

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Produção de concentrados zeolíticos a partir do lodo de ETA

Thais Beatriz Miqueleti de Sena

São Carlos
2024

Thais Beatriz Miqueleti de Sena

Produção de concentrados zeolíticos a partir do lodo de ETA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos
2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:



Documento assinado digitalmente

THAIS BEATRIZ MIQUELETI DE SENA

Data: 21/03/2025 11:08:13-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Sena, Thais Beatriz Miqueleti de

Produção de concentrados zeolíticos a partir do lodo de ETA / Thais Beatriz Miqueleti de Sena. — São Carlos, 2024.

71 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

1. lodo de estações de tratamento de água. 2. Síntese hidrotérmica. 3. Zeólita. 4. Fertilizantes. 5. Macronutrientes. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta dissertação. Sem o apoio e a ajuda de tantas pessoas, este trabalho não teria sido possível.

Primeiramente, agradeço à minha família, meus pais José Jorge Francisco de Sena e Eliete Aparecida Miqueleti de Sena e minha irmã Talita, por seu amor incondicional, apoio contínuo e por sempre acreditarem em mim. Vocês foram minha base e inspiração ao longo de toda minha trajetória acadêmica.

Ao meu orientador, Dr. Caue Ribeiro, expresso minha sincera gratidão por sua orientação precisa, paciência inesgotável e valiosos conselhos. Sua dedicação e incentivo foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

À Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira, pesquisadora que admiro muito, meu sincero agradecimento. Conhecer o seu trabalho me motivou a seguir a carreira acadêmica. Agradeço por todo incentivo, suporte e por ter me acolhido e indicado ao Dr Caue. Sua presença foi ímpar em todos momentos desta jornada.

À pesquisadora Dra. Raquel C. Machado por todo suporte e auxílio nesta caminhada. Seus conhecimentos analíticos foram um grande incentivo para gostar ainda mais da Química Analítica.

Aos meus colegas de laboratório e do grupo de pesquisa CatFert e GAIA, agradeço pela amizade, apoio emocional e por todos os momentos de descontração que tornaram esta jornada mais leve e prazerosa.

Ao meu namorado João, agradeço por seu amor, paciência e por estar ao meu lado em todos os momentos, bons e difíceis. Sua presença foi fundamental para que eu pudesse manter o foco e a motivação ao longo deste processo.

Agradeço também a todos os analistas da Embrapa Instrumentação e Pecuária Sudeste, e também a equipe da CAQI por todo o suporte, ensinamentos e pela dedicação ao longo da minha formação. Cada um de vocês contribuiu de forma única e valiosa para este momento.

À FAPESP e a SABESP, pelo apoio financeiro concedido através do processo n°2020/1210-3 e . n°2023/02665-1.

E, finalmente, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Cada palavra de incentivo, cada gesto de apoio, foi essencial para que eu pudesse concluir esta dissertação.

Muito obrigada à todos

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas o que importa é que devemos ter perseverança e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos dotados para alguma coisa e que essa coisa deve ser atingida a qualquer custo.”

- Marie Curie

Resumo

A crescente preocupação ambiental e a necessidade de encontrar soluções sustentáveis para o tratamento de resíduos gerados por estações de tratamento de água (ETAs) motivaram a realização deste trabalho, que teve como objetivo sintetizar concentrados zeolíticos a partir de lodos selecionados de ETAs, caracterizar esses materiais e avaliar seu comportamento em experimentos de incubação do material em solo. Inicialmente, obteve-se as amostras representativas de lodos de ETAs em diferentes períodos do ano, provenientes de estações consideradas modelo pela empresa SABESP, que forneceu os resíduos. Selecionou-se essas amostras no início do processo de produção dos concentrados zeolíticos. Para garantir a estequiometria adequada para a precipitação de zeólitas, tornou-se necessário corrigir a proporção de Si/Al, permanecendo uma relação de 1:1 mol Si:Al. A partir dessas amostras, os concentrados zeolíticos foram sintetizados utilizando o método hidrotermal e, posteriormente, em autoclave para produção do material em escala pré-piloto, em meio alcalino contendo NaOH 4 mol L⁻¹. O processo ocorreu à 120°C durante 5 horas de envelhecimento. O produto final consistiu em uma mistura de zeólita e outras fases minerais, avaliadas por meio de técnicas de caracterização padrão, incluindo análise mineralógica por difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X, avaliação morfológica por microscopia eletrônica de varredura, análise da área superficial e volume de poros por fisissorção de N₂, e análise termogravimétrica para estudar o rendimento. Um aspecto crucial do estudo foi a avaliação da efetiva imobilização de alumínio na estrutura zeolítica, feita após análise química de alíquotas coletadas em diferentes meios (ácidos orgânicos, inorgânicos, neutro e alcalino) nos quais o material foi submetido à agitação por um período de até 312 horas. Além disso, testes de incubação em solos e areia foram realizados, nos quais houve a incorporação do material sintetizado além de um fertilizante fosfatado solúvel, como o superfosfato triplo (TSP). A incubação ocorreu em temperatura e umidade controladas por até 42 dias. A análise do fósforo trocável nos solos e areia após extração por solução Mehlich-3 permitiu determinar em quais condições o concentrado zeolítico afeta a capacidade de disponibilização do fósforo. Esses experimentos foram realizados com variações no ensaio para evidenciar que o lodo de ETA tratado não tem efeitos significativos de imobilização de fósforo. Os resultados deste estudo têm o potencial de contribuir significativamente para o desenvolvimento de métodos eficazes e sustentáveis para a disposição e o tratamento de resíduos de ETAs.

Palavras-chave: Lodos de estações de tratamento de água. Síntese hidrotérmica. Zeólita. Fertilizantes. Macronutrientes.

Abstract

The growing environmental concerns and the need for sustainable solutions to manage waste generated by water treatment plants (WTPs) motivated this work, which aimed to synthesize zeolitic concentrates from selected WTP sludges, characterize these materials, and evaluate their behavior in soil incubation experiments. Representative sludge samples were collected from WTPs at different times of the year, sourced from model stations managed by SABESP, which provided the residues. These samples were selected at the initial stage of zeolitic concentrate production. To ensure appropriate stoichiometry for zeolite precipitation, the Si/Al ratio was adjusted to maintain a 1:1 molar ratio of Si. The zeolitic concentrates were synthesized using the hydrothermal method, followed by processing in an autoclave for pre-pilot scale production in an alkaline medium containing $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH. The process was conducted at 120°C for a 5-hour aging period. The final product consisted of a mixture of zeolite and other mineral phases, characterized using standard techniques, including mineralogical analysis by X-ray diffraction, chemical analysis by X-ray fluorescence, morphological evaluation by scanning electron microscopy, surface area and pore volume analysis by N_2 physisorption, and thermogravimetric analysis to study yield. A crucial aspect of the study was evaluating the effective immobilization of aluminum in the zeolitic structure. This was conducted by chemically analyzing aliquots collected from different media (organic acids, inorganic acids, neutral, and alkaline), in which the material was agitated for up to 312 hours. Additionally, soil and sand incubation tests were performed, incorporating the synthesized material along with a soluble phosphate fertilizer, such as triple superphosphate (TSP). The incubation lasted up to 42 days under controlled temperature and humidity conditions. Exchangeable phosphorus in soil and sand was analyzed using Mehlich-3 extraction to determine the conditions under which the zeolitic concentrate influences phosphorus availability. These experiments highlighted that treated WTP sludge does not significantly immobilize phosphorus. The findings of this study have the potential to contribute substantially to the development of effective and sustainable methods for disposing of and managing WTP waste.

Keywords: Water treatment plant sludge. Hydrothermal synthesis. Zeolite. Fertilizers. Macronutrients.

Lista de Figuras

Figura 1. Produção de resíduos dos serviços de saneamento básico (RSB).....	7
Figura 2. Percentual da geração do lodo de ETA por região	7
Figura 3. Fluxograma do procedimento de síntese.	17
Figura 4. Procedimento de síntese dos concentrados zeolíticos a partir do lodo de ETA.....	17
Figura 5. Difrátogramas de raios-X obtidos para amostras de lodo da ETA Hortolândia coletadas trimestralmente C = caulinita; Q = quartzo.	22
Figura 6. Difrátogramas de raios-X para amostra sodalita-Na sintetizada no hidrotermal e na autoclave	24
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura para a) sodalita-Na (hidrotermal) e b) sodalita-Na (autoclave).....	25
Figura 8. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para a) sodalita-Na (hidrotermal) e b); sodalita-Na (autoclave).....	25
Figura 9. Curva de variação do potencial zeta em função do pH para a) sodalita-Na – hidrotermal com ponto isoelétrico em pH = 7,29 e b) sodalita-Na – autoclave com ponto isoelétrico em pH = 7,85.	26
Figura 10. Espectros de FTIR para as amostras sodalita-Na hidrotermal e autoclave destacando as bandas correspondentes às ligações Si–O ($\approx 1000\text{ cm}^{-1}$), Al –O ($\approx 600\text{ cm}^{-1}$) e grupos –OH ($\approx 3400\text{ cm}^{-1}$).	27
Figura 11. Difrátogramas de raios-X obtidos para amostras de lodo da ETA 4, sodalita-Na e sodalita-K.....	29
Figura 12. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para lodo 4 (a), sodalita-Na (b) e sodalita-K (c).....	30
Figura 13. Espectros de FTIR das amostras de lodo de ETA e sodalita-K, destacando as bandas correspondentes às ligações Si–O ($\approx 1000\text{ cm}^{-1}$), Al –O ($\approx 600\text{ cm}^{-1}$) e grupos –OH ($\approx 3400\text{ cm}^{-1}$).	31
Figura 14. Imagens referentes a) ao lodo 4; b) à sodalita-Na e c) à sodalita-K obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	32
Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o lodo 4 (a); sodalita-Na (b) e sodalita-K (c).	33
Figura 16. Curva de variação do potencial zeta em função do pH para a) sodalita-Na com ponto isoelétrico em pH = 7,85. e b) sodalita-K com ponto isoelétrico em pH = 8,34.	34
Figura 17. Curva de liberação de alumínio em diferentes meios ácidos para a) sodalita-K e b) lodo de ETA-4.....	42
Figura 18. Esquema de desaluminização da zeólita em meio ácido.	45
Figura 19. Concentração de P disponível ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) em solos e areia incubados nos tempos 7, 14, 28 e 42 dias a) solo natural; b) solo autoclavado e c) areia.....	48

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química do lodo da ETA Hortolândia coletado trimestralmente, determinada por XRF e por CHN.	21
Tabela 2. Composição química elementar do lodo 4, sodalita-Na e sodalita-K obtida por XRF.....	28

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	MIP OES	Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Induzido por Micro-Ondas
BET	Brunauer-Emmett-Teller	MMA	Ministério do Meio Ambiente
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais	NBR	Norma Brasileira
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
CTC	Capacidade de Troca Catiônica	ONU	Organização das Nações Unidas
DRX	Difração de Raios X	pH	Potencial Hidrogeniônico
DTG	Derivada Termogravimétrica	PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	PRNT	Potencial de reatividade natural do solo
ETAs	Estações de tratamento de água	PTFE	Politetrafluoretileno
ETEs	Estações de tratamento de esgoto	RSB	Resíduos dos Serviços de Saneamento Básico
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo	SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	SDT	Análise Térmica Diferencial de Sincronização
HT	Tratamento Hidrotérmico	SGA	Sistema de Gestão Ambiental
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão de Resíduos sólidos
IZA	Associação Internacional de Zeólitas	SOD-K	Sodalita Potássica
MAPA	Ministério da Agricultura e Pecuária	SOD-Na	Sodalita Sódica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	TG	Termogravimetria
		TSP	Superfosfato triplo
		XRF	Fluorescência de Raios X

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Revisão Bibliográfica.....	3
1.1.1 Funcionamento das ETAs	3
1.1.2 Destinação de Manejo	4
1.1.3 Dados globais sobre a geração do lodo de ETA.....	6
1.1.4 Síntese de material zeolíticos usando lodo de ETA	8
1.1.5 Aplicação de zeólitas para uso na agricultura	10
2. Objetivos	12
2.1 Objetivos Gerais.....	12
2.2 Objetivos Específicos	12
2.3 Contextualização.....	13
3. Capítulo 1	15
3.1 Síntese de concentrados zeolíticos utilizando lodo de ETA como precursor.....	15
3.1.1 Introdução.....	15
3.1.2 Objetivos	15
3.2 Material e Métodos	15
3.2.1 Síntese do concentrado zeolítico	15
3.2.2 Troca Catiônica	18
3.2.3 Caracterizações.....	18
3.3 Resultados e Discussão.....	20
3.3.1 Concentrado zeolítico obtido a partir do lodo de ETA.....	20
3.3.2 Caracterização da Sodalita-Na (hidrotermal x autoclave).....	23
3.3.3 Caracterização do lodo precursor e dos concentrados zeolíticos (sodalita-Na, sodalita-K).....	27
3.4 Conclusões Parciais.....	35
4. Capítulo 2	37
4.1 Avaliação da imobilização do fósforo em solo incubado com concentrados zeolíticos produzidos a partir do lodo de ETA	37

4.1.1 Introdução.....	37
4.1.2 Objetivos	37
4.2 Material e Métodos	38
4.2.1 Monitoramento da liberação do alumínio a partir dos concentrados zeolíticos em meio aquoso	38
4.2.2 Incubação do concentrado zeolítico em solo e areia	39
4.3 Resultados e Discussão.....	41
4.3.1 Monitoramento da liberação do Al em diferentes meios (ácidos orgânicos, inorgânicos, básico e neutro) para o lodo de ETA e sodalita-K.....	41
4.3.2 Disponibilidade de P para diferentes tratamentos contendo materiais incubados em solo natural, solo autoclavado e areia.....	46
4.4 Conclusões Parciais.....	51
5. Conclusões Finais	52
5.1 Perspectivas.....	53
6. Referências	54

1. Introdução

A escassez de acesso aos serviços básicos de saneamento, especialmente à água potável, é um problema crítico que afeta a qualidade de vida de milhões de pessoas. De acordo com o relatório da ONU de 2023, cerca de 46% da população global enfrenta dificuldades para obter serviços adequados de saneamento, sendo que 26% carecem de acesso à água potável, afetando aproximadamente 2 bilhões de indivíduos (KONCAGÜL; CONNOR, 2023). Recentemente, a questão do esgotamento das reservas de águas subterrâneas tem sido amplamente discutida. Segundo MACALLISTER (2024), os aquíferos em várias regiões do mundo sofreram um declínio significativo nos últimos 40 anos, sendo que 70% do consumo de água é atribuído à irrigação. O aumento substancial da demanda por água, especialmente para fins agrícolas, é um dos principais responsáveis por esse declínio (MACALLISTER, 2024). O relatório mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos de 2023 aponta que o consumo global de água tem crescido anualmente cerca de 1% nas últimas quatro décadas, e essa tendência deverá continuar até 2050, impulsionada por fatores como o crescimento populacional, o desenvolvimento socioeconômico e as mudanças nos padrões de consumo (KONCAGÜL; CONNOR, 2023) de modo que grande parte desse aumento ocorre em países de renda média e baixa, particularmente, em economias emergentes.

As ETAs – Estações de Tratamento de Águas – desempenham um papel crucial na transformação da água bruta em água potável, garantindo a segurança hídrica. Contudo, muitos países ainda enfrentam grandes desafios para fornecer tratamento adequado da água, o que gera sérios problemas de saúde pública. Em 2019, aproximadamente 1,4 milhão de mortes foram atribuídas à falta ou à inadequação dos serviços de tratamento de água (DA MOTTA SOBRINHO *et al.*, 2019). No Brasil, a qualidade da água potável é garantida pelas normas estabelecidas na Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), demonstrando o compromisso do país com a segurança hídrica e o bem-estar da população. Porém o aumento da demanda por água leva a um consequente aumento da produção de lodos gerados em ETAs, que representam um desafio ambiental significativo devido ao seu grande volume e ao potencial impacto negativo quando descartados de maneira inadequada (BERTICELLI; PANDOLFO; KORF, 2016). Tradicionalmente, esses lodos são dispostos em aterros sanitários ou lançados em corpos d'água, métodos que, além de insustentáveis a longo prazo, podem causar graves danos ambientais, como a contaminação do solo e dos lençóis

freáticos (DA MOTTA SOBRINHO *et al.*, 2019).

Nesse cenário, a busca por alternativas que valorizem os resíduos gerados pelas ETAs torna-se imprescindível (WANG, 2025). A síntese de zeólitas a partir do lodo de ETA surge como uma abordagem promissora, permitindo a mitigação dos efeitos negativos do descarte inadequado e o desenvolvimento de materiais úteis, com aplicações que incluem o condicionamento de solos agrícolas (MACHADO *et al.*, 2024a). As zeólitas, devido à sua estrutura porosa e alta capacidade de troca catiônica, têm sido amplamente utilizadas em diversas áreas, como no tratamento de solos e na remoção de poluentes. Sua capacidade de imobilizar elementos como alumínio é de grande relevância na agricultura, uma vez que esse elemento químico pode influenciar a disponibilidade de nutrientes para as plantas, afetando a produtividade agrícola.

