*, v. 45, n. 1, p. 1-67, 1 jan. 2001. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>.
- ASHBY, M.F. Materials and the Environment. Eco-Informed Material Choice. 1st Edition, Butterworth Heinemann, Oxford, 129-136, 161-174, 265-365. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 77 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14044:2006: Gestão ambiental — Avaliação do ciclo de vida — Requisitos e orientações. Rio de Janeiro, 2009. 80 p.
- AUERBACH, S. M. *et al.* Handbook of Zeolite Science and Technology. 2. ed. New York: CRC Press, 2013.
- AZEEM, Babar *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal Of Controlled Release*, v. 181, p. 11-21, maio 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. AtlAs of Zeolite frAmework types. 6. ed. Elsevier, 2007. 405 p. [https://www.iza-structure.org/books/Atlas\\_6ed.pdf](https://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf).



BANSIWAL, A. K. *et al.* Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, v. 54, n. 13, p. 4773-4779, 28 maio 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/jf060034b>.

BEIG, B. *et al.* Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. *Journal Of Plant Nutrition*, v. 43, n. 10, p. 1510-1533, 31 mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.1080/01904167.2020.1744647>.

BELARDI, G. *et al.* Crystallization of K-L and K-W zeolitas from fly-ash. *Resources, Conservation and Recycling*, v.24, p. 167-181, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00016-0).

BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M. Uso de zeólitas na agricultura. In: LOUREIRO, F. E. L. *et al.* (org.). *Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p. 493–508.

BERNARDO, M. P. *et al.* Controlled Release of Phosphate from Layered Double Hydroxide Structures: dynamics in soil and application as smart fertilizer. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 5152-5161, 14 fev. 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04806>.

BERNARDO, M. P. *et al.* Fertilizante fosfatado de liberação controlada baseado em hidróxidos duplos lamelares. *Embrapa, São Carlos*, v. 1, n. 1, p. 1-4, nov. 2017.

BHARDWAJ, D. *et al.* Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 227-228, p. 292-300, ago. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.058>.

BHASKARA R., A.; SILVA, J. C. Mineralogia de alguns zeolitos do Nordeste. *Arquivos de Geologia, Recife*, n. 4, p. 33-47, 1963.

BORTOLETTO-SANTOS, R. *et al.* Biodegradable oil-based polymeric coatings on urea fertilizer: n release kinetic transformations of urea in soil. *Scientia Agricola*, v. 77, n. 1, p. 1-9, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-992x-2018-0033>.

BORTOLETTO-SANTOS, R. *et al.* Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: the kinetic aspects of urea release. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 33, p. 123-150, 9 maio 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/app.43790>.

BORTOLETTO-SANTOS, R. *et al.* Polyurethane nanocomposites can increase the release control in granulated fertilizers by controlling nutrient diffusion. *Applied Clay Science*, v. 199, p. 105874-10586, dez. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2020.105874>.

BRASIL. Lei nº 14.299, de 5 de janeiro de 2022. Lei da Transição Energética Justa (TEJ). *Diário Oficial da União: seção 1*, Brasília, DF, 6 jan. 2022. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2022/lei/114299.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2022/lei/114299.htm)

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Relatório Nacional de Carvão Mineral. Brasília: MME, 2021.

BU, N. *et al.* Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 31, n. 7, p. 2699-2710, jul. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2020.04.035>.

CAMARGO, F. A. O. *et al.* Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 21, n. 4, p. 575-579, dez. 1997. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06831997000400007>.

CAMPOVERDE, J.; GUAYA, D. From Waste to Added-Value Product: synthesis of highly crystalline lta zeolite from ore mining tailings. *Nanomaterials*, v. 13, n. 8, p. 1295, 7 abr. 2023. <http://dx.doi.org/10.3390/nano13081295>.

CANTARELLA, H. *et al.* Fruit yield of Valencia sweet orange fertilized with different N sources and the loss of applied N. *Nutrient Cycling In Agroecosystems*, v. 67, n. 3, p. 215-223, nov. 2003. <http://dx.doi.org/10.1023/b:fres.0000003600.20499.76>.

CANTARELLA, Heitor *et al.* Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: a review. *Journal Of Advanced Research*, v. 13, p. 19-27, set. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.008>

CANTARELLA, Heitor *et al.* Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. *Scientia Agricola*, v. 65, n. 4, p. 397-401, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-90162008000400011>.

CAO, Chunyan *et al.* Zeolites synthesized from industrial and agricultural solid waste and their applications: a review. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 5, p. 110898-110896, out. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.110898>.

CARDOSO, A. T.; FAN, F. M. Mining's legacy: unraveling the impacts of acid mine drainage on the rivers and streams of the santa catarina coal region, brazil. *Geochimica Brasiliensis*, [S.L.], v. 38, p. 1-12, 21 maio 2024. <http://dx.doi.org/10.21715/gb2358-2812.202438002>.

ČEJKA, J. *et al.* Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. A: Wiley-Vch, 2010. 881 p. DOI:10.1002/9783527630295.. (TINHA ET AL ANTES, TIRAR E SUBS)

CHEN, Y. *et al.* Synthesis, solubility and thermodynamic properties of N-A-S-H gels with various target Si/Al ratios. *Cement And Concrete Research*, [S.L.], v. 180, p. 107484-107490, jun. 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107484>.

CHERTOW, M. R. Industrial symbiosis: literature and taxonomy. *Annual Review Of Energy And The Environment*, v. 25, n. 1, p. 313-337, nov. 2000. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.energy.25.1.313>.

CHERUBINI, F.; STRØMMAN, A. H. Life cycle assessment of bioenergy systems: state of the art and future challenges. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 437-451, Jan. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.010>

- CIAMPITTI, I. A.; VYN, T. J. A comprehensive study of plant density consequences on nitrogen uptake dynamics of maize plants from vegetative to reproductive stages. *Field Crops Research*, Amsterdam, v. 121, p. 2-18, 2011.
- CLIFTON, R. A. Natural and synthetic zeolites. Washington: Bureau of Mines, 21p. (Information Circular). 1987.
- COOMBS, D. S. *et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *The Canadian Mineralogist*, A, v. 35, p. 1571-1606, ago. 1997.
- CRESPO, G. Effect of zeolite on the efficiency of the N applied to *Brachiaria decumbens* in a red ferrallitic soil. *Cuban Journal of Agricultural Science*, La Habana, v. 23, n. 2, p. 207-212, 1989.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, v. 103, n. 3, p. 663-702, 21 fev. 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/cr020060i>.
- CUNHA, L. G. S. Cenários e desafios da indústria de fertilizantes. 2017. 63 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and applications. 4. ed. Institut Géopolymère, 2015. 38 p.
- DIMKPA, C. O. *et al.* Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives. *Science Of The Total Environment*, v. 731, p. 1-13, ago. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139113>.
- ELIA V. *et al.* Measuring circular economy strategies through index methods: a critical analysis. *J. Clean. Prod.* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.196>.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 2018. 412p.
- ESWARAIAH, C. *et al.* Minimization of fines generation in size reduction of coals by impact crusher. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 7, p. 704-714, jul. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.01.001>.
- EUROPEAN COMMISSION – JOINT RESEARCH CENTRE. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook: General guide for Life Cycle Assessment – Detailed guidance. 1. ed. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010.
- FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C. Enhancing Nitrogen Use Efficiency in Crop Plants. *Advances In Agronomy*, p. 97-185, 2005. [http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2113\(05\)88004-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2113(05)88004-6).
- FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C.; CLARK, R.B. Micronutrients in crop production. *Advances in Agronomy*, v.77, p.185-268, 2002.

FARACO, M.N.s. *et al.* An overview of the coal circularity in Brazil: a new sustainable approach based on sampling method, characterization, and waste valorization. *Resources Policy*, v. 102, p. 105496, mar. 2025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resourpol.2025.105496>.

FENG, Min *et al.* Recent progress in synthesis of zeolite from natural clay. *Applied Clay Science*, v. 243, p. 107087, out. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2023.107087>.

FERRET, L. S. Zeólitas de Cinzas de Carvão Síntese e Uso. 2004. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Pggcem, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FINNVEDEN, G. *et al.* Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal Of Environmental Management*, v. 91, n. 1, p. 1-21, out. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.018>.

FLANIGEN, M., MUMPTON, F. A. Commercial properties of natural zeolites. *Reviews in Mineralogy*, n. 4, p. 165-175, 1981.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. The State of Food and Agriculture 2020 – Overcoming water challenges in agriculture. 2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. The State of Food and Agriculture 2021 – Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Roma: FAO, 2021.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. The State of Food and Agriculture 2022 – Leveraging automation to transform agrifood systems. Roma: FAO, 2022.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. The State of Food and Agriculture 2023: Revealing the true cost of food to transform agrifood systems. Rome: FAO, 2023.