O presente trabalho teve como objetivo investigar o potencial do lodo de ETA para a produção de concentrados zeolíticos e avaliar a eficácia desses materiais na redução da imobilização de fósforo em solos agrícolas. Além de contribuir para a mitigação de um passivo ambiental, essa abordagem visa fornecer uma solução inovadora e sustentável para a melhoria da fertilidade do solo, promovendo o uso eficiente dos recursos minerais presentes nesses resíduos.

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Funcionamento das ETAs

As ETAs desempenham um papel fundamental na purificação e distribuição de água potável, utilizando uma série de processos que variam de acordo com as características de cada instalação. De forma geral, o tratamento da água envolve as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação, conforme definido pelo Ministério da Saúde do Brasil (2006). Essas etapas garantem a remoção de impurezas e a adequação da água para consumo humano.

No tratamento convencional, a primeira etapa é a coagulação, onde coagulantes com cargas positivas são introduzidos na água e, por meio de uma agitação intensa na mistura rápida, neutralizam as cargas negativas dos sólidos suspensos. Isso resulta na formação de espécies hidrolisadas, carregadas positivamente que, por sua vez, aglomeram-se em partículas maiores. Essas partículas são removidas nas etapas subsequentes de floculação e sedimentação, nas quais ocorre a formação de flocos maiores que decantam, sendo posteriormente filtrados. A água de retrolavagem dos filtros e os materiais coletados nos decantadores também fazem parte desse processo e precisam ser adequadamente tratados (LOPES et al., 2020; SENEDA et al., 2021).

A desinfecção, geralmente realizada com cloro, garante a eliminação de micro-organismos patogênicos e a fluoretação é aplicada para prevenir cáries dentárias. Esses processos visam garantir que a água tratada atenda aos padrões de qualidade exigidos para o consumo seguro, tornando as ETAs elementos essenciais na manutenção da saúde pública e na segurança hídrica (MEYER, 1994; DE CAROLI VIZIOLI; MONTAGNER, 2023). Contudo, é na fase de coagulação que volumes substanciais de produtos químicos são usados para a eficaz remoção de impurezas da água e a quantidade necessária desses produtos pode variar consideravelmente devido a fatores como localização geográfica, qualidade da água de entrada e presença de impurezas (SANTOS; MICHELAN; JESUS, 2021). O clima também desempenha um papel significativo, pois períodos chuvosos aumentam a turbidez da água do manancial, exigindo maior quantidade de coagulante, o que resulta na geração de resíduos com composição química variável, tornando-se um desafio para sua destinação e manejo (MORSELLI et al., 2022).

Esses resíduos, denominados lodos de estação de tratamento de água, consistem em uma

mistura complexa de sólidos, incluindo impurezas residuais da água tratada e precipitados químicos formados durante o processo de coagulação. Esse material apresenta uma composição heterogênea, contendo componentes orgânicos e inorgânicos, o que dificulta seu tratamento e disposição adequada (MORSELLI *et al.*, 2022). As alterações sazonais causam diferenças nas propriedades físicas e químicas da água proveniente dos mananciais e essas diferenças, aliadas à variação nas dosagens e tipos de coagulantes utilizados, contribuem para a heterogeneidade desses resíduos, que podem diferir em termos de composição química de uma região para outra. Consequentemente, a geração de lodos de ETA tornou-se uma preocupação ambiental, especialmente devido às práticas inadequadas de descarte, como o despejo ilegal desses resíduos em corpos d'água e solos, o que pode acarretar sérias consequências ambientais e representar riscos à saúde pública (BOTERO *et al.*, 2018).

Apesar da disposição desses resíduos em aterros sanitários ser uma opção legal, trata-se de um processo oneroso e burocrático, o que reforça a necessidade de buscar alternativas mais sustentáveis e econômicas para sua gestão. Deve-se ainda considerar a sustentabilidade dessa alternativa, visto que os volumes práticos de aterros são limitados, tendendo a se tornar cada vez mais escassos e de difícil gestão. Diante disso, a reutilização do lodo de estação de tratamento de água como matéria-prima para a síntese de materiais zeolíticos emerge como uma abordagem promissora, oferecendo uma solução potencialmente eficaz e ambientalmente favorável para o tratamento desses resíduos (MORSELLI *et al.*, 2022).

1.1.2 Destinação de Manejo

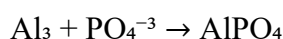
O manejo adequado do lodo proveniente das ETAs é uma preocupação em políticas ambientais e de saúde pública. De acordo com a legislação brasileira, o lodo de ETA é classificado como Resíduo Sólido Classe IIA – Não Inerte, conforme estabelecido pela Resolução n. 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) e pela NBR 10.004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004). Sua gestão, tratamento e destinação adequada são determinadas pela Lei n. 9.605 (BRASIL, 1998), pelos padrões de potabilidade da Portaria n. 2.914/2011 (BRASIL, 2011), pela norma NBR ISO 14001 (ABNT, 2004) que regula os requisitos de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA), além de legislações estaduais específicas.

A destinação apropriada do grande volume de lodo gerado nas ETAs é crucial, especialmente considerando o contínuo avanço em direção à universalização do acesso à água potável. Quanto mais ampla for a distribuição de água de qualidade, maior será a quantidade de

resíduos produzidos (FEIJÓ MACHADO; LUPINACCI VILLANOVA, 2022). Atualmente, o lodo proveniente das ETAs encontra aplicação em diversos setores, abrangendo desde a construção civil até a agricultura. Esses resíduos são utilizados na fabricação de materiais de construção, na indústria cerâmica, no tratamento de águas residuais, na restauração de áreas degradadas e em muitas outras aplicações específicas (FEIJÓ MACHADO; LUPINACCI VILLANOVA, 2022). Ressalte-se que nenhuma destas aplicações é capaz de consumir todo o passivo ambiental produzido, o que motiva a busca de outras alternativas (como as de uso agrícola, que em princípio podem consumir quantidades maiores do resíduo).

As abordagens convencionais para o gerenciamento desses resíduos incluem seu uso como agente de remoção de poluentes, como adsorvente de elementos contaminantes e, no contexto ambiental, como coagulante em águas residuais. Além disso, são explorados em setores agrícolas e florestais, contribuindo para a fertilidade do solo e para a melhoria das condições ambientais (DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

A presença de macro e micronutrientes no lodo de ETA torna sua utilização na agricultura ainda mais atrativa, uma vez que esses elementos são fundamentais para o desenvolvimento das plantas (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Compreender a interação entre os nutrientes presentes nos resíduos de ETA e as raízes das culturas pode proporcionar melhorias na eficiência do uso de fertilizantes (DASSANAYAKE *et al.*, 2015). No entanto, no âmbito agrícola, a utilização do lodo de ETA enfrenta um desafio significativo, devido às altas concentrações de alumínio (Al^{3+}), que podem afetar a fertilidade do solo ao imobilizar o fósforo, que é um nutriente essencial para o crescimento vegetal. A imobilização do fósforo pelo alumínio no solo ocorre principalmente através da formação de fosfatos de alumínio. Esse processo é essencial para entender a disponibilidade de fósforo para as plantas, especialmente em solos ácidos. Quando o alumínio está presente em grandes quantidades no solo ácido, ele reage com os íons fosfato (PO_4^{-3}) disponíveis. A reação química pode ser representada da seguinte forma:



O fosfato de alumínio (AlPO_4) resultante é um composto insolúvel, o que significa que o fósforo se torna indisponível para adsorção pelas plantas. Essa imobilização é um dos fatores que limitam a fertilidade de solos ácidos e, por isso, frequentemente é necessário o uso de corretivos de acidez, como o calcário, para aumentar o pH do solo e reduzir a disponibilidade de alumínio livre. (MORSELLI *et al.*, 2022).

Diante desse cenário, a prática de utilização do lodo de ETA na agricultura emerge como

uma opção vantajosa, pois além de reduzir a necessidade de explorar recursos naturais para a produção de fertilizantes, essa abordagem contribui para inserção do processo de tratamento de água no cenário da economia circular, uma vez que o resíduo gerado tem potencial para ser reutilizado, o que agrega valor ao material. Além disso, a possibilidade de reutilização do lodo de ETA na agricultura está alinhada com práticas de sustentabilidade ambiental, o que também pode agregar valor ao material, porque se torna uma alternativa às práticas atuais de disposição e gestão do resíduo.

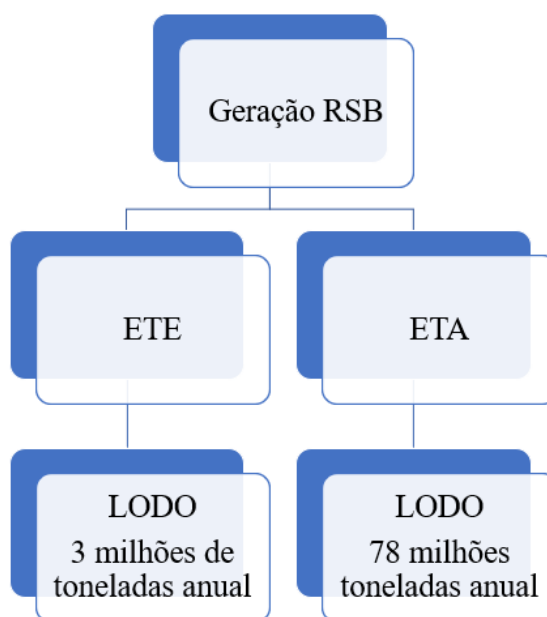
1.1.3 Dados globais sobre a geração do lodo de ETA

A gestão dos resíduos provenientes das ETAs representa um desafio significativo devido às quantidades geradas ao redor do mundo e à forma de disposição mais eficiente. DASSANAYAKE *et al.*, (2015) observaram que há escassez de informações à nível global sobre a produção e disposição desses resíduos. As estatísticas relacionadas à produção, custos e outras informações pertinentes são geralmente limitadas, mesmo em publicações recentes.

ZHAO *et al.*, (2021) relataram a dificuldade em obter dados precisos sobre a produção global de lodo de ETA. No entanto, eles conseguiram fornecer informações sobre a quantidade gerada em alguns países e os custos associados. Por exemplo, de acordo com os autores, na China, a produção anual do lodo de ETA alcançou 2,3 milhões de toneladas. Os autores ainda destacaram que em muitos países, o descarte do resíduo é destinado em aterros sanitários. Na Holanda, o custo do descarte anual varia entre US\$ 37 e 50 milhões de dólares, enquanto na Austrália é de US\$ 6,2 milhões de dólares. Na Irlanda, são descartadas entre 15.000 e 18.000 toneladas por ano de sólidos secos (com estimativas de aumento da produção do resíduo), com um custo de aproximadamente US\$ 2,8 milhões de dólares.

No Brasil, segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), estima-se que anualmente sejam geradas aproximadamente 81 milhões de toneladas desses resíduos. Destas, cerca de 78 milhões de toneladas são provenientes dos lodos gerados nas estações de tratamento de água (ETA), enquanto os restantes 3 milhões de toneladas correspondem aos resíduos sólidos grosseiros e lodos das estações de tratamento de Esgoto (ETE) (Figura 1). A disparidade no volume de resíduos entre os serviços de água e esgoto se deve às diferenças nos sistemas e à cobertura de cada um. Segundo o SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão de Resíduos sólidos) 2017 (baseado em 2015), a cobertura de abastecimento de água em áreas urbanas foi de 93,1%, enquanto o esgotamento sanitário atingiu apenas 58%. (Ministério do Meio Ambiente - MMA, 2022).

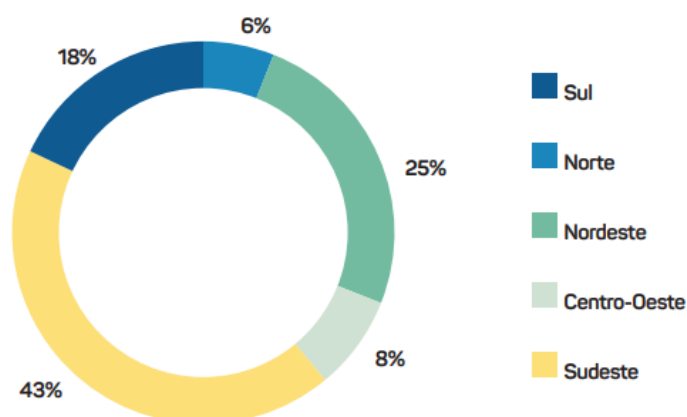
Figura 1. Produção de resíduos dos serviços de saneamento básico (RSB)



Fonte: SNIS-AE, 2017 (ano-base 2015); FUNASA, 2014; Tomazoni *et al.*, 2005; Di Bernardo e Paz, 2008; SABESP, 2013

Segundo o PNRS (Plano Nacional de Resíduos Sólidos), por regiões do Brasil, é possível destacar que o Sudeste tem porcentagem disparada em geração de lodo de estação de tratamento de água, com 43%, seguida do Nordeste com 23%, Sul com 18%, Norte e Centro-oeste com 6 e 8%, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2. Percentual da geração do lodo de ETA por região



Fonte: SNIS-AE, 2017 (ano-base 2015); FUNASA, 2014; Tomazoni *et al.*, 2005; Di Bernardo e Paz, 2008; SABESP, 2013

Esses estudos evidenciam a importância de compreender não apenas a quantidade de resíduos gerados pelas ETAs, mas também os impactos ambientais e os custos associados ao seu manejo. A falta de dados precisos e abrangentes ressalta a necessidade de pesquisas adicionais e de estratégias eficazes para lidar com esse desafio crescente.

1.1.4 Síntese de material zeolíticos usando lodo de ETA

As zeólitas, sólidos cristalinos microporosos de aluminossilicato, desempenham um papel crucial em diversas áreas de pesquisa e aplicação devido às suas propriedades únicas e versáteis. Com a fórmula geral $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, onde M representa um cátion alcalino intercambiável como Na, Mg ou K, e os valores de x, y e z variando de acordo com o tipo específico de zeólita (ANUWATTANA e KHUMMONGKOL, 2009; CATALDO *et al.*, 2021; REHÁKOVÁ *et al.*, 2004), esses materiais apresentam uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interconectados por oxigênio, formando microporos e canais. (MALLAPUR; OUBAGARANADIN, 2017).

As zeólitas são materiais cristalinos com uma estrutura microporosa que contém cátions trocáveis, apresentando amplas aplicações na agricultura. (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004; ANUWATTANA; KHUMMONGKOL, 2009; CATALDO *et al.*, 2021). Suas propriedades, como capacidade de retenção de água e troca de cátions, são vantajosas para melhorar a disponibilidade de água e nutrientes para as plantas. Essas características tornam as zeólitas ideais para serem utilizadas como fertilizantes de liberação lenta, proporcionando uma entrega mais eficiente de nutrientes e reduzindo os impactos ambientais. (LAI; EBERL, 1986; ZWINGMANN; MACKINNON; GILKES, 2011).

A presença de metais alcalinos dentro dessas cavidades é fundamental para neutralizar o excesso de carga negativa resultante da substituição parcial de unidades Si^{4+} por Al^{3+} . (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004). Além disso, a estrutura da zeólita é permeada por moléculas de água, que desempenham o papel de sorbatos. Sorbatos são substâncias que podem ser absorvidas ou adsorvidas em um material, como as moléculas de água na zeólita, que interagem com sua estrutura microporosa. Tanto os cátions quanto as moléculas de água podem ser substituídos reversivelmente por outros átomos alcalinos e sorbatos polares ou não polares, respectivamente. A definição atual da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) enfatiza a natureza microporosa à base de sílica desses cristais, destacando sua versatilidade estrutural.

Enquanto algumas zeólitas são encontradas naturalmente, como chabazita, filipsita e estilbita, a síntese controlada desses materiais oferece vantagens significativas em termos de

diversidade estrutural e pureza composicional. A síntese geralmente envolve a mistura de óxidos de silício e alumínio amorfos em água, juntamente com um hidróxido de metal alcalino como agente mineralizante. Posteriormente, o sistema é submetido a condições hidrotérmicas em um autoclave, onde ocorre a cristalização sob temperaturas e tempos específicos. A escolha dos parâmetros de síntese, como a razão Si/Al, a relação sólido/líquido e a alcalinidade, influenciam diretamente as propriedades finais das zeólitas, incluindo o tipo, tamanho do cristal e a morfologia (MINTOVA; BARRIER, 2016).

A estrutura tridimensional da zeólita, com seus poros e canais de tamanho molecular e alta capacidade de troca catiônica, confere propriedades singulares a esses materiais, tornando-os altamente atrativos para uma variedade de aplicações. Desde adsorventes até catalisadores e membranas, as zeólitas desempenham um papel fundamental em muitos campos científicos e industriais, impulsionando continuamente a inovação e o avanço tecnológico (MALLAPUR; OUBAGARANADIN, 2017). Neste contexto, esta Dissertação de mestrado explorou o potencial das zeólitas sintéticas a partir de resíduos de estação de tratamento de águas, com foco especial na síntese e nas aplicações de materiais zeolíticos de aluminossilicatos na agricultura.

A síntese de materiais zeolíticos é um campo de pesquisa de grande importância devido às diversas aplicações industriais desses materiais, que incluem catálise, adsorção, troca iônica, purificação de água, entre outros. (NGUYEN *et al.*, 2022). Entre os métodos de síntese disponíveis, o método hidrotérmico (HT) se destaca como o mais comum e bem estabelecido. Este método foi inicialmente proposto por Barrer e Milton no início dos anos 1940 e desde então tem sido amplamente utilizado devido à sua simplicidade, eficácia e baixo consumo de energia (CUNDY; COX, 2003).

No método HT, géis de aluminossilicato são preparados em meios alcalinos, geralmente a temperaturas entre 60 e 200°C, com tempo de síntese que pode variar de horas a dias para promover o processo de nucleação e crescimento cristalino. Esses géis são então submetidos a altas pressões autogênicas em autoclaves de politetrafluoretileno (PTFE) e aço. Além das condições de síntese, fatores como as razões molares Si/Al provenientes das fontes de Si e Al e o uso de sementes de cristalização (e.g., zeólitas pré-formadas) são importantes parâmetros que influenciam o produto da síntese (CUNDY; COX, 2005).

O lodo de alumínio é reconhecido como um precursor viável para a síntese de zeólitas devido ao teor de Si e Al em sua composição química (ANUWATTANA; KHUMMONGKOL, 2009). No entanto, a eficiência da síntese de zeólitas a partir do lodo de ETA pelo método HT é desafiada pela presença de impurezas minerais não reativas, como quartzo, albita, illita e

caulinita, que podem não reagir no tratamento hidrotérmico convencional (ESPEJEL-AYALA *et al.*, 2014; ROZHKOVSKAYA; RAJAPAKSE; MILLAR, 2021; WONGWICHIE; ASAVAPISIT; SOMBATSOMPOP, 2014).

Para superar esses desafios, pesquisadores têm explorado métodos alternativos, como o método de fusão alcalina, que envolve o uso de altas temperaturas, geralmente em torno de 500 à 600°C em meio alcalino para converter alumina e sílica da matéria-prima em aluminato e silicato solúveis e reativos. Além disso, métodos de energia alternativa, como ultrassom (US) e micro-ondas (MW), têm sido investigados devido à sua capacidade de acelerar o processo de zeolitização, reduzindo o tempo de síntese e os custos associados (BUKHARI *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2022).

1.1.5 Aplicação de zeólitas para uso na agricultura

A estrutura dos materiais zeolíticos, composta por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 que se organizam em redes cristalinas tridimensionais com sistemas de canais, cavidades e poros interconectados conferem às zeólitas propriedades que despertam grande interesse para aplicações do material na agricultura (MUMPTON, 1999).

Uma dessas propriedades é a capacidade de troca de cátions, o que as torna eficazes na retenção e liberação de nutrientes essenciais para as plantas. Além disso, sua estrutura porosa proporciona alta retenção de água nos canais, contribuindo para a disponibilidade hídrica das culturas. Adicionalmente, as zeólitas possuem habilidade em adsorver íons, auxiliando na redução das perdas por lixiviação de cátions trocáveis, como o potássio (BARBARICK; LAI; EBERL, 1990; ALLEN *et al.*, 1995; WILLIAMS e NELSON, 1997; LEGGO, 2000).

A aplicação de zeólitas na agricultura demonstra resultados significativos em diferentes culturas. BERNARDI *et al.*, (2008) realizaram um estudo utilizando substrato concentrado de zeólita enriquecido com NPK no cultivo de limoeiros 'Cravo' e observaram resultados produtivos tanto em termos de crescimento quanto de nutrição da cultura, comparados com amostras que não receberam esse substrato. Outro estudo conduzido por BERNARDI *et al.*, (2013) destacou o uso do concentrado zeolítico para aumentar a retenção de água na produção de arroz, evidenciando que a aplicação desse concentrado na plantação não apenas melhora a retenção de água, mas também favorece o crescimento e a produção, permitindo intervalos mais espaçados de irrigação.

Além desses benefícios, as zeólitas são exploradas para melhorar a formulação de fertilizantes à base de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). A volatilização da amônia é um

desafio na agricultura, resultando em custos elevados e baixa eficiência na disponibilidade de nitrogênio no solo. RABAI, AHMED e KASIM (2012) demonstraram que o uso de zeólitas reduz a volatilização da amônia, aumentando a eficiência e disponibilidade de NH_3 trocável para as plantas, o que é essencial para a nutrição adequada e o crescimento saudável das culturas. Além do N, a microestrutura da zeólita permite a incorporação gradual e a liberação de outros macronutrientes para as plantas, como o potássio (K^+). Atualmente, há duas fontes de potássio comumente utilizadas para troca catiônica: o cloreto de potássio e óxido de potássio (FLORES *et al.*, 2017). Portanto, a forma iônica obtida através do KCl poderia ser retida na estrutura de uma zeólita, evitando sua lixiviação e otimizando seu uso pelas plantas.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar e aplicar material zeolítico derivado do lodo de ETA na formulação de fertilizantes de liberação controlada de nutrientes.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar material zeolítico em escala pré-piloto para aplicação em formulação de fertilizantes, a serem testados em laboratório;
- Caracterizar físico-quimicamente o material zeolítico obtido na síntese, incluindo sua estrutura cristalina, composição química e capacidade de troca catiônica;
- Realizar a troca catiônica no concentrado zeolítico sintetizado, visando prepará-lo para a aplicação em fertilizantes;
- Otimizar o processo de troca catiônica do material zeolítico em escala pré-piloto, visando melhorar sua eficiência antes da aplicação na formulação de fertilizantes;
- Monitorar a liberação de alumínio em diferentes condições de pH (ácido, básico e neutro) tanto no lodo de ETA quanto na sodalita-K, a fim de avaliar a estabilidade da estrutura zeolítica e seu potencial impacto ambiental;
- Avaliar a disponibilidade de fósforo em experimentos de incubação do material zeolítico no solo, testando diferentes tratamentos e monitorando a concentração de Al liberado.

2.3 Contextualização

Inicialmente, esse trabalho de mestrado teve como objetivo principal definir as condições necessárias para síntese de concentrados zeolíticos, utilizando lodo de ETAs como material de partida e posterior caracterização desse material por técnicas de caracterização (análise mineralógica por difração de raios X, análise química por espectrometria de absorção atômica com chama, avaliação morfológica por microscopia eletrônica de varredura, análise da área superficial e volume de poros por fisissorção de N₂, capacidade de troca de cátions por titulação, entre outras técnicas disponíveis na Embrapa Instrumentação). Entretanto, tendo em vista que o trabalho de mestrado deu início às atividades do projeto posteriormente ao estudo das condições de síntese do material zeolítico, o foco central do trabalho passou a ser o estudo mais aprofundado do produto da síntese, considerando a caracterização do material por meio das técnicas referidas anteriormente. Além da caracterização do material, outro aspecto que foi investigado é a influência do alumínio presente no material zeolítico na imobilização do fósforo disponível. Dessa forma, experimentos em meio aquoso e em solo foram conduzidos para avaliar a concentração de alumínio que poderia ser liberada pelo lodo de ETA (matéria-prima) e pelo material zeolítico sintetizado. No caso dos experimentos de incubação no solo, foi possível avaliar a concentração de fósforo disponível em diferentes tempos e tratamentos.

CAPÍTULO 1

Síntese de concentrados zeolíticos utilizando lodo de
ETA como precursor

3. Capítulo 1

3.1 Síntese de concentrados zeolíticos utilizando lodo de ETA como precursor

3.1.1 Introdução

Os fertilizantes de liberação controlada são uma inovação essencial na agricultura moderna, oferecendo um meio de melhorar a nutrição das plantas, reduzir perdas de nutrientes e minimizar impactos ambientais (GUELF, 2017). Entre os materiais que podem ser utilizados para essa finalidade estão as zeólitas, que apresentam uma estrutura cristalina e uma capacidade de troca catiônica que permite a retenção e liberação gradual de nutrientes, adequando-se às necessidades das plantas (MUMPTON, 1999).

O reaproveitamento de resíduos como o lodo de ETA surge como uma estratégia ambientalmente sustentável e econômica para a produção de zeólitas. Para a obtenção de materiais zeolíticos aproveita sua rica composição mineral, reduzindo a disposição de resíduos e promovendo uma economia circular (MACHADO *et al.*, 2024a).

Este capítulo descreve a obtenção e caracterização de um material zeolítico a partir de lodo de ETA em escala pré-piloto, com foco na avaliação de seu potencial como componente de uma formulação fertilizante. Além disso, serão discutidas as condições ideais de síntese por meio do método hidrotérmico e da produção do concentrado zeolítico em autoclave, com o objetivo de verificar as propriedades físico-químicas do material, como a estrutura cristalina, composição química e capacidade de troca catiônica, essenciais para a sua aplicação agrícola.

3.1.2 Objetivos

O objetivo deste estudo é sintetizar um material zeolítico utilizando lodo de ETA como fonte de silício e alumínio, avaliar o impacto das condições de síntese, incluindo o tratamento hidrotérmico para otimização das características do material e o tratamento por autoclave para produção em escala pré-piloto, e caracterizar os materiais zeolíticos quanto à sua estrutura cristalina, composição química e capacidade de troca catiônica.

3.2 Material e Métodos

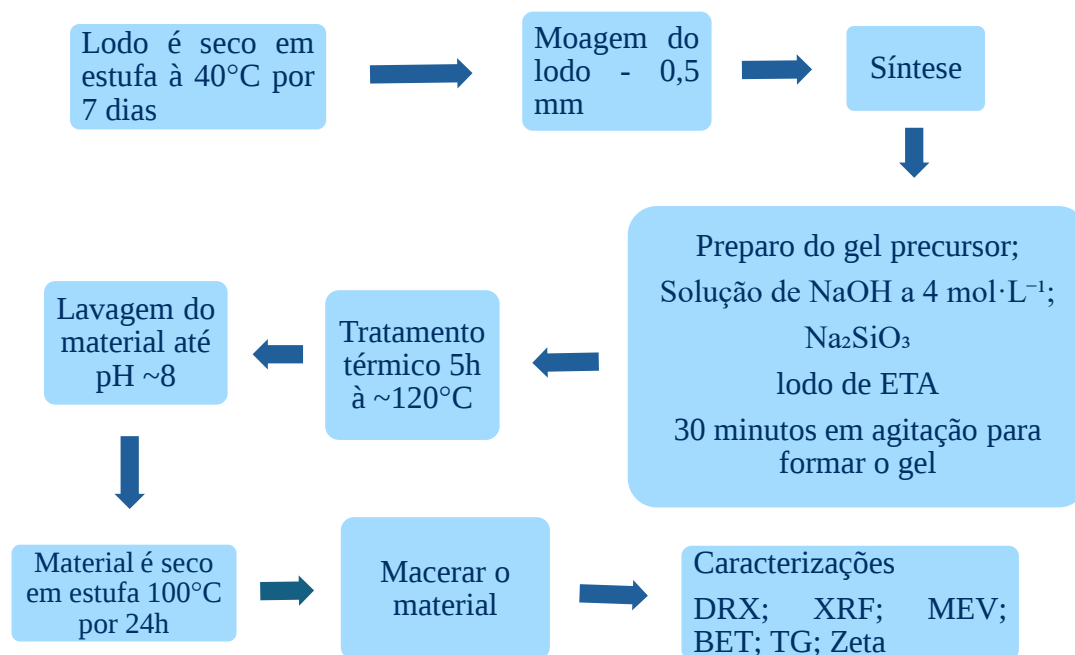
3.2.1 Síntese do concentrado zeolítico

As amostras de lodo de estação de tratamento de água (ETA) foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA035/5/10P) a 40 °C por aproximadamente 7 dias e, em seguida,

moídas em um moinho Pulverisette 14 (Fritsch, Alemanha), obtendo-se um tamanho final de partícula de 0,5 mm, devido ao diâmetro da peneira utilizada. Para a síntese, preparou-se uma solução alcalina de NaOH a $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dissolvendo-se NaOH em água deionizada. Em seguida, adicionou-se Na_2SiO_3 como fonte adicional de silício solúvel, visando incrementar a formação de cristais durante a síntese e, na sequência, o lodo de ETA foi incorporado gradualmente. A mistura foi agitada a 500 rpm por 30 minutos, formando um gel homogêneo. O gel resultante foi transferido para um frasco de Teflon e colocado dentro de um recipiente de aço para tratamento hidrotermal, sob diferentes tempos e temperaturas, em condições estáticas. Após a síntese, o material foi lavado com água deionizada até atingir um pH aproximado de 8 e seco em uma estufa a 100°C por 24 horas.

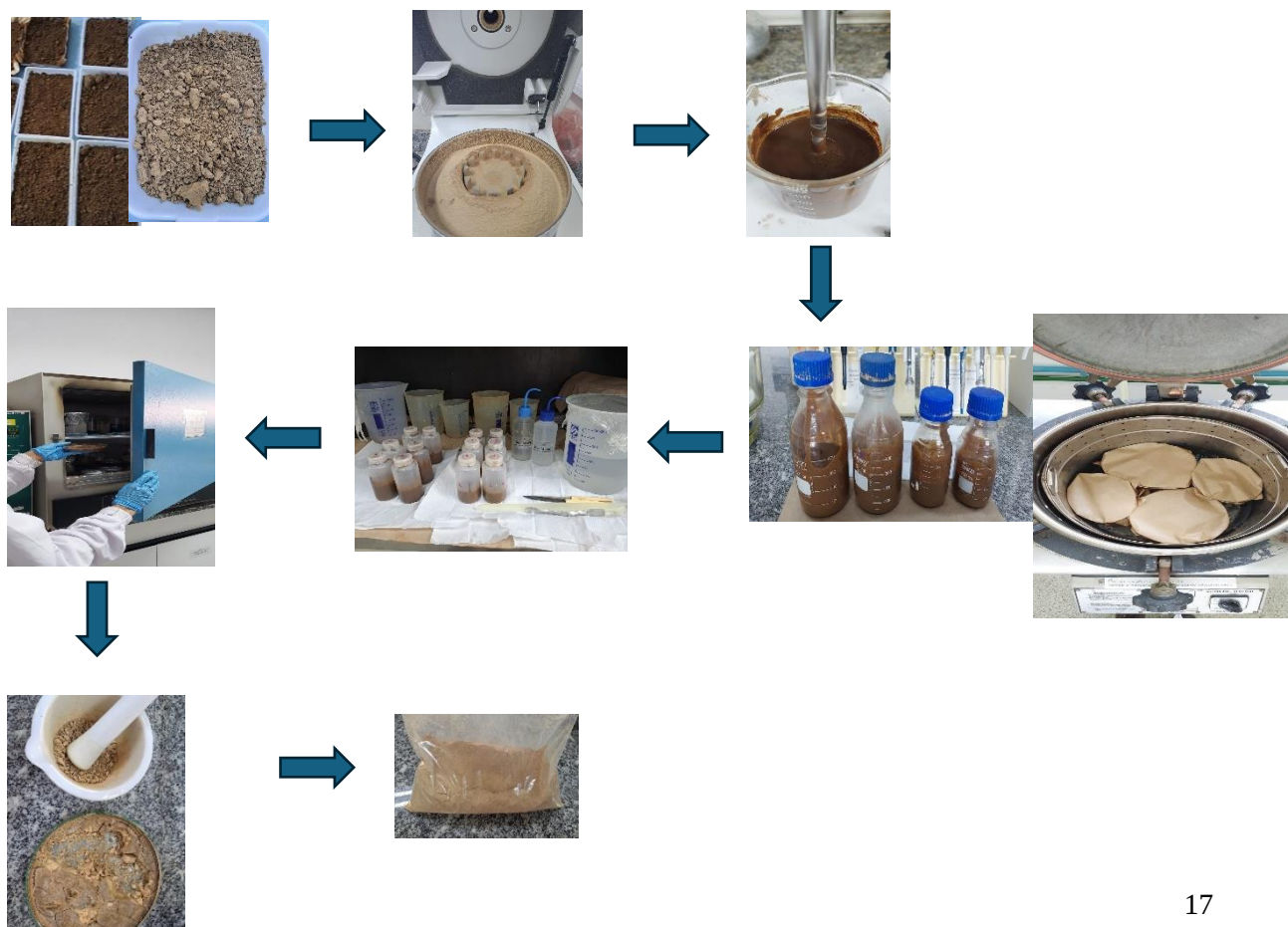
Para o escalonamento, foi utilizada uma autoclave convencional. O gel homogêneo foi preparado em um agitador vertical, e a proporção dos reagentes foi aumentada em 20 vezes. Após a formação do gel, ele foi transferido para frascos de reagente graduados, que foram levemente rosqueadas (para permitir o equilíbrio da pressão no frasco com a da autoclave durante o aumento da temperatura). Os frascos foram colocados dentro de um béquer de 2 litros, cobertos com papel pardo e amarrados com cordão. A seguir, a mistura permaneceu por 5 horas, a aproximadamente 120°C ($1,2 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^2$), na autoclave. A síntese foi deixada em repouso na capela durante a noite e, posteriormente, o produto resultante foi lavado com água deionizada até atingir um pH próximo de 8 e seco em estufa a 100°C por 24 horas.