FOUNDATION, Ellen Macarthur. What is the meaning of a circular economy and what are the main principles? Disponível em: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview>. Acesso em: 15 jul. 2025.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 77-83, mar. 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132012000100013>.

GASQUES, J.G.; BACCHI, M.R.P.; BASTOS, E.T. Crescimento e Produtividade da Agricultura Brasileira de 1975 a 2016. Rio de Janeiro: Ipea, 2018. (Nota Técnica, n. 4).

GHASEMI, Z. *et al.* Synthesis of nanozeolite sodalite from rice husk ash without organic additives. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, v. 89, n. 3, p. 601-608, 7 dez. 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.20441>.

GOEDERT, W. J. *et al.* Eficiência agronômica de fosfatos naturais, fosfatos parcialmente acidulados e termofosfatos em solo de cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 25, n. 4, p. 521-530, abr. 1990.

GOMES, C. F. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian., 1988. 457 p.

GONÇALVES, C. N.; *et al.* Sucessões de culturas com plantas de cobertura e milho em plantio direto e sua influência sobre o nitrogênio no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 24, n. 1, p. 153-159, mar. 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832000000100017>.

GRANTA DESIGN. CES Selector 2016. Cambridge: Granta Design, 2015. Disponível em: <https://www.composites.media/granta-design-releases-ces-selector-2016>.

GUIMARÃES, G. G. F. *et al.* Comparison of urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide and oxidized charcoal for conserving urea-N in soil. *Journal Of Plant Nutrition And Soil Science*, v. 179, n. 4, p. 520-528, 15 jun. 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.201500622>.

GUINÉE, J.B. *Handbook on life cycle assessment - Operational guide to the ISO standards*, Kluwer Academic Publishers. 2002.

GUO, J. *et al.* Synthesis of a high-iron fly-ash-based Na-X molecular sieve and its application in the adsorption of low concentration of CO<sub>2</sub>. , v. 14, 1686-1696, 2024.

GUO, S. *et al.* New Insights into the Nitrogen Form Effect on Photosynthesis and Photorespiration. *Pedosphere*, v. 17, n. 5, p. 601-610, out. 2007. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160\(07\)60071-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160(07)60071-x).

GUZZO, P. L. Quartz. In: *Centro de tecnologia mineral (CETEM). Coleção Mineralis: minerais industriais*. Rio de Janeiro: CETEM, 2018. Disponível em: [http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1120/1/31.%20QUARTZO vers%C3%A3o02.pdf](http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1120/1/31.%20QUARTZO%20vers%C3%A3o02.pdf).

HAUSCHILD, M. Z. *et al.* *Life Cycle Assessment - Theory and Practice*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3>. 2018.

HERMASSI, M. *et al.* Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. *Science Of The Total Environment*, v. 731, p. 139002, ago. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139002>.

HERNÁNDEZ-HUESCA R., *et al.* Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in natural zeolites. *Sep. Purif. Technol.* 15, 163-173. 1999. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00094-X)

HONG, J. *et al.* Conversion of Coal Fly Ash into Zeolite Materials: synthesis and characterizations, process design, and its cost-benefit analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 40, p. 11565-11574, 29 set. 2017. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02885>. Colocar et al no texto, caso não tenha)

HUGHES, N. *et al.* A review of the dry methods available for coal beneficiation. *Minerals Engineering*, v. 216, p. 108847, set. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108847.7](http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108847.7). Colocar et al no texto, caso não tenha)

HUNGRIA, M. *et al.* A importância do processo de fixação biológica do nitrogênio para a cultura da soja: componente essencial para a competitividade do produto brasileiro. Londrina: Embrapa Soja, 2007. 80 p. (Embrapa Soja. Documentos, 283)

IAEA International Atomic Energy Agency. Tracer manual on crops and soils. Vienna, 1976. 277p. (Technical Report Series n° 121).

INGLEZAKIS, V.J.; ZORPAS, A. A. Heat of Adsorption, Adsorption Energy and Activation Energy in Adsorption and Ion Exchange Systems. *Desalination and Water Treatment*, 39, 149-157. 2012.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Disponível em: [https://www-ipcc-ch.translate.goog/2024/?\\_x\\_tr\\_hl=pt&\\_x\\_tr\\_pto=tc&\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=pt](https://www-ipcc-ch.translate.goog/2024/?_x_tr_hl=pt&_x_tr_pto=tc&_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=pt).