Figura 3. Fluxograma do procedimento de síntese.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4. Procedimento de síntese dos concentrados zeolíticos a partir do lodo de ETA.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Troca Catiônica

Após a obtenção do concentrado zeolítico (sodalita-Na), fez-se um experimento de troca catiônica para a produção de sodalita-K. Para isso, pesou-se 5 g de sodalita-Na em um béquer e adicionou-se 200 mL de uma solução de cloreto de potássio (P.A., ACS, P.M. 74,56 g/mol) a 1 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação constante por 2 horas. Ao final desse período, a mistura foi centrifugada para separar o sólido, e 200 mL da solução de cloreto de potássio a 1 mol L⁻¹ foram adicionados novamente ao sólido. Esse procedimento foi repetido três vezes, com a última agitação sendo realizada por 24 horas. O excesso de íons Cl⁻ do material resultante foi retirado por meio de lavagens sucessivas e, em seguida, foi submetido à secagem em uma estufa de circulação de ar a 100 °C por 24 horas. Após a secagem, o material foi macerado até obter um pó fino e, posteriormente, caracterizado para uso nos experimentos subsequentes.

3.2.3 Caracterizações

A composição química do lodo de ETA e dos materiais zeolíticos foi avaliada por meio da técnica de fluorescência de raios-X (XRF Malvern Panalytical miniPaI4, Reino Unido). Além disso, a obtenção de padrões de Difração de Raios-X (DRX) foi conduzida por meio de um difratômetro de raios-X (Shimadzu 6000, Japão), empregando radiação Cu K α ($\lambda=1,54178$ Å), com uma faixa de 4 a 60° e uma velocidade de varredura de 2°/min.

Para a análise da morfologia dos materiais, empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um microscópio JEOL (JSM6510, Japão), equipado com um detector de elétrons secundários. Antes da análise, as amostras foram cuidadosamente revestidas com uma camada de ouro, empregando uma câmara de ionização (BalTec Med. 020, Suíça). Essa etapa de revestimento com ouro proporcionou uma preparação adequada das amostras para uma observação mais precisa e detalhada da morfologia. A área superficial dos materiais foi determinada utilizando o método BET por meio de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (ASAP, Micromeritics Corporation 2020, Estados Unidos).

A análise termogravimétrica (TG) dos materiais foi realizada por meio do equipamento TA Instrument modelo SDT Q600. O principal objetivo dessa análise foi examinar a variação de massa da amostra em função da temperatura, com o propósito de identificar possíveis alterações químicas que pudessem ocorrer em uma faixa específica de temperatura (TG), além de investigar as perdas e a massa residual. Durante o procedimento, foram empregados dois cadinhos de alumínio, um como referência e outro contendo a amostra (ambos com

aproximadamente 9 mg de material cada). As análises foram conduzidas no intervalo de temperatura de 25°C a 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar.

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar tanto o lodo de ETA quanto a sodalita-K. Essa técnica é baseada na absorção de radiação infravermelha pela amostra, permitindo a análise das vibrações moleculares dos átomos presentes nos materiais. Os picos observados nos espectros FTIR correspondem às ligações e grupos funcionais específicos, oferecendo informações importantes sobre as espécies presentes nas superfícies dos materiais. Para essas análises, foi utilizado o equipamento Bruker, modelo Vertex 70, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 scans e uma resolução de 4 cm^{-1} . Esses parâmetros foram escolhidos para garantir uma alta precisão na detecção dos grupos funcionais relevantes para os materiais estudados.

A medida de potencial Zeta em função do pH foi utilizada para verificar o ponto isoelétrico da sodalita-K, empregando o equipamento Zetasizer Advance (Malvern Panalytical, Reino Unido). A determinação do ponto isoelétrico é crucial para entender o comportamento da sodalita-K em soluções aquosas, pois indica o pH em que a superfície das partículas apresenta carga líquida zero.

Essas técnicas forneceram uma abordagem abrangente para a caracterização dos materiais, permitindo uma compreensão mais profunda da composição química e da estrutura morfológica tanto do lodo de ETA quanto dos materiais zeolíticos.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Concentrado zeolítico obtido a partir do lodo de ETA

A amostra do lodo de ETA utilizada para a síntese do concentrado zeolítico é proveniente da ETA de Hortolândia – SP e foi denominada como L4 no texto. Como é possível observar na Tabela 1, a razão Si/Al do lodo é 1,1, o que é indicativo de que a partir dessa amostra, é possível obter um material zeolítico de baixa concentração de sílica, como é o caso da cancrinita e da sodalita, por exemplo (YOLDI *et al.*, 2019). Assim como a seleção da amostra de lodo de ETA, para identificar as melhores condições de síntese, foram avaliados diferentes tempos (5, 8 e 10 horas) e temperaturas (100 °C e 120 °C) em tratamento hidrotermal.

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações dos principais óxidos, bem como de carbono e nitrogênio, determinadas nas amostras de lodo. Observe-se que, independentemente da época de coleta, o lodo é predominantemente composto por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, padrão também encontrado em lodos de ETA em diversas regiões do mundo. NGUYEN *et al.*, (2022) ressalta-se que a presença de silício, alumínio e ferro está relacionada à composição dos rios de onde as ETAs extraem a água para o tratamento, além de ser proveniente do coagulante utilizado no processo de tratamento da água.

Nesse estudo, foi evidente que a presença do silicato de sódio como fonte de Si solúvel favoreceu o aparecimento de fases de sodalita e o desaparecimento de boa parte das impurezas originalmente observadas no difratograma obtido para a amostra de lodo (L2) na Figura 5. As condições de síntese do material zeolítico foram as seguintes: 1) preparação do gel precursor a partir do lodo de ETA (fonte de alumínio e silício) em meio alcalino (4 mol·L⁻¹ NaOH), contendo silicato de sódio como fonte de Si solúvel em agitação, por 30 minutos; 2) esse gel foi submetido a tratamento hidrotermal, durante 8h, a 120°C; 3) a lavagem do produto de síntese foi realizada para redução de pH (visto que o produto de síntese é alcalino e contém elevadas concentrações de sódio) e, posteriormente, o produto de síntese foi seco em estufa de circulação de ar, por 24h, a 100°C e macerado com cadinho e pistilo.

Tabela 1. Composição química do lodo da ETA Hortolândia coletado trimestralmente, determinada por XRF e por CHN.

Óxidos/C e N	% (m/m)			
	L1	L2	L3	L4
SiO ₂	20,43	27,10	31,16	24,23
Al ₂ O ₃	23,13	23,89	16,81	16,70
Fe ₂ O ₃	8,51	9,26	8,02	9,44
TiO ₂	0,59	0,73	0,94	0,96
SO ₃	1,85	0,67	-	0,58
P ₂ O ₅	1,07	0,57	0,26	0,52
K ₂ O	0,48	0,53	1,06	0,70
CaO	0,31	0,35	0,39	0,79
MgO	0,23	0,15	0,42	-
MnO	0,31	0,10	0,09	0,15
C	13,7	5,30	3,03	4,20
N	1,39	0,48	0,26	0,71

Fonte: Autoria própria.

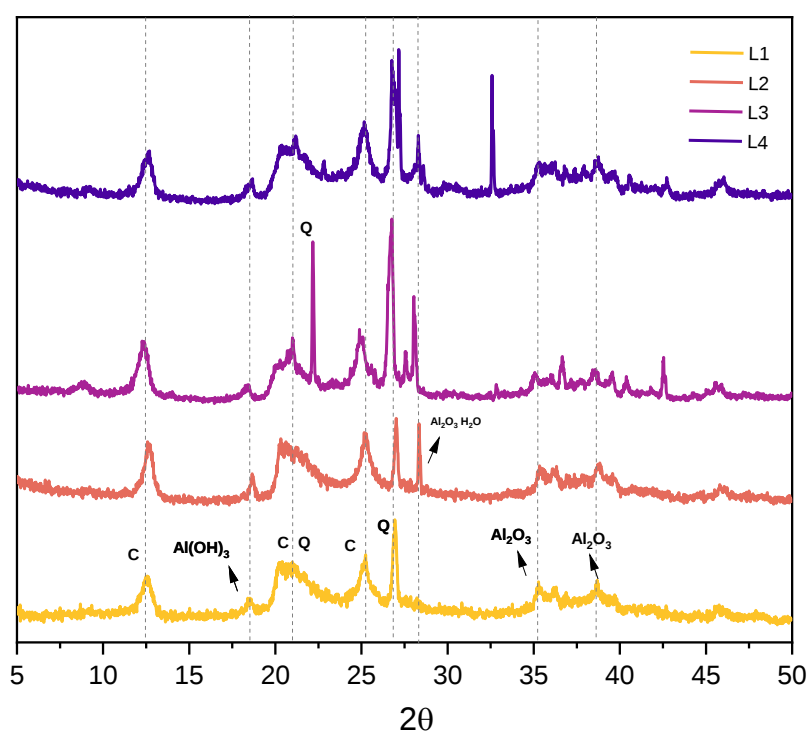
A Figura 5 mostra os padrões de difração de raios X dos produtos obtidos. A razão Si/Al da amostra L4 (1,4) é típica de zeólitas com baixa sílica, como é o caso da sodalita, cujas fases foram identificadas no difratograma apresentado. A adição de silicato de sódio auxiliou no processo de a cristalização, reduzindo quartzo e eliminando caulinita. A sodalita, com poros pequenos, é estudada por suas propriedades como membrana, adsorvente e catalisador. O material obtido tem potencial como fertilizante de liberação lenta de K. Impurezas presentes no concentrado zeolítico como quartzo e Al₂O₃ não são críticas para a agricultura, pois são componentes comuns no solo.

A sodalita possui um alto teor de aluminossilicato, apresentando uma significativa capacidade de troca catiônica. Essa característica é altamente desejável em materiais destinados à aplicação na agricultura, pois contribui para a melhoria da eficiência da fertilização. Isso se dá pela promoção da liberação de nutrientes no solo, pela redução da volatilização da NH₃ (o que otimiza o uso da ureia como fertilizante) e pela possibilidade de utilização como fertilizantes de liberação controlada de nutrientes (CATALDO *et al.*, 2021; BERNARDI *et al.*, 2013; OMAR *et al.*, 2020).

Para que o concentrado zeolítico tenha K em sua composição e possa ser avaliado como fertilizante de liberação controlada desse nutriente, foi realizado um experimento de troca catiônica, isto é, a troca dos cátions presentes em seu sítio eletrônico, nesse caso, a troca do Na^+ por K^+ .

A composição mineralógica das amostras de lodo de ETA é ilustrada nos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 5. Foram identificados picos característicos da caulinita argilomineral, além de quartzo e compostos de alumínio, em todas as amostras encontradas. Essa composição mineralógica reflete a natureza dos sedimentos dos rios dos quais a água é captada para tratamento, conforme destacado por ESPEJEL-AYALA *et al.*, (2014).

Figura 5. Difratogramas de raios-X obtidos para amostras de lodo da ETA Hortolândia coletadas trimestralmente C = caulinita; Q = quartzo.



Fonte: Autoria própria.

É fundamental ressaltar que o lodo de ETA é uma amostra altamente heterogênea, o que torna necessário o desenvolvimento de estratégias eficazes para seu aproveitamento (DASSANAYAKE *et al.* 2015). Notavelmente, as amostras de lodo estudadas apresentam variações na quantidade de sílica na forma de quartzo, sendo a amostra L3 que possui maior concentração de SiO_2 , além de exibir picos adicionais de quartzo com intensidade superior.

Essa característica foi determinante na escolha da amostra de lodo para a síntese do composto zeolítico, uma vez que o silício e o alumínio provenientes do lodo precisam estar disponíveis em solução para que o processo de cristalização resultante na formação da zeólita ocorra (YOLDI *et al.*, 2019).

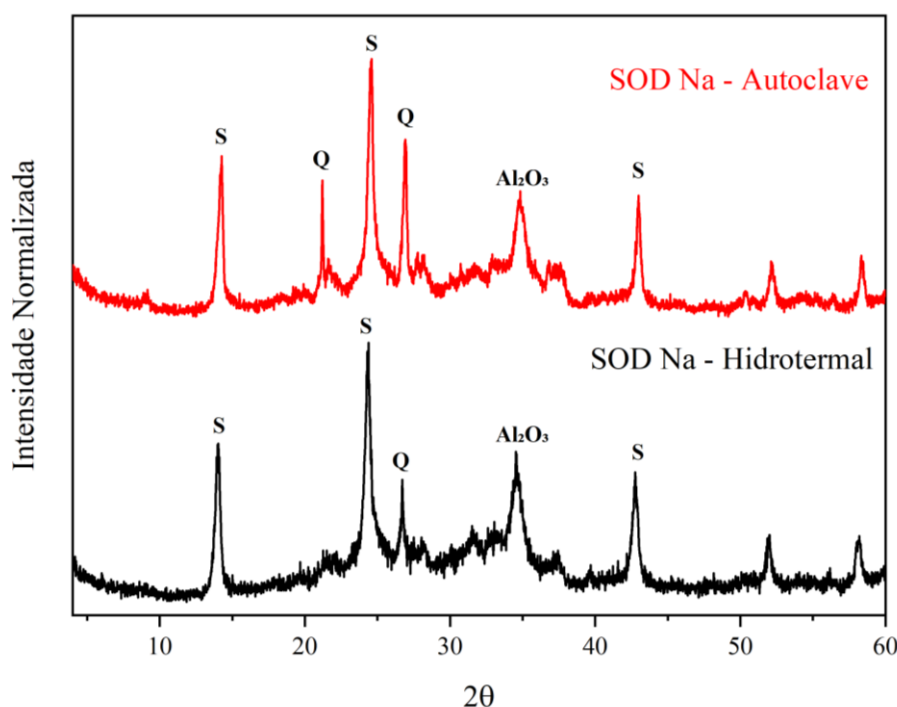
A otimização da síntese para verificar tempo, temperatura, quantidades de reagentes foi feita em condições hidrotermais nas condições e caracterizações descritas por MACHADO *et al.*, (2024b). Somente após essa otimização foi possível fazer o escalonamento da síntese para escala pré-piloto. Essa etapa foi necessária devido ao volume de material necessário para preparar a formulação de fertilizante.

Nesse processo, foi essencial o uso de uma autoclave, no qual foi possível aumentar o volume do concentrado zeolítico em 20 vezes, além disso a pressão do meio é mais controlada, isso faz com que a cristalização do concentrado zeolítico ocorra de maneira mais lenta, tornando o rearranjo estrutural mais organizado.

3.3.2 Caracterização da Sodalita-Na (hidrotermal x autoclave)

Na Figura 6, são apresentados os difratogramas da sodalita-Na sintetizada nos processos hidrotérmico e em autoclave. Observa-se que as fases cristalinas característicos de sodalita, um composto zeolítico com a fórmula molecular $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Destacam-se os picos em 2θ 14.1° e 24.6° , representativos da sodalita, uma zeólita que se caracteriza por uma estrutura de β -cages cúbicos, apresentando poros de dimensões reduzidas, em torno de $2,8 \text{ \AA}$ (MACHADO *et al.*, 2024b) a presença de picos da sodalita-Na se manteve praticamente inalterada entre os dois métodos, mantendo-se também as impurezas originárias do lodo de ETA, como óxido de alumínio e quartzo (SHAMAKI; ADU-AMANKWAH; BLACK, 2021). Esses dados indicam que, do ponto de vista cristalográfico, ambos os métodos resultaram em produtos semelhantes.