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2022. Paris: IEA, 2022.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION. IFA Annual Report 2023. Paris: IFA, 2023.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION. World fertilizer trends and outlook to 2022. Paris: IFA, 2022.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 14040:2006 – Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. Geneva: ISO, 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 14044:2006 – Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines. Geneva: ISO, 2006.

International Zeolite Association. (2024). Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org>.

IZIDORO, J.C. *et al.* Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal Of Sustainable Mining*, v. 18, p. 277-286, dez. 2019. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001](http://dx.doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001).

JADOSKI, S. O. *et al.* Características da lixiviação de nitrato em áreas de agricultura intensiva. *Pesquisa Aplicada e Agrotecnologia*, v. 6325, n. 3, p. 193–200, 2010.

JAROSZ, R. *et al.* The use of zeolites as an addition to fertilisers – A review. *Catena*, v. 213, p. 1-13, jun. 2022. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2022.106125](http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2022.106125).



- JOHNSON, E.B.G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review. *Applied Clay Science*, v. 97-98, p. 215-221, ago. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>.
- JOUENNE, C. Les matières premières céramiques. Paris: Éditions Septima, 1984.
- KALAPATHY, U. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, v. 73, n. 3, p. 257-262, jul. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00127-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00127-3).
- KALKREUTH, W. *et al.* Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin. South Santa Catarina coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*. 84(3-4), 213-223. 2010.
- KHALEQUE, A. *et al.* Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: a review. *Environmental Advances*, v. 2, p. 1-24, dez. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019](http://dx.doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019).
- KIANFAR E. *et al.* Synthesis and modification of Zeolite ZSM-5 catalyst with solutions of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) and sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) for Methanol to Gasoline Conversion. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 16, no. 7, 2018. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0229>
- KIRCHHERR, J. *et al.* Conceptualizing the Circular Economy (Revisited): An Analysis of 221 Definitions. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 194, p. 107001, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107001>.
- KOPPE, C. J.; COSTA, L. C. F. J. 2002. Processo de Lavra e Beneficiamento de Carvões, Mineração. Pp. 14 -27. In: C. E. Teixeira and R. J. M. Pires (eds.). *Meio Ambiente e Carvão: Impactos de Exploração e Utilização*. Fepam, Porto ALEGRE, RS. 498p.
- KORDALA, N.; WYSZKOWSKI, M. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*, v. 29, n. 5, p. 1069, 29 fev. 2024. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules29051069>.
- KRÓL, M. K.; JELEN, P. The Effect of Heat Treatment on the Structure of Zeolite A. *Materials*, v. 14, n. 16, p. 4642, 18 ago. 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14164642>.
- KUNECKI, P. *et al.* 2021. Influence of the fly ash fraction after grinding process on the hydrothermal synthesis efficiency of Na-A, Na-P1, Na-X and sodalite zeolite types. *Int J Coal Sci Technol* 8, 291–311. <https://doi.org/10.1007/S40789-020-00332-1>.
- LAWRENCIA, D. *et al.* Controlled Release Fertilizers: a review on coating materials and mechanism of release. *Plants*, v. 10, n. 2, p. 238-250, 26 jan. 2021. <Http://dx.doi.org/10.3390/plants10020238>.
- LAWTON, K. *et al.* Movimento e perdas por lixiviação de nutrientes solúveis aplicados a solos do Estado do Ceará, Brasil. *Ciência Agronômica*, Fortaleza, v.8, n.1/2, p.9-18, 1978.
- LEPSCH, I. F. 19 Lições de Pedologia. São Paulo: Oficina de textos, 2011.