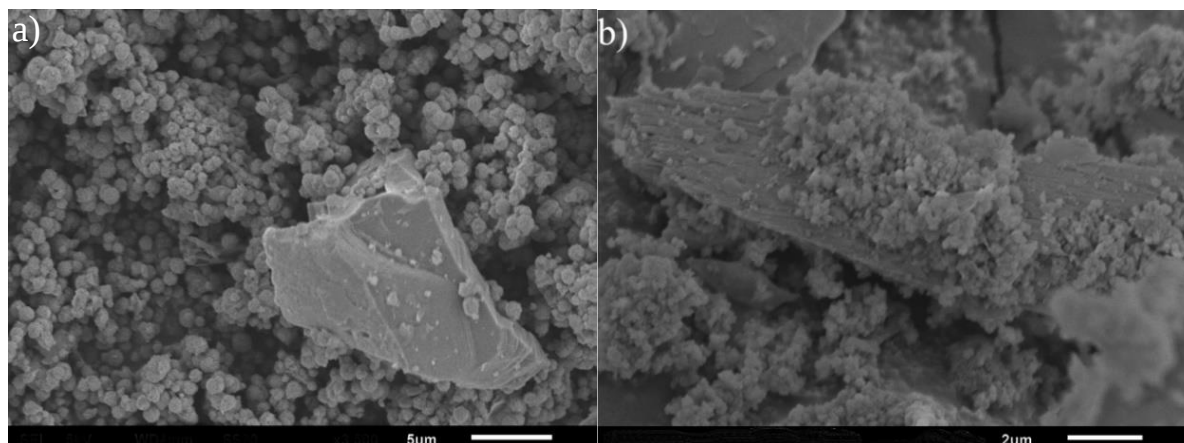
Figura 6. Difratogramas de raios-X para amostra sodalita-Na sintetizada no hidrotermal e na autoclave
S = sodalita; Q = quartzo; Al_2O_3 = óxido de alumínio.



Fonte: Autoria própria.

Contudo, diferenças significativas na morfologia das partículas foram obtidas, como pode ser observado na Figura 7. A síntese em autoclave resultou em uma redução do tamanho das partículas para a escala nanométrica. Análises de distribuição de tamanho de partícula mostraram que a sodalita-Na sintetizada pelo método hidrotérmico apresentou partículas variando de 495 a 928 nm, enquanto, no método em autoclave, o tamanho das partículas foi reduzido para a faixa de 200 a 360 nm. Esse comportamento sugere que o ambiente de alta pressão na autoclave favorece a nucleação de partículas menores (TOKAY; ERDEM-ENATALAR, 2012).

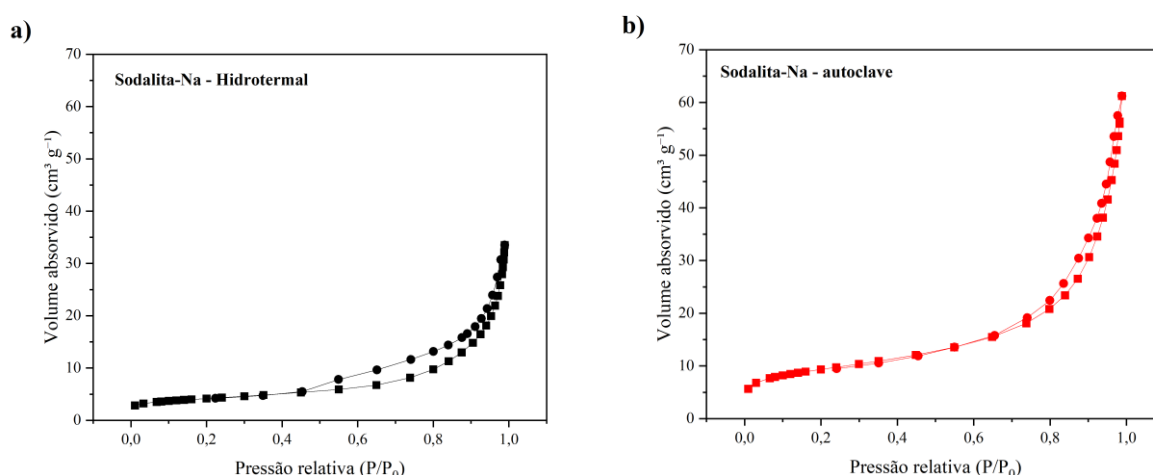
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura para a) sodalita-Na (hidrotermal) e b) sodalita-Na (autoclave).



Fonte: Autoria própria.

Além da redução de tamanho, também foi observada uma diferença significativa na área superficial dos materiais. A sodalita-Na sintetizada pelo método hidrotérmico apresentou uma área superficial de $14 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto a sodalita-Na obtida em autoclave apresentou uma área superficial de $33 \text{ m}^2/\text{g}$. Essa diferença pode implicar em maior reatividade do material sintetizado em autoclave, o que é vantajoso para aplicações que requerem maior superfície específica semelhante ao que foi relatado (SOUSA e REGO, 2020; YOLDI *et al.*, 2020). Na Figura 8 podemos observar que as isotermas de ambas apresentaram o mesmo perfil do tipo IV que abrange uma histerese associada normalmente à condensação capilar e na ausência de limitação de adsorção de N_2 em valores elevados de pressão relativa (p/p_0), cujo tipo H3, atrelada a materiais mesoporos (SOUSA e REGO, 2020).

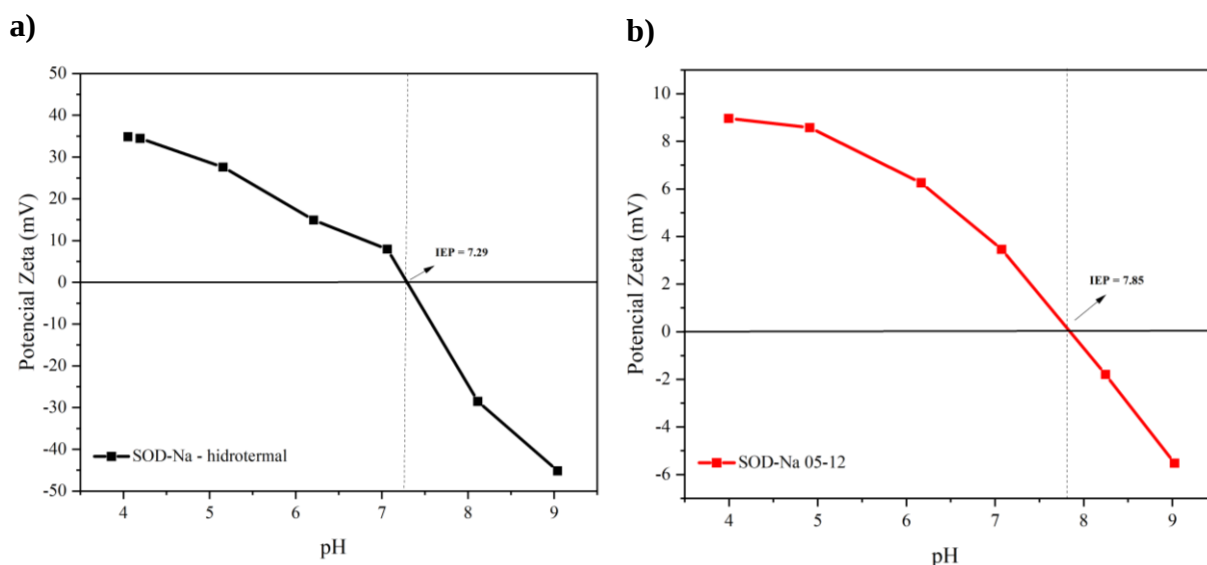
Figura 8. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a) sodalita-Na (hidrotermal) e b); sodalita-Na (autoclave).



Fonte: Autoria própria.

A variação do potencial zeta em diferentes pHs é apresentada na Figura 9, na qual pode ser observado que a medida do ponto isoelétrico (IEP) não apresentou variação expressiva entre os métodos: o IEP para a sodalita-Na hidrotérmica foi em pH 7,29, enquanto para a sintetizada em autoclave foi de em pH 7,85, semelhantes ao que foi relatado por MAKGABUTLANE *et al.*, (2020).

Figura 9. Curva de variação do potencial zeta em função do pH para a) sodalita-Na – hidrotérmica com ponto isoelétrico em pH = 7,29 e b) sodalita-Na – autoclave com ponto isoelétrico em pH = 7,85.

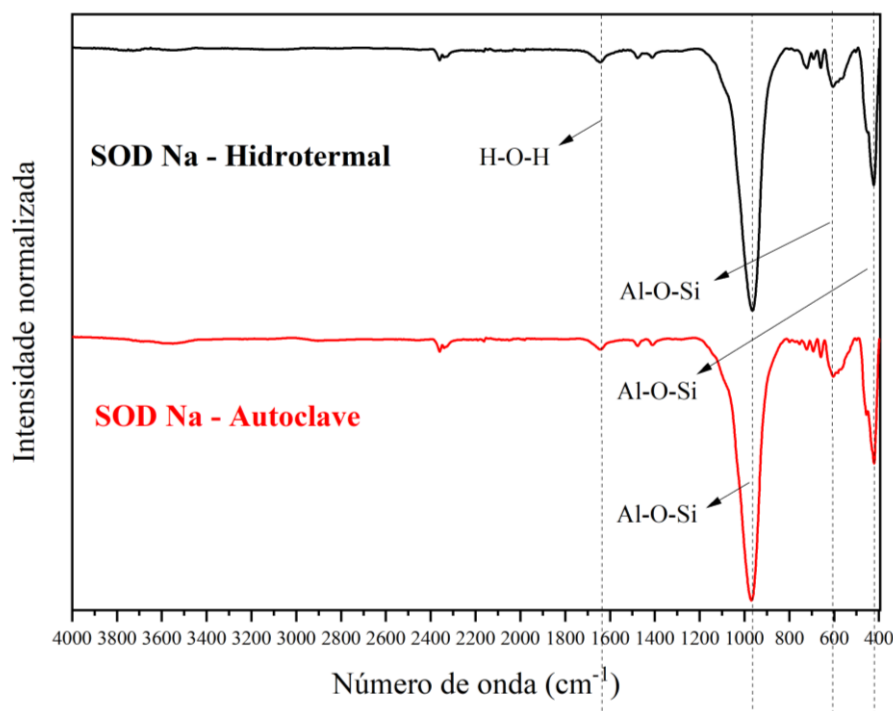


Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 10, as amostras também apresentaram características semelhantes. Os picos observados correspondem às ligações e grupos funcionais específicos, oferecendo informações importantes sobre as espécies presentes nas superfícies dos materiais, como é o caso dos grupos funcionais como hidroxilas (OH), Si-O-Al e Si-O-Si, típicas da estrutura zeolítica, indicando que não houve alteração estrutural significativa nas ligações químicas da sodalita-Na entre os métodos de síntese (SOUSA e REGO, 2020).

Esses resultados sugerem que, enquanto o método em autoclave proporciona vantagens em termos de redução de tamanho de partícula e aumento de área superficial, a composição e a estrutura cristalina da sodalita-Na mantêm-se semelhantes, o que é importante para garantir a reprodutibilidade e a integridade estrutural do material.

Figura 10. Espectros de FTIR para as amostras sodalita-Na hidrotermal e autoclave destacando as bandas correspondentes às ligações Si-O ($\approx 1000\text{ cm}^{-1}$), Al-O ($\approx 600\text{ cm}^{-1}$) e grupos -OH ($\approx 3400\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria.

3.3.3 Caracterização do lodo precursor e dos concentrados zeolíticos (sodalita-Na, sodalita-K)

A fluorescência de raio-X desempenha um papel crucial na determinação elementar não destrutiva, permitindo determinações qualitativas e quantitativas essenciais. Sua aplicação mais significativa reside na análise de amostras mineralógicas, como o lodo de ETA e a zeólita, entre outros materiais e aplicações (SANTOS, *et al.*, 2013). Na Tabela 2, é apresentado um comparativo da composição elementar do lodo de ETA, que é a fonte primária de alumínio e silício para a síntese do concentrado zeolítico, obtido após o processo de síntese. Notavelmente, o concentrado zeolítico resultante da síntese apresentou aproximadamente 17% de Na e após a troca catiônica obteve-se a sodalita-K, contendo aproximadamente 13,3% de K. O Cl proveniente da solução de cloreto de potássio ficou em torno de 1%, indicando a eficácia do processo de lavagem do material, após o experimento de troca catiônica.

É relevante destacar que a técnica fluorescência de raio-X foi importante para monitorar a concentração de outros elementos que constituem a composição principal do material antes e após a formação do concentrado zeolítico. Após o processo de troca catiônica, o emprego da

XRF na análise dos concentrados zeolíticos foi crucial para avaliar a porcentagem de Na e K, contribuindo para a compreensão e otimização do processo de síntese e produção posterior dos fertilizantes. A composição química da sodalita-Na e da sodalita-K é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química elementar do lodo 4, sodalita-Na e sodalita-K obtida por XRF.

Elementos	Lodo 4	Sodalita-Na	Sodalita-K
	% m/m	% m/m	% m/m
Al	10,37	9,01	7,78
Si	14,86	16,25	14,56
Na	-	17,00	-
Fe	11,31	7,43	8,04
K	0,86	0,85	13,32
Cl	0,24	-	1,29
Ti	0,90	0,65	0,76
P	0,32	0,26	0,24
S	0,34	0,23	0,22

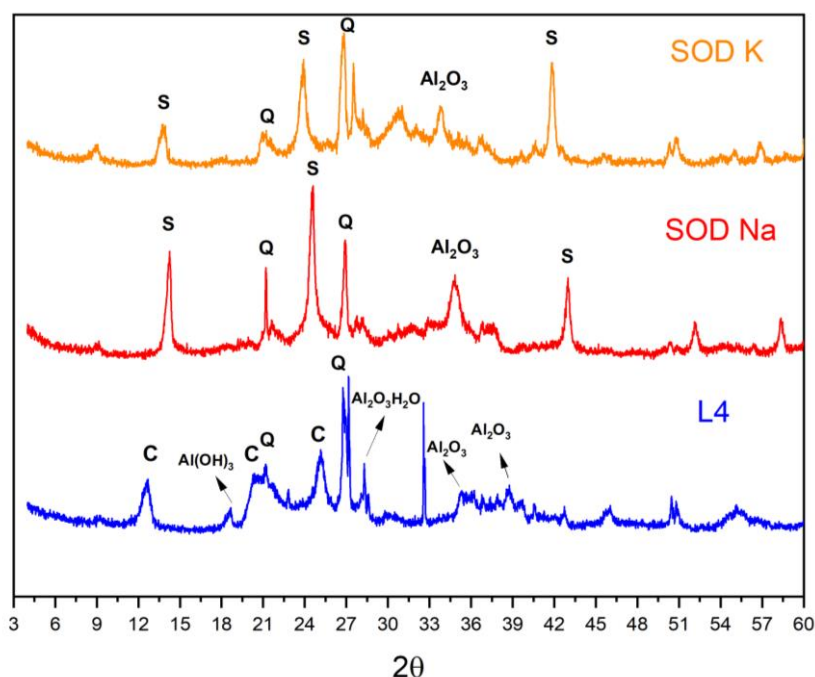
Fonte: Autoria própria.

A difratometria de raios-X é uma análise utilizada para a determinação da cristalinidade dos materiais, fornecendo informações mineralógicas das amostras. Para o concentrado zeolítico, que é o foco deste trabalho, por meio da difratometria de raios-X foi possível visualizar os picos característicos dos materiais, seja da zeólita sodalita ou do material precursor da síntese, que é o lodo de ETA (SILVA, 2020).

A análise dos difratogramas (Figura 11) revelou além dos picos da sodalita, picos associados ao quartzo e Al_2O_3 , considerados impurezas provenientes do lodo de ETA. Importante ressaltar que, devido à composição do resíduo e às condições de síntese empregadas, o material obtido não exibe alta pureza, não consistindo exclusivamente em picos de sodalita. Portanto, a identificação mais adequada desse material é como um concentrado zeolítico, dada a presença de outras fases minerais além da sodalita.

A análise de difração de raios-X para a sodalita-K apresentou picos em 2θ 14.1° e 24.6° , correspondentes à sodalita na forma de $K_8(AlSiO_4)_6Cl_2$, juntamente com sinais de quartzo e Al_2O_3 . Este resultado indica que não apenas o Na^+ foi substituído por K^+ na estrutura zeolítica, mas também que Cl^- substituiu o sorbato H_2O na rede.

Figura 11. Difratogramas de raios-X obtidos para amostras de lodo da ETA 4, sodalita-Na e sodalita-K. S = sodalita; Q = quartzo; C = caulinita.