- LI, J. *et al.* Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 242–252, jan. 2014.
- LI, Panwu *et al.* Effect of Nanobubbles on the Slime Coating of Kaolinite in Coal Flotation. *Acs Omega*, v. 5, n. 38, p. 24773-24779, 17 set. 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c03380>.
- LIU, J. *et al.* Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal Of Cleaner Production*, v. 209, p. 528-537. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.263>.
- LOIOLA, A. R. *et al.* 2012. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *J Colloid Interface Sci* 367, 34–39.
- LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 35 p. CETEM/CNPp (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995.
- MADHU, J. *et al.* CO<sub>2</sub> adsorption performance of template free zeolite A and X synthesized from rice husk ash as silicon source. *Rsc Advances*, v. 12, n. 36, p. 23221-23239, 2022. <http://dx.doi.org/10.1039/d2ra04052b>.
- MALAVOLTA, E. ABC da adubação. 4.ed.rev.aum. São Paulo, Agronômica Ceres, 1979. 255 p. il. 1979.
- MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. Editora Agronômica Ceres, São Paulo, 638 p. 2006.
- MARION, C. *et al.* The potential for dense medium separation of mineral fines using a laboratory Falcon Concentrator. *Minerals Engineering*, v. 105, p. 7-9, maio 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.008>.
- MARKET ANALYSIS REPORT. Zeolite Market Size, Share and Trends Analysis Report by Application (Catalyst, Adsorbent, Detergent Builder), by Product (Natural, Synthetic), By Region (North America, Europe, APAC, CSA, MEA), and Segment Forecasts, 2022–2030. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zeolites-market>
- MARKETSandMARKETS. ControlledRelease Fertilizers Market – Global Forecast to 2028. MarketsandMarkets, 2023.
- MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of Higher Plants. Vol. 89, Academic Press, London, 651. 2012. <https://www.elsevier.com/books/marschners-mineral-nutrition-of-higher-plants/marschner/978-0-12-384905-2>
- MEIRELLES, N. M. F. *et al.* Absorção e lixiviação de nitrogênio em cultura de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) *Rev. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 4: 83-88, 1980.
- MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, v. 56, p. 340-346, 2010. 10.1590/S0366-69132010000400005.



- MLONKA-MęDRALA, A. Recent Findings on Fly Ash-Derived Zeolites Synthesis and Utilization According to the Circular Economy Concept. *Energies*, v. 16, n. 18, p. 1-21, 13 set. 2023. <http://dx.doi.org/10.3390/en16186593>.
- MOISÉS, M. P. *et al.* Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash. *Materials Letters*, v. 108, p. 243-246, out. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.086>.
- MONSANI, J. A. Desenvolvimento de argamassas cimentícias a partir da valorização de minerais contidos em rejeitos de carvão catarinense. 2022. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.
- MORENO, N. *et al.* Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 17, p. 3526–3534, 2001. <https://doi.org/10.1021/es0002924>.
- MOTSI, T. *et al.* Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, v. 92, n. 1–2, p. 42–48, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>.
- MTHOMBENI, N.H., *et al.* 2018. Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: A column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite. *J Environ Chem Eng* 6, 4008–4017. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.05.038>
- MUMPTON, F. A. La roca mágica: usos agrícolas de la zeolita natural en el mundo. *Ciencia y Desarrollo*, v. 25, n. 146, p. 20–29, 1999.
- NAKHLI, S.A.A. *et al.* Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention. *Water, Air, e Soil Pollution*, v. 228, n. 12, p. 464, 2017.
- NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Madison, WI: Soil Science Society of America / American Society of Agronomy. 1996.
- NURDINI, N. *et al.* Thermally-induced color transformation of hematite: insight into the prehistoric natural pigment preparation. *Heliyon*, v. 8, n. 8, e10377, 2022. .
- OLIVEIRA, J. A. de *et al.* Volatilização de Amônia Proveniente de Ureia Compactada com Enxofre e Bentonita, em Ambiente Controlado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 5, p. 1558-1564, out. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832014000500021>.
- OLIVEIRA, K. A. de. Sistemática CPQvA para a valorização de resíduos sólidos industriais: um guia para tomada de decisão. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- OLIVEIRA, M. P. *et al.* Mercado de fertilizantes: Dependência de importações do Brasil. *Revista Interface Tecnológica*, v. 16, n. 1, p. 489-498, 2019.