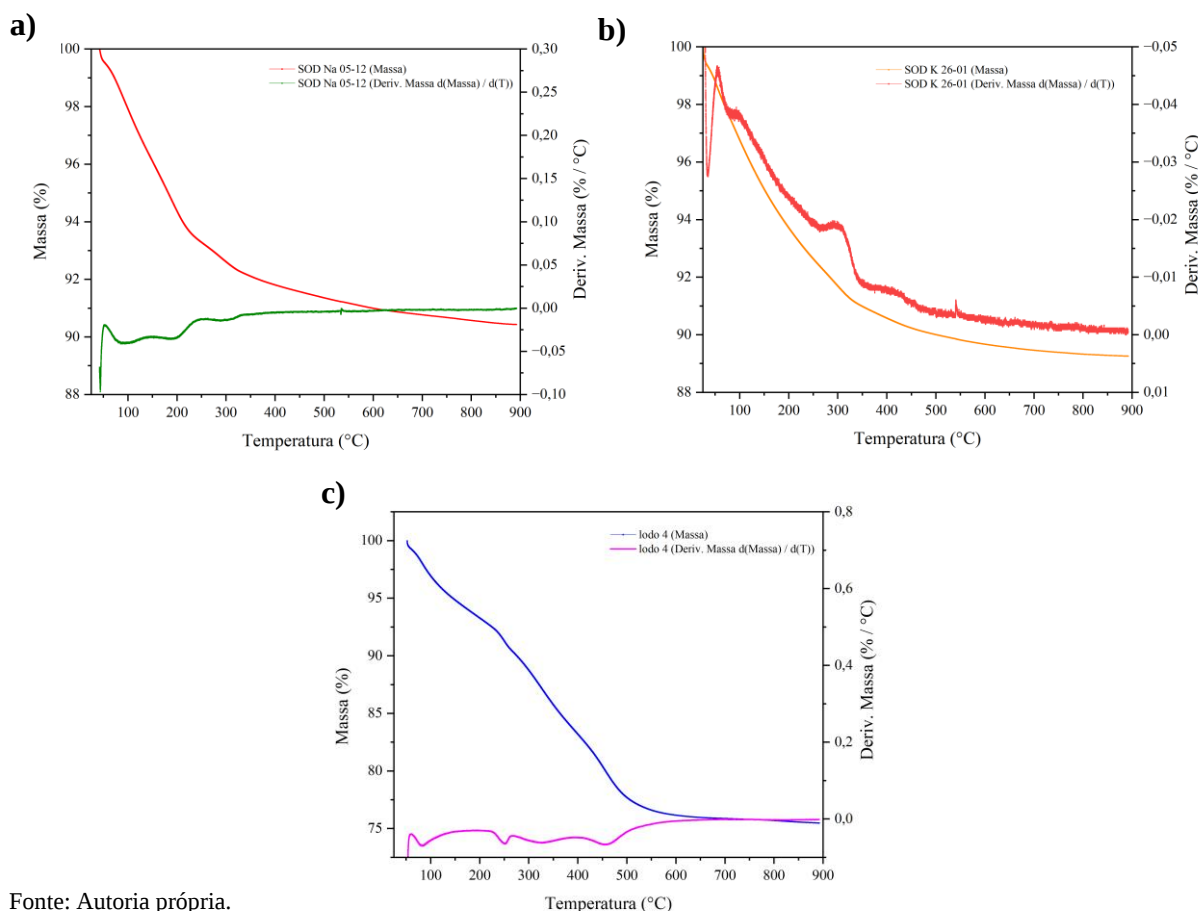
Fonte: Autoria própria.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica fundamental para caracterização de materiais, especialmente para investigar a estabilidade térmica, a composição e o comportamento dos materiais (IONASHIRO, *et al.*, 2004). Na etapa de secagem do lodo em estufa à $40^\circ C$ por 7 dias, ocorreu a eliminação da maior parte da água fisicamente adsorvida, restando apenas cerca de 6% de água livre ou não ligada, o que pode ser constatado por um pico endotérmico em $70^\circ C$ na Figura 12b. Na Figura 12c, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 20% na faixa de temperatura entre $200^\circ C$ e $600^\circ C$, atribuída à desidroxilação do $Al(OH)_3$ para alumina e à combustão de material orgânico, indicada por picos endotérmicos e exotérmicos acentuados em torno de $275^\circ C$ e $400^\circ C$, respectivamente. A transição do quartzo α para β ocorreu a $579^\circ C$, sendo o β -quartzo estável até $900^\circ C$ (SHAMAKI; ADU-AMANKWAH; BLACK, 2021). A partir das curvas TG e DTG observa-se três processos de perda de massa para o lodo 4 somando um total de 25%, quando aquecida desde a temperatura ambiente até $900^\circ C$.

Para os concentrados zeolíticos sodalita-Na e sodalita-K apresentados na Figura 12ab, os

processos de perdas de massa apresentam perfis semelhantes entre si e em comparação com o observado na literatura de zeólitas (SOUSA e REGO, 2020), havendo uma perda de 10% total quando aquecida desde a temperatura ambiente até 900°C e um percentual de massa residual de 90%. No primeiro processo uma redução de massa foi observada em cerca de 100 °C, indicando a remoção da água que estava fisicamente adsorvida. Ao fazer um comparativo do lodo 4 e dos concentrados zeolíticos, podemos concluir que no lodo 4 temos uma fase orgânica advinda do polímero poliácridamida, o que aumenta a porcentagem de perda, enquanto no concentrado zeolítico a composição é 100% inorgânica e por isso as ligações químicas presentes e estrutura tridimensional com ligações -Si-O-Al- são mais fortes, resultando em redes mais estáveis com maior estabilidade química.

Figura 12. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para lodo 4 (a), sodalita-Na (b) e sodalita-K (c).

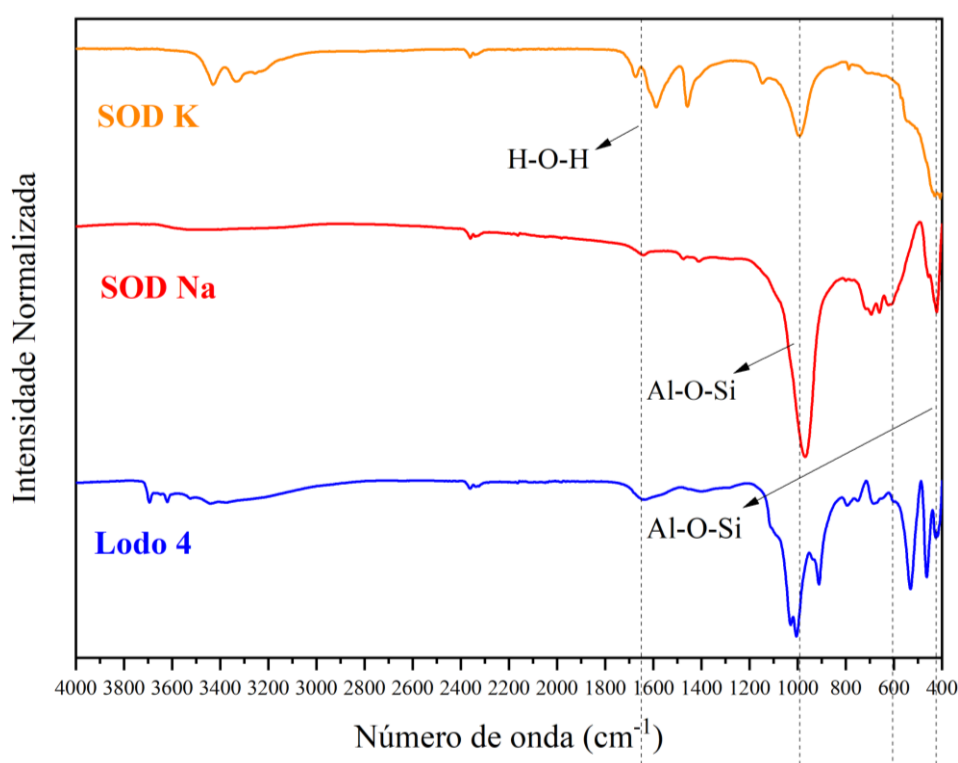


Fonte: Autoria própria.

Após análise dos materiais por FTIR foi possível observar, na Figura 13, uma banda intensa no comprimento de $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ atribuída às ligações Si-O-Al dos tetraedros TO_4 , de materiais zeolíticos, características conforme estudos de SOUSA e REGO, (2020). Esse pico é apresentado tanto na sodalita-K quanto na sodalita-Na, evidenciando a presença dessas ligações em ambos os materiais.

Para o lodo, podemos observar que a banda 1640 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de flexão de HOH da água intercalar, a banda larga em 3340 cm^{-1} devido às ligações OH da água estrutural presente no $\text{Al}(\text{OH})_3$, na faixa de $465\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ estão as redes sílicas, as faixas de estiramento Si-O estão em 1030 e 532 cm^{-1} , à deformação Al-OH é atribuída a banda 912 cm^{-1} já os picos em ~ 532 e 465 cm^{-1} são atribuídas às deformações Al-O-Si e Si-O-Si (característica da sílica amorfa), quartzo está presente em 793 cm^{-1} (SHAMAKI; ADU-AMANKWAH; BLACK, 2021) e presente também nos padrões de difração de raios-X.

Figura 13. Espectros de FTIR das amostras de lodo de ETA e sodalita-K, destacando as bandas correspondentes às ligações Si-O ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$), Al-O ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) e grupos -OH ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$).

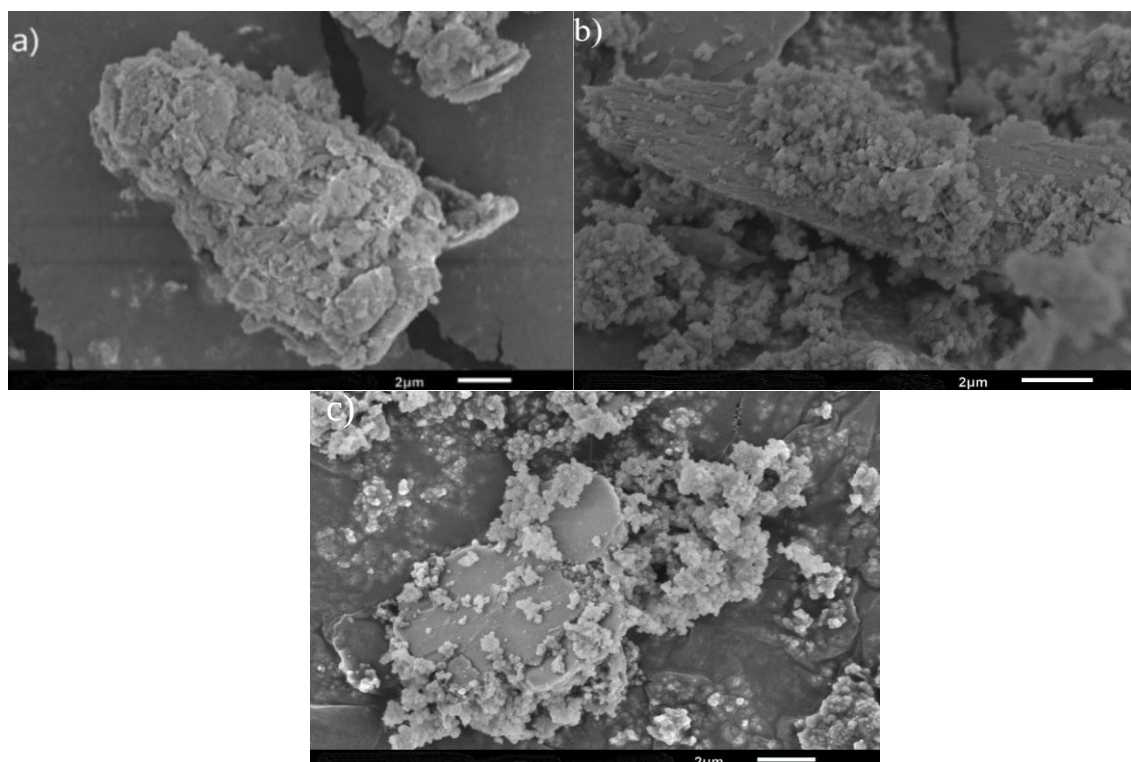


Fonte: Autoria própria.

A morfologia do lodo de ETA e dos concentrados zeolíticos foi examinada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 14. O lodo de ETA (Figura 14a) compreende uma mistura heterogênea de partículas com formas irregulares e tamanhos diversos, formando agregados que variam de $10\text{ }\mu\text{m}$ até $100\text{ }\mu\text{m}$. No geral, esses aglomerados apresentam uma superfície irregular e áspera, consistente com diferentes fases aderidas, como quartzo, caulinita e $\text{Al}(\text{OH})_3$, identificadas na difração de raios-X. Por outro lado, o material obtido da síntese autoclave, reconhecido como sodalita-Na, exibe partículas menores e uniformes (Figura 14b), tanto isoladas quanto em aglomerados. Apesar da morfologia da sodalita poder variar de acordo com as condições de síntese (como temperatura,

tipo de álcali, concentração, impurezas, etc.), essa estrutura já foi identificada anteriormente (LI *et al.*, 2015). Fases adicionais podem ser observadas em menor quantidade nos aglomerados contendo cristais de sodalita, provavelmente originados de quartzo residual e Al_2O_3 formado. A morfologia da sodalita-K, obtida por MEV é apresentada na Figura 14c, é bastante similar à da sodalita-Na.

Figura 14. Imagens referentes a) ao lodo 4; b) à sodalita-Na e c) à sodalita-K obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



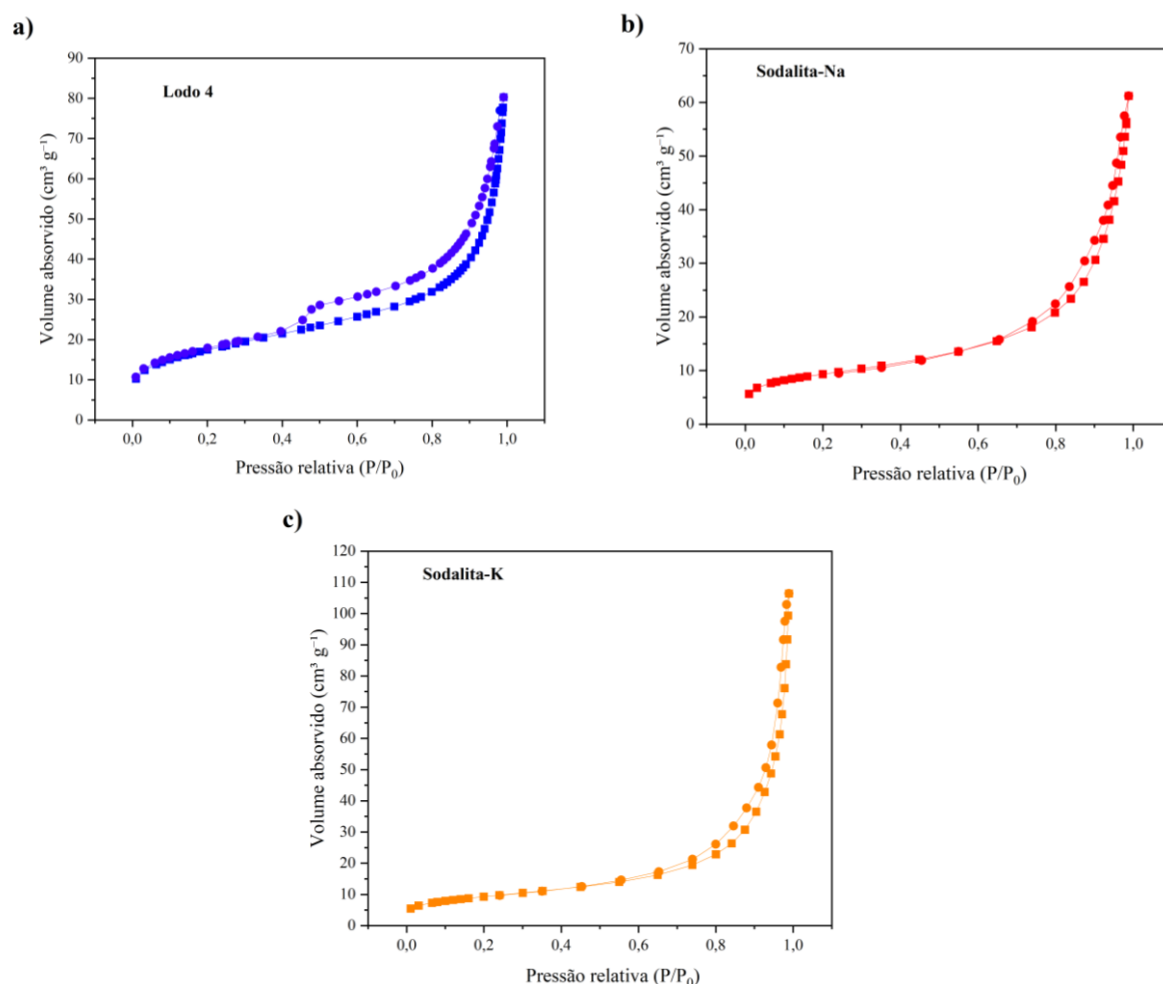
Fonte: Autoria própria.

A área superficial do lodo de ETA e dos concentrados zeolíticos (sodalitas-Na e sodalita-K) foi determinada através do método BET. Os valores obtidos foram $62 \text{ m}^2/\text{g}$ para o lodo, $33 \text{ m}^2/\text{g}$ para a sodalita-Na e $32 \text{ m}^2/\text{g}$ para a sodalita-K. Esses resultados indicam que houve alteração da sodalita em relação ao lodo, mas não houve alteração entre a SOD-Na e K na área superficial do material, mesmo após a troca catiônica dos concentrados zeolíticos. Isso sugere que as condições de síntese e a presença de impurezas no material zeolítico podem influenciar a área superficial do material.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para o lodo da ETA e para os concentrados zeolíticos são apresentadas na Figura 15. A técnica de adsorção de gases é consolidada para analisar a textura de materiais porosos e pós finos (THOMMES *et al.*, 2015). O termo "adsorção" descreve o processo gradual de aumento na quantidade de uma substância retida em

uma superfície, enquanto "dessorção" representa o processo inverso, no qual a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Esses termos são utilizados para indicar a direção de abordagem das quantidades adsorvidas em relação às curvas de adsorção e dessorção, sendo que a histerese de adsorção ocorre quando essas curvas não coincidem (THOMMES *et al.*, 2015). De acordo com THOMMES *et al.*, (2015), essas isotermas podem ser classificadas como do tipo IV, caracterizadas pela presença de uma histerese típica (H3) associada à condensação capilar, juntamente com a ausência de limitações na adsorção de N₂ em pressões relativas elevadas (P/P₀) (SOUSA; REGO, 2020; (YOLDI *et al.*, 2020). Essa histerese é comumente observada em materiais mesoporosos, como as zeólitas (THOMMES *et al.*, 2015; YOLDI *et al.*, 2020).

Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o lodo 4 (a); sodalita-Na (b) e sodalita-K (c).

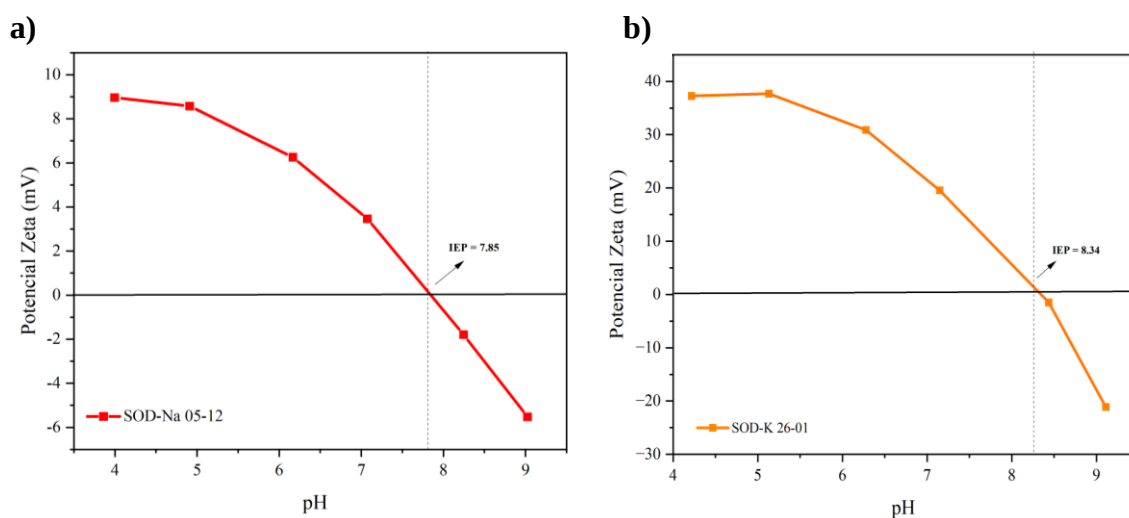


Fonte: Autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 16, o ponto isoelétrico não apresentou uma variação significativa entre a sodalita-Na e sua forma catiônica trocada, a sodalita-K. Essa informação é fundamental para avaliar a estabilidade da suspensão, já que, em pH próximo ao ponto isoelétrico, as partículas tendem a se aglomerar, o que pode impactar a dispersão e a eficácia da

sodalita-K como fertilizante de liberação controlada. Além disso, a análise do potencial Zeta fornece insights sobre as interações eletrostáticas na superfície da sodalita-K, essenciais para entender como a sodalita-K interage com íons e moléculas no solo. Essa compreensão é vital para otimizar processos como a adsorção de nutrientes e a remoção de contaminantes, permitindo um uso mais eficiente e sustentável da sodalita-K. Portanto, a determinação do ponto isoelétrico não apenas auxilia na caracterização do material, mas também orienta estratégias para maximizar sua aplicabilidade em fertilização (CIEŚLA *et al.*, 2019). O ponto isoelétrico registrado foi no pH 7,85 para a sodalita-Na e no pH 8,34 para a sodalita-K, valores observados por MAKGABUTLANE *et al.*, (2020). A determinação do ponto isoelétrico concentrado zeolítico é essencial em aplicações como adsorção e liberação controlada de compostos, pois indica as condições de pH em que o material é mais estável, permitindo um controle preciso sobre seu comportamento de superfície e interação em diferentes meios (CIEŚLA *et al.*, 2019).

Figura 16. Curva de variação do potencial zeta em função do pH para a) sodalita-Na com ponto isoelétrico em pH = 7,85. e b) sodalita-K com ponto isoelétrico em pH = 8,34.



Fonte: Autoria própria.

3.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo, foi discutido o processo de obtenção e caracterização de um material zeolítico desenvolvido a partir de lodo de ETA, em escala pré-piloto, com o objetivo de avaliar seu potencial como componente de fertilizantes. A caracterização físico-química revela que o material apresenta uma estrutura cristalina estável e uma capacidade de troca catiônica significativa, fatores essenciais para o desempenho eficiente de fertilizantes, evidenciando a técnica e o potencial escalonável deste processo.

Os resultados alcançados até o momento indicam que o uso de lodo de ETA para a produção de zeólitas pode contribuir para a sustentabilidade na agricultura e para a economia circular, ao mesmo tempo em que oferece uma alternativa eficiente para o tratamento de resíduos. No próximo capítulo, o desempenho deste material será avaliado em experimentos de incubação em solo, para avaliar se o alumínio presente no material zeolítico pode impactar na imobilização do fósforo, que é um nutriente importante para as plantas.

CAPÍTULO 2

Avaliação da imobilização do fósforo em solo incubado com concentrados zeolíticos produzidos a partir do lodo de ETA

4. Capítulo 2

4.1 Avaliação da imobilização do fósforo em solo incubado com concentrados zeolíticos produzidos a partir do lodo de ETA

4.1.1 Introdução

A crescente demanda por práticas agrícolas sustentáveis e eficientes tem levado à busca de alternativas que minimizem os impactos ambientais e ao mesmo tempo promovam a produtividade (TILMAN, D. *et al.*, 2002). Neste contexto, a liberação controlada de nutrientes é uma estratégia promissora, especialmente quando se considera o uso de materiais zeolíticos, como a sodalita-K, produzida a partir de resíduos como o lodo de ETA (MACHADO *et al.*, 2024a). A estrutura zeolítica possui características que favorecem a retenção e liberação gradual de nutrientes, mas sua eficácia depende de diversos fatores, incluindo as condições de pH do meio (MUMPTON, 1999).

Este capítulo discute os resultados obtidos em um experimento visando o monitoramento da liberação de alumínio em diferentes condições de pH — ácido, básico e neutro — tanto no lodo de ETA quanto na sodalita-K, avaliando a estabilidade da estrutura zeolítica e seu potencial impacto ambiental. O alumínio embora essencial em pequenas quantidades para algumas plantas, pode tornar-se tóxico em concentrações elevadas, especialmente em solos ácidos (KOCHIAN, L.; HOEKENGA, O. A.; PIÑEROS, M. A., 2004). Assim, compreender a dinâmica da liberação de alumínio a partir dos concentrados zeolíticos produzidos usando lodo de ETA é crucial para avaliar seu potencial uso em aplicações agrícolas.

Esse monitoramento é importante porque o alumínio pode afetar a mobilidade e a disponibilidade do fósforo no solo, impactando diretamente a eficiência do fertilizante (DELHAIZE e RYAN, 1995). A compreensão dessas interações permite assegurar que o uso de zeólitas produzidas a partir de resíduos como fertilizantes esteja alinhado às práticas agrícolas mais sustentáveis e eficientes.

4.1.2 Objetivos

O objetivo deste capítulo é monitorar a liberação de alumínio em diferentes condições de pH (ácido, básico e neutro), tanto no lodo de ETA quanto na sodalita-K, a fim de avaliar a estabilidade da estrutura zeolítica e seu potencial impacto ambiental, além de avaliar a disponibilidade de fósforo em experimentos de incubação de material zeolítico no solo.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Monitoramento da liberação do alumínio a partir dos concentrados zeolíticos em meio aquoso

A liberação de alumínio proveniente da sodalita-K e no lodo de ETA foi avaliada em diferentes meios ácidos orgânicos, inorgânicos, em NaOH com pH ajustado para 8 e água deionizada com pH ajustado para 7. As soluções de ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido oxálico) foram preparadas em concentração de 2% (m v^{-1}), de modo que a solução de ácido cítrico foi preparada de acordo com recomendações do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2020). A solução de ácido oxálico foi adicionada ao experimento com o objetivo de comparar os resultados de liberação do alumínio entre os diferentes tipos de ácidos orgânico, uma vez que o ácido oxálico tem propriedades quelantes as quais são atribuídas uma maior capacidade de interação com metais (LODI *et al.*, 2022). Para os ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico e ácido clorídrico), também foram preparadas soluções na concentração de 2% (m v^{-1}),

O experimento para avaliação da liberação do alumínio foi realizado em triplicata e em seis tratamentos:

- a) Ácido cítrico 2% (pH = 2,25);
- b) Ácido oxálico 2% (pH = 1,25);
- c) Ácido sulfúrico 2% (pH = 1,57);
- d) Ácido clorídrico 2% (pH = 1,47);
- e) NaOH com ajuste de pH para 8;
- f) Água deionizada com pH ajustado para 7.

Para cada tratamento, foi utilizado um béquer de 250 mL, contendo um béquer interno de 10 mL, no qual foi pesado 1g de zeólita sodalita-K/ lodo de ETA e, para evitar a flutuação da amostra sólida durante o experimento, foram adicionadas esferas de vidro sobre a amostra. Adicionou-se 200mL de cada uma das soluções preparadas em cada um dos béqueres. Todos os béqueres foram colocados em uma mesa agitadora (60 rpm) à temperatura ambiente e sob agitação com auxílio de uma barra magnética, garantindo a homogeneidade da solução durante o experimento. As alíquotas de 800 μL foram retiradas e armazenadas em eppendorf de 2 mL em diferentes tempos no decorrer de quatorze dias, sendo eles: 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 12 horas, 18 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 96 horas, 120 horas, 144 horas, 168 horas, 192 horas, 216 horas, 240 horas, 288 horas, e 312 horas. As

alíquotas coletadas foram submetidas à centrifugação para separar a parte sólida da solução, em seguida, os sobrenadantes foram diluídos 10 vezes para adequar as concentrações à faixa linear de trabalho utilizada para determinação do alumínio por ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, 5110, Agilent Technologies, Australia).

4.2.2 Incubação do concentrado zeolítico em solo e areia

O concentrado zeolítico preparado utilizando lodo de ETA como precursor foi submetido à incubação em amostras de solo, solo autoclavado e areia, contendo doses do superfosfato triplo (TSP) como fonte de fósforo, um fertilizante fosfatado altamente solúvel, com o objetivo de verificar se o Al^{3+} estaria estruturalmente imobilizado no material zeolítico e, dessa forma, não fixaria o fosfato disponível no solo. Para condução do experimento de incubação, amostras de solo Oxisol foram coletadas na camada superior (0-20 cm) de uma região agrícola em São Carlos, Brasil. O solo foi previamente caracterizado, apresentando pH inicial de 4,2, matéria orgânica de 11 g/dm³ e capacidade de troca catiônica (CTC) de 65 mmolc/dm³. A acidez do solo foi corrigida com a aplicação de pó de calcário (PRNT= 93%) na proporção de 2,5g/kg de solo, conforme recomendado pela Embrapa (Brasil, 2014), elevando o pH para 4,6.

Antes da sua utilização, o solo foi submetido à secagem em uma estufa de circulação de ar, à 40°C, por 24 horas e peneirado até granulometria < 2.0 mm para uniformização do tamanho de partícula. Além disso, 3 kg do solo foram autoclavados à 121 °C, por 30 minutos, para eliminar a atividade biológica do solo. Após a autoclavagem, o solo foi seco novamente em estufa de circulação de ar a 40 °C para remoção de qualquer umidade residual também foram preparados 3 kg de areia, para ser utilizada em um tratamento adicional. A areia foi autoclavada nas mesmas condições do solo (à 121 °C, por 30 minutos) para garantir a eliminação de microrganismos. Após a autoclavagem, a areia foi seca em estufa de circulação de ar, à 40 °C antes de ser utilizada.

Recipientes de polietileno com tampas rosqueáveis perfuradas foram preenchidos com 50 g de solo, solo autoclavado e areia, seguido pela incorporação do fertilizante TSP, lodos das ETAs de Hortolândia e Taiaçupeba, e concentrado zeolítico (sodalita-K), adicionados ao centro dos frascos em aproximadamente (~2 cm de profundidade). Os tratamentos incluíram: controle (solo sem tratamento), solo+lodo de ETA de Taiaçupeba, solo+lodo de ETA de Hortolândia, solo+lodo de ETA de Taiaçupeba+TSP, solo+lodo de ETA de Hortolândia+TSP, solo+TSP, TSP e solo+sodalita-K+TSP. A fonte de fosfato foi adicionada em uma dose correspondente a

100 mg de fósforo por kg de solo, enquanto a sodalita-K foi aplicada para fornecer aproximadamente 100 mg de potássio por kg de solo. Para os lodos das ETAs Hortolândia e Taiaçupeba, bem como para a sodalita-K, foram utilizadas massas de 43 mg, considerando o teor de potássio presente no concentrado zeolítico. Esse procedimento permitiu um comparativo direto entre a atividade do material zeolítico e os lodos de ETA. Já para o TSP (superfosfato triplo), foram acrescentados 25 mg para atingir 100 mg de fósforo, conforme os cálculos realizados seguindo as instruções de DO VALLE *et al.*, (2021) e de acordo com GIROTO *et al.*, (2020), o TSP contém 20% de fósforos em sua composição. Todos os frascos foram mantidos em incubadora, conforme os períodos pré-determinados. Semanalmente, a umidade dos frascos foi verificada, pesando-os aleatoriamente e completando com água conforme o peso necessário.

O experimento foi conduzido em uma incubadora com controle de umidade e temperatura a 25 °C. A umidade do solo foi verificada periodicamente e mantida por meio da adição de água deionizada, conforme a perda de peso estimada. Após cada período de incubação (7, 14, 28 e 42 dias), as amostras de solo foram imediatamente secas em uma estufa de circulação de ar, à 40°C. A extração do fósforo disponível foi realizada pelo método Mehlich-3, conforme o roteiro apresentado por SILVA (2009), que é amplamente utilizado para avaliar a disponibilidade de nutrientes em solos e sedimentos, especialmente em estudos de fertilidade. Esse procedimento de extração utiliza um extrator conhecido como um extrator multielementar, que utiliza uma solução extratora composta por ácido acético, ácido nítrico, fluoreto de amônio e nitrato de amônio, eficaz na solubilização de fósforo lábil, assim como na extração de outros nutrientes como cálcio, potássio e magnésio. Além disso, ele é amplamente usado para extrair metais como o cobre, zinco, ferro e manganês.

Para extração do fósforo, foram pesados 2,5 g de amostra de solo e adicionados 25 mL da solução extratora Mehlich-3 em um frasco com tampa. A mistura foi submetida à agitação constante, por 5 minutos, em uma mesa agitadora para garantir homogeneização. Em seguida, a solução foi filtrada para remover as partículas sólidas. O extrato obtido foi diluído 2x e analisado por MIP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, 4200, Agilent Technologies, Australia), utilizando um sistema de introdução de amostra de PTFE devido à presença de fluoretos, para a determinação de fósforo e alumínio.