- OLIVO, E. F. *et al.* Systematic Selection of Waste from Run-of-Mine Coal Processing as Sustainable Raw Materials for Organo-Mineral Fertilizer Production. *Sustainability*, v. 17, n. 4, p. 1-14, 7 fev. 2025. <http://dx.doi.org/10.3390/su17041350>.
- OLIVO, E. F. *et al.* Technosol Development Based on Residual Fraction of Coal Tailings Processing, Agro-Industrial Waste, and Paper Industry Waste. *Sustainability*, v. 16, n. 17, p. 1-18, 29 ago. 2024. <http://dx.doi.org/10.3390/su16177471>.
- Organisation for economic cooperation and development; food and agriculture organization of the united nations. OECDFAO Agricultural Outlook 20232032. Paris: OECD Publishing, 2023.
- PAGLIARI, L. *et al.* A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n. 15-16, p. 3403-3410, dez. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.014>.
- PARK, M. *et al.* Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. *Journal of Controlled Release*, v. 106, n. 1–2, p. 44–50, ago. 2005.
- PEREIRA, E. I. *et al.* Urea–Montmorillonite-Extruded Nanocomposites: a novel slow-release material. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, v. 60, n. 21, p. 5267-5272, 21 maio 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/jf3001229>.
- PÉREZ-BOTELLA, E. *et al.* Zeolites in Adsorption Processes: state of the art and future prospects. *Chemical Reviews*, v. 122, n. 24, p. 17647-17695, 19 out. 2022. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- PERRY, R. H. *et al.* Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
- PHENGSAART, T. *et al.* Conventional and recent advances in gravity separation technologies for coal cleaning: a systematic and critical review. *Heliyon*, v. 9, n. 2, p. 1-27, fev. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13083>.
- PICKERING, H. W. *et al.* Zeolite/rock phosphate—a novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. *Scientia Horticulturae*, v. 94, n. 3–4, p. 333–343, jun. 2002.
- PIERRE, W. H. Nitrogenous Fertilizers and Soil Acidity: I. Effect of Various Nitrogenous Fertilizers on Soil Reaction 1. *Agronomy Journal*, v. 20, n. 3, p. 254–269, 1928.
- PINO, N. J. S. *et al.* Phosphorus and potassium release from phillipsite-based slow-release fertilizers. *Journal of Controlled Release*, v. 34, n. 1, p. 25–29, abr. 1995.
- PRASETYOKO, D. *et al.* Synthesis of zeolite beta directly from rice husk ash: effect of reaction composition on crystallinity of zeolite beta. *Indonesian Journal Of Chemistry*, v. 6, n. 1, p. 11-15, 13 jun. 2010. <http://dx.doi.org/10.22146/ijc.21765>
- QUEROL, X. *et al.* Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, v. 62, n. 2, p. 171–180, fev. 2006. [10.1016/j.chemosphere.2005.05.029](http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.029)

- QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, p. 413–423, 2002. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00124-6.
- RADDANT, M.; KENETT, D. Y. Interconnectedness in the global financial market. *Journal Of International Money And Finance*, v. 110, p. 102280, fev. 2021. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jimonfin.2020.102280>.
- RAIJ, B. *et al.* Adubação fosfatada no Brasil. Planaltina: EMBRAPA, CPAC, 1992. 326 p. (CPAC. Documentos, 21).
- RAUPP-PEREIRA, F. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias. 2006. Universidade de Aveiro. <http://hdl.handle.net/10773/4909>, Aveiro, 2006.
- REETZ, H. F. Fertilizers and their efficient use. 1o ed. Paris, France: International Fertilizer industry Association, IFA, 2018.
- REINERT, D.J.; REICHERT, J.M. Propriedades físicas do solo. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.
- RESENDE N. G. A. M. *et al.* Zeólitas Naturais. In: Centro de tecnologia mineral (CETEM). Coleção Mineralis: minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM, cap 39. 2008. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1143/1/39.%20ZEÓLITAS%20NATUR%20REVISADO.pdf>
- REYES, C.A.R. *et al.* Nucleation and Growth Process of Sodalite and Cancrinite from Kaolinite-rich Clay under Low-temperature Hydrothermal Conditions. *Materials Research*, 16(2), 424–438. 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000010>.
- REZENDE, N. G. A. M.; ANGÉLICA, R. S. Sedimentary zeolites in Brazil. *Mineralogica et Petrographica Acta*, Bologna, v. 42, p. 71- 82, 1991.
- RODRÍGUEZ-IZNAGA, I. *et al.* Ion Exchange in Natural Clinoptilolite: aspects related to its structure and applications. *Minerals*, v. 12, n. 12, p. 1628, 17 dez. 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/min12121628>.
- ROSSO-NETO, L. *et al.* Sustainable steel production: Evaluating the reduction kinetics of iron ore self-reducing briquettes with eucalyptus charcoal. 2024. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2024.142426>.
- SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R., *et al.* 2016. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. *Microporous and Mesoporous Materials* 226, 267–277. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.01.037>.
- SANGOI, L. *et al.* Volatilização de N-NH<sub>3</sub> em decorrência da forma de aplicação de uréia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 687-692, ago. 2003. ISSN 0103-8478.
- SANTOS, H. G. *et al.* Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5. ed. Brasília: Embrapa, 2018. 355 p.

SANTOS, R. B. Estudo do comportamento difusional de nutrientes em filmes de revestimento poliméricos: compreensão de processos de liberação controlada de fertilizantes. 2019. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

SARTORI, R. H. Eficiência de uso de nitrogênio e enxofre pela cana-de-açúcar (primeira e segunda rebrota) em sistema conservacionista (sem queima). 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB/CPRM). Relatório executivo 2020 (em editoração): Ação 125 F – Implementação da Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera de Santa Catarina. Porto Alegre: Departamento de Gestão Territorial; Superintendência Regional de Porto Alegre; Núcleo de Criciúma, dez. 2020.

Shaviv, A. Controlled release fertilizers. In Proceedings of the IFA International Workshop on Enhanced Efficiency Fertilizers, International Fertilizer Industry Association, Frankfurt, Germany. 2005.

SHAVIV, A.; MIKKELSEN, R. L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - A review. *Fertilizer Research*, v. 35, n. 1-2, p. 1-12, fev. 1993. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00750215>.

SHI, L. *et al.* The complementary effects of Fe and metalloids on the saturation magnetization of Fe-based amorphous alloys. *Intermetallics*, v. 131, p. 107116, abr. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107116>.

SHINZATO, M.C. *et al.* Mineral sorbents for ammonium recycling from industry to agriculture. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-18, 2020.

SHOJI, S. *et al.*, Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality. *Communications In Soil Science And Plant Analysis*, v. 32, n. 7-8, p. 1051-1070, 30 abr. 2001. <http://dx.doi.org/10.1081/css-100104103>.

SILVA, D. De F. *et al.* Lixiviação de nitrato e amônio no perfil de Latossolo cultivado com milho irrigado. In: Embrapa Milho e Sorgo-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: Congresso Nacional De Irrigação E Drenagem, 19., 2009, Montes Claros. Os efeitos multiplicadores da agricultura irrigada: anais. Montes Claros: ABID, 2009., 2009.

SILVA, T. D. *et al.* Síntese e caracterização de zeólitas do tipo CaX a partir de cinzas leves de carvão mineral. *R. Gestão e Sustentabilidade Ambiental*, n. 9, p. 951–963, 2020.

SIMÃO, L. *et al.* 2023. Potentiality of coal mining waste to obtain geopolymers. *Cerâmica*.

SIMÃO, L. *et al.* E. F. Produção sustentável de alimentos utilizando zeólita. In: CIAGRO (Pernambuco) (org.). Inovação, Gestão e Sustentabilidade na Agroindústria. Recife: IIDV, 2021. p. 1-14. <https://doi.org/10.31692/IICIAGRO.0206>

Sindicato das Indústrias da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC). Saúde e Segurança (2023). Disponível em: <[https://www.siecesc.com.br/saude\\_e\\_seguranca](https://www.siecesc.com.br/saude_e_seguranca)>. Acesso em: 10 set. 2023.

Sociedade Brasileira De Ciência Do Solo. Manual de Adubação e de Calagem Para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004.

SOLTYS, L. *et al.* Zeolite-based Composites as Slow Release Fertilizers (Review). Physics and Chemistry of Solid State, v. 21, n. 1, p. 89-104, 29 mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.15330/pcss.21.1.89-104>.

SOMMERVILLE, R. *et al.* Producing a synthetic zeolite from improved fly ash residue. International Journal Of Mineral Processing, v. 124, p. 20-25, nov. 2013. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.005).

SOUZA, I. M. S.; *et al.* The use of clinoptilolite as carrier of nitrogened fertilizer with controlled release. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4171–4177, ago. 2018.

STEWART, B. A. Soil conditioners. Madison: Soil Science Society of America. 1975. 186 p. (Special Publication, 7).

TABATABAI, M.A.; BREMNER, J.M. Assay of urease activity in soils. Soil Biology And Biochemistry, v. 4, n. 4, p. 479-487, nov. 1972. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-0717\(72\)90064-8](http://dx.doi.org/10.1016/0038-0717(72)90064-8).

TANG, L. *et al.* Synthesis of zeolite SSZ-24 using a catalytic amount of SSZ-13 seeds. Inorganic Chemistry Frontiers, v. 6, n. 11, p. 3097-3103, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c9qi00971j>.

THAKUR, S.; KARAK, N. Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials. Progress In Organic Coatings, v. 76, n. 1, p. 157-164, jan. 2013. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.001](http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.001).

THOMMES, M. *et al.* “Physisorption of gases ... evaluation of surface area and pore size distribution.” Pure and Applied Chemistry, 2015. DOI:

TIECHER, F. *et al.* Influence of the Quartz Deformation Structures for the Occurrence of the Alkali–Silica Reaction. Materials, 11(9), 1692, 2018.

TRENKEL, M.E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 167 p.

TUNG-MING, L.; DENNIS, D. Controlled and renewable release of phosphorous in soils from mixtures of phosphate rock and NH<sub>4</sub> – exchanged clinoptilolite. Zeolites, v. 6, p. 129-132, 1986.

UNITED NATIONS. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. New York. 2015. [Tradução livre: Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável].

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Global fertilizer market challenged by Russia's invasion of Ukraine. Amber Waves, set. 2023.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries 2022: Potash. Reston, VA: USGS, 2022. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-potash.pdf>

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY; AMERICAN BUREAU OF ANALYSIS. Acid Potential (AP) methodology for estimating acidity from sulfide sulfur in materials. 2003.

VERBOEKEND, D. *et al.* Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. Chemical Society Reviews, v. 45, n. 12, p. 3331-3352, 2016. //dx.doi.org/10.1039/c5cs00520e.

VOLZA. Global export data: Nitrogen Fertilizer — top exporters edge: EU, Russia, and China. Dados atualizados até abril 2024. Volza Export Trade Data. 2024.

WALENTA, G.; FÜLLMANN, T. Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions. Powder Diffraction, v. 19, n. 1, p. 40-44, mar. 2004. <http://dx.doi.org/10.1154/1.1649328>.

WEILER, J.; SCHNEIDER, I. A. H. Pyrite utilization in the carboniferous region of Santa Catarina, Brazil – potentials, challenges, and environmental advantages. REM: International Engineering Journal, v. 72, n. 3, p. 515–522, 2019. <https://doi.org/10.1590/0370-44672018720139>

WIŚNIEWSKA, M. *et al.* Adsorption mechanism of poly(vinyl alcohol) on the surfaces of synthetic zeolites: sodalite, Na–P1 and Na–A. Adsorption, v. 25, p. 567–574, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00044-2>

XU, H. *et al.* Testing CIELAB-based color-difference formulae using large color differences. Optical Review, v. 8, p. 487–494, nov. 2001.

YARA INTERNATIONAL ASA. *Yara fourth-quarter report 2024*. Disponível em: <https://www.yara.com/siteassets/investors/057-reports-and-presentations/quarterly-reports/2024/4q-2024/yara-4q-2024-report.pdf>

YUAN, J.; *et al.* Preparation of Zeolite F as Slow Release Fertilizers from K-Feldspar Powder. ChemistrySelect, v. 2, n. 33, p. 10722–10726, 21 nov. 2017.

ZEN, B. P. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ZHAO, Y. *et al.* 2022. Toward understanding the activation and hydration mechanisms of composite activated coal gangue geopolymer. Constr Build Mater 318, 125999.

ZHOU, C. *et al.* Recent progress and potential challenges in coal upgrading via gravity dry separation technologies. Fuel, v. 305, p. 1-28, dez. 2021. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121430](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121430).

ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. Titanium-Containing Zeolites. A Periodic ab Initio Hartree–Fock Characterization. The Journal Of Physical Chemistry B, v. 102, n. 8, p. 1411-1417, 30 jan. 1998. <http://dx.doi.org/10.1021/jp972343y>.

ZINGANO, A. C.; *et al.* Carvão Mineral: Um Estudo sobre o Consumo Nacional e Respectivas Emissões de CO<sub>2</sub>. In: XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, outubro de 2007.

ZOCHE, J. J. *et al.* Technosols in coal mining areas: viability of combined use of agro-industry waste and synthetic gypsum in the restoration of areas degraded. Cleaner Engineering And Technology, v. 13, p. 1-11, abr. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2023.100618](http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2023.100618).