Os resultados dos controles foram subtraídos dos tratamentos, e os dados finais foram submetidos a análise estatística utilizando modelo misto. Os efeitos de tempo e tratamentos foram considerados como fatores fixos. As comparações múltiplas foram realizadas pelo teste

de Duncan ($p < 0,05$), utilizando o software R.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Monitoramento da liberação do Al em diferentes meios (ácidos orgânicos, inorgânicos, básico e neutro) para o lodo de ETA e sodalita-K

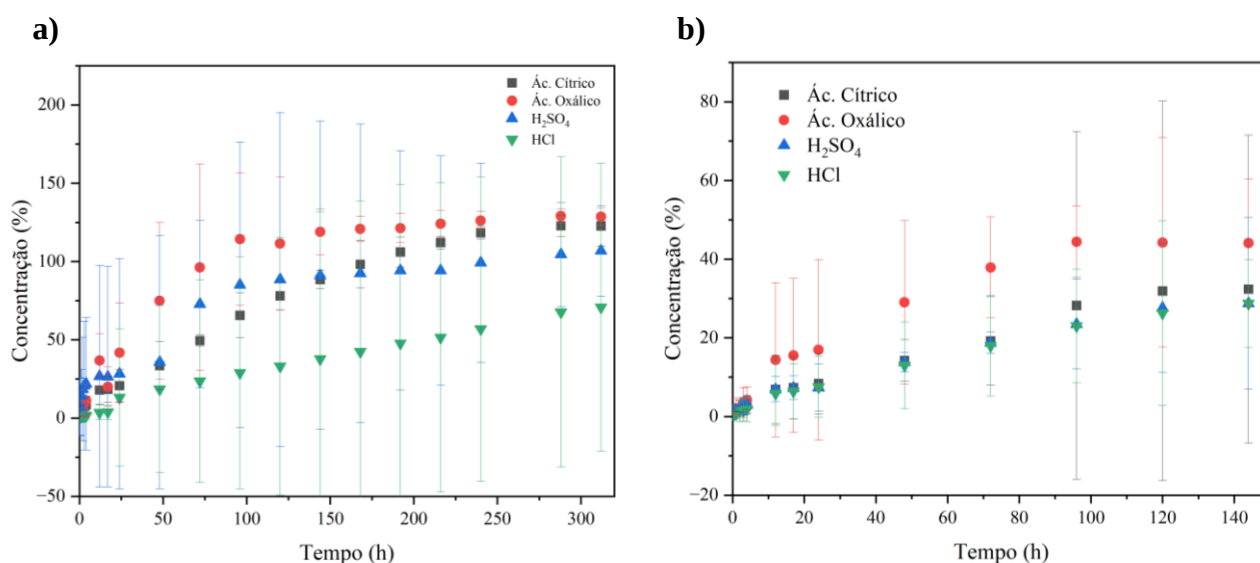
A ideia central deste experimento foi avaliar a solubilidade do alumínio presente na zeólita sodalita-K e no lodo de ETA. A concentração total de alumínio nesses materiais é de $80 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Considerando a massa de 1 g utilizada no experimento e o volume da solução de 200 mL, as concentrações iniciais estimadas de alumínio foram de $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para a zeólita e $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para o lodo, em diferentes condições de acidez e pH, simulando o comportamento do material em solos e ambientes de diferentes características químicas. Os resultados obtidos forneceram informações relevantes para entender como o material reage em condições contendo diferentes níveis de acidez ou alcalinidade.

Na Figura 17a podemos observar que no meio contendo ácido cítrico a sodalita-K apresenta um padrão de liberação crescente, atingindo 122,76 % de alumínio ao final do experimento. Os valores iniciais de liberação são relativamente baixos (3,15%), mas há um aumento gradual e significativo a partir da metade do tempo de coleta, com um aumento na taxa de liberação a partir de 17,90 % em 12 horas até atingir um valor máximo de 122,80% em 288 horas. O comportamento progressivo de liberação do alumínio no meio contendo ácido cítrico pode estar relacionado à sua capacidade complexação moderada, que permite a formação de quelatos com alumínio, o que facilita a remoção do metal da estrutura zeolítica ao longo do tempo. Já no lodo de ETA, na Figura 17b, a liberação de alumínio começou em níveis baixos, com 0,91% e aumentou progressivamente até atingir 32,35% após 14 horas. Essa liberação gradual pode ser atribuída à capacidade do ácido cítrico de formar complexos solúveis como o alumínio, o que facilita sua dissolução.

Na Figura 17a podemos observar que o meio ácido oxálico, conhecido por sua forte capacidade de complexar devido à formação de oxalatos de alumínio, a sodalita-K mostra um comportamento semelhante ao ácido cítrico nos pontos iniciais. No entanto, após a fase inicial (até 4 horas de experimento), o ácido oxálico promove uma liberação significativamente maior de alumínio, com picos notáveis, como 41,67% em 24 horas e 74,89 % em 48 horas, chegando a 129,03 % no final em 288 horas. Essa alta eficiência na liberação pode ser atribuída à maior capacidade do ácido oxálico em mobilizar alumínio por meio de complexos, facilitando a saída do alumínio da rede zeolítica de forma mais rápida que o ácido cítrico. Para o lodo de ETA na

Figura 17b, apresentou uma liberação inicial de 1,27%, aumentando para 44,12% ao longo do experimento. O ácido oxálico é conhecido por ter uma afinidade química pelo alumínio resultando em fortes ligações Al-O dada pela alta densidade eletrônica sobre os átomos de O combinados com a alta deficiência eletrônica do Al^{3+} (o que é explicado pelo conceito ácido-base de Pearson), resultando em uma liberação específica ao longo do tempo, especialmente em condições mais prolongadas.

Figura 17. Curva de liberação de alumínio em diferentes meios ácidos para a) sodalita-K e b) lodo de ETA-4.



Fonte: Autoria própria.

No meio contendo ácido sulfúrico, que é um ácido forte, a sodalita-K apresentou um padrão de liberação distinto. Embora a liberação inicial tenha sido consideravelmente maior que no caso de ácidos orgânicos (7,05 % em 15 minutos), a liberação não cresce tão rapidamente quanto no ácido oxálico, exceto após 72 horas, quando atinge 72,78 % e continua a aumentar até 106,84 % no último ponto em 312 horas. Isso sugere que, apesar da alta acidez, a interação entre H₂SO₄ e a estrutura zeolítica não é tão eficiente quanto os ácidos complexantes, embora haja uma capacidade de liberação específica em tempos mais prolongados. Para o lodo de ETA, houve uma liberação de alumínio que começou em 0,92% e alcançou 28,75%. O comportamento mostra que, embora a interação com o H₂SO₄ seja significativa, não é tão expressiva quanto à que ocorre nos ácidos orgânicos.

No experimento contendo ácido clorídrico, a sodalita-K apresenta inicialmente menor liberação de alumínio (1,03 %), mas com um crescimento progressivo ao longo do tempo. O padrão de liberação é mais lento em comparação com os outros ácidos, atingindo um valor final

de 70,74 %. Embora o clorídrico seja um ácido forte, sua menor capacidade complexante em comparação aos ácidos orgânicos e até mesmo em relação ao sulfúrico parece limitada à velocidade com a qual o alumínio é mobilizado da zeólita. Ainda assim, os valores obtidos indicam uma eficiência gradual de liberação. No caso do lodo de ETA, a liberação do alumínio foi a menor comparada aos demais experimentos, começando em 0,52% e chegando a 28,72%. O ácido clorídrico demonstrou menos eficiência na solubilização do alumínio, o que pode ser também devido à sua menor capacidade de complexação em comparação com os ácidos orgânicos.

Os resultados obtidos para a liberação do alumínio na zeólita sodalita-K e no lodo de ETA em meios de NaOH (pH 8) e água (pH 7) mostram um padrão distinto entre os dois materiais. Na zeólita sodalita-K, a liberação de alumínio foi predominantemente constante (1% nos meios de NaOH e água) durante a maior parte do experimento. No entanto, observou-se um aumento na liberação de alumínio em períodos prolongados, especialmente no pH 8, onde a concentração de alumínio subiu para 2% e 4% nos tempos de 144h e 168h, respectivamente. Em água (pH 7), a liberação aumentou em tempos específicos (120h, 144h e 192h), atingindo concentrações de 9%, 7% e 8%, respectivamente. Para o lodo de ETA, a liberação de alumínio foi consistentemente baixa, com 0,3% para todos os tempos nos meios de NaOH (pH 8) e água (pH 7).

Em ácidos orgânicos (cítrico e oxálico) a liberação de alumínio proveniente do concentrado zeolítico (sodalita-K) foi elevada, principalmente devido à sua capacidade de formação de complexos com o metal (SPOSITO, 2016). Isso faz com que mais alumínio seja liberado em solução, conforme as reações de complexação e dissolução se intensificam com o tempo (JONES; KOCHIAN, 1996).

Os ácidos inorgânicos (sulfúrico e clorídrico), embora também promovam a liberação de alumínio, não são tão eficazes quanto os ácidos orgânicos para esse propósito. Isso pode ser explicado pela ausência da interação complexa significativa com o alumínio, resultando em uma menor solubilidade do metal (ZHANG; BLOOM, 1999).

Nos meios básico e neutro, a constante liberação de 1% sugere que a zeólita sodalita-K possui uma matriz relativamente estável que mantém o alumínio retido em sua estrutura durante as primeiras horas. O aumento observado em períodos mais longos pode indicar um processo gradual de desagregação ou solubilização parcial da zeólita, permitindo que o alumínio se libere

lentamente na solução. O meio básico (NaOH) pode ter facilitado a liberação em tempos mais longos devido à maior solubilidade de compostos de alumínio em condições alcalinas.

Já a baixa liberação de alumínio no lodo de ETA sugere que os compostos de alumínio estão fortemente ligados na matriz do lodo, possivelmente formando complexos que não são facilmente solubilizados em condições neutras ou básicas. A composição heterogênea do lodo, que pode incluir vários óxidos e silicatos, pode contribuir para a baixa disponibilidade de alumínio, dificultando sua liberação (SPOSITO, 2020). A zeólita sodalita-K apresenta um aumento significativo na liberação de alumínio com o tempo, especialmente em pH 8, enquanto o lodo de ETA permanece com uma liberação constante e baixa, sugerindo que a estrutura da zeólita é mais suscetível à liberação de alumínio. O lodo de ETA apresenta uma liberação de alumínio que, embora significativa, é limitada em comparação com o concentrado zeolítico que é mais reativo devido à sua estrutura heterogênea e impurezas presentes, que podem interferir na solubilização do alumínio.

Considerando o uso da zeólita sodalita-K em formulações de fertilizantes, os resultados sugerem que o uso de ácidos orgânicos no solo poderia acelerar a liberação de alumínio, o que pode prejudicar a disponibilidade do fósforo, já que o alumínio tende a formar complexos com o elemento, tornando-o menos acessível para as plantas (ANDRADE *et al.*, 2003; SPOSITO, 2020). Em contrapartida, uma menor liberação observada com ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico, poderia indicar uma menor interferência na disponibilidade de fósforo no solo. Esses resultados indicam que, ao projetar uma aplicação de zeólitas em fertilizantes, deve-se levar em consideração o tipo de acidez do solo, sua população microbiana (que pode ser capaz de produzir alguns ácidos utilizados nos experimentos referidos anteriormente) e o impacto que os diferentes ácidos podem ter na liberação de alumínio e, conseqüentemente, prejudicar a disponibilidade de nutrientes essenciais.

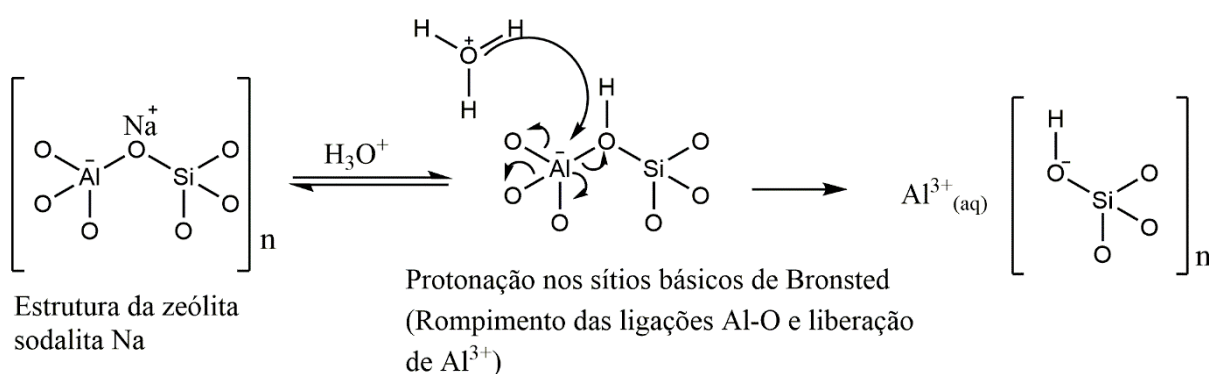
Além dos fatores que foram citados vale ressaltar que a principal razão para a diferença na liberação de alumínio entre os dois materiais reside na estrutura física. A sodalita-K, sendo uma zeólita, possui uma rede tridimensional de canais e poros que facilitam a interação com os ácidos, promovendo uma maior solubilização do alumínio. Por outro lado, o lodo da ETA, sendo mais heterogêneo, apresenta menor acessibilidade a esses íons e também menor solubilidade do alumínio devido a presença de impurezas tais como a caulinita, óxidos de alumínio e silicatos, que dificultam sua solubilização.

Portanto é importante destacar que a maior liberação de alumínio pela sodalita-K deve ser interpretada com cautela. Embora a liberação de alumínio possa beneficiar a liberação controlada de nutrientes, uma liberação excessiva pode levar à toxicidade do alumínio no solo, impactando na disponibilidade de nutrientes como o fósforo. Assim, é crucial avaliar a compatibilidade do uso da sodalita-K no contexto de fertilizantes e suas interações com a microbiota e a química do solo.

Um fenômeno que explica a liberação do alumínio da estrutura do concentrado zeolítico é o processo de desaluminização, que ocorre predominantemente em meios ácidos. Nesse ambiente, a estrutura cristalina da zeólita se torna fragilizada devido à presença de íons H^+ que penetram em sua matriz porosa e atacam as ligações Al-O como mostra no esquema na Figura 18. Essas ligações conectam o alumínio ao silício e a ação dos íons H^+ rompe essas ligações, removendo átomos de alumínio da rede e substituindo-os por átomos de hidrogênio. Esse processo, ao substituir o alumínio por H^+ , promove a criação de sítios ácidos de Brønsted, aumentando a acidez da zeólita e sua capacidade catalítica em certas reações (GONZALES, A. M.; ARROYO, 2001; LOPEZ; RAJAGOPAL, 2009).

Além disso, a desaluminização afeta a estabilidade estrutural das zeólitas, pois o alumínio desempenha um papel fundamental na resistência da rede cristalina. A remoção de alumínio pode induzir um colapso parcial da estrutura, especialmente em zeólitas com uma relação Si/Al elevada, nas quais a estrutura se torna mais suscetível à degradação em ambientes ácidos. Esse efeito pode, inclusive, favorecer a formação de mesoporos secundários, o que, por um lado, aumenta a área de superfície, mas, por outro, compromete a integridade estrutural da zeólita em condições severas (ZHAO *et al.*, 2022).

Figura 18. Esquema de desaluminização da zeólita em meio ácido.



Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Disponibilidade de P para diferentes tratamentos contendo materiais incubados em solo natural, solo autoclavado e areia

O experimento de incubação no solo foi conduzido com o objetivo de investigar se o alumínio proveniente da composição da sodalita está retido na estrutura da zeólita, evitando assim que sua liberação cause a imobilização do nutriente fosfato. O Al^{3+} tem a tendência de imobilizar o fosfato presente no solo, comprometendo sua fertilidade (BATISTA *et al.*, 2018). O experimento incluiu diferentes tratamentos e em diferentes condições do solo sendo solo natural, solo autoclavado e areia para estudar o comportamento do lodo proveniente das ETAs Hortolândia e Taiaçupeba, comparando os resultados entre eles e com o tratamento contendo o concentrado zeolítico.

O experimento foi organizado em quatro períodos de tempo (7, 14, 28 e 42 dias) e sete tratamentos para o solo natural, listados como:

- a) Solo;
- b) Solo + lodo de Taiaçupeba;
- c) Solo + lodo de Hortolândia;
- d) Solo + lodo de Taiaçupeba + TSP (superfosfato triplo);
- e) Solo + lodo de Hortolândia + TSP;
- f) Solo + TSP;
- g) Solo + sodalita-K + TSP.

Para o solo autoclavado e areia foram realizados cinco tratamentos, estudando apenas o lodo provenientes da ETA de Hortolândia, já que foi o lodo de ETA definido para uso nesse trabalho. Foram eles:

- a) Solo;
- c) Solo + lodo de Hortolândia;
- e) Solo + lodo de Hortolândia + TSP;
- f) Solo + TSP;
- g) Solo + sodalita-K + TSP.

Cada experimento foi realizado em triplicata, totalizando 84 frascos para o experimento contendo solo natural e para o solo autoclavado e areia foram necessários 60

frascos cada, todos com tampas contendo furos para troca de oxigênio.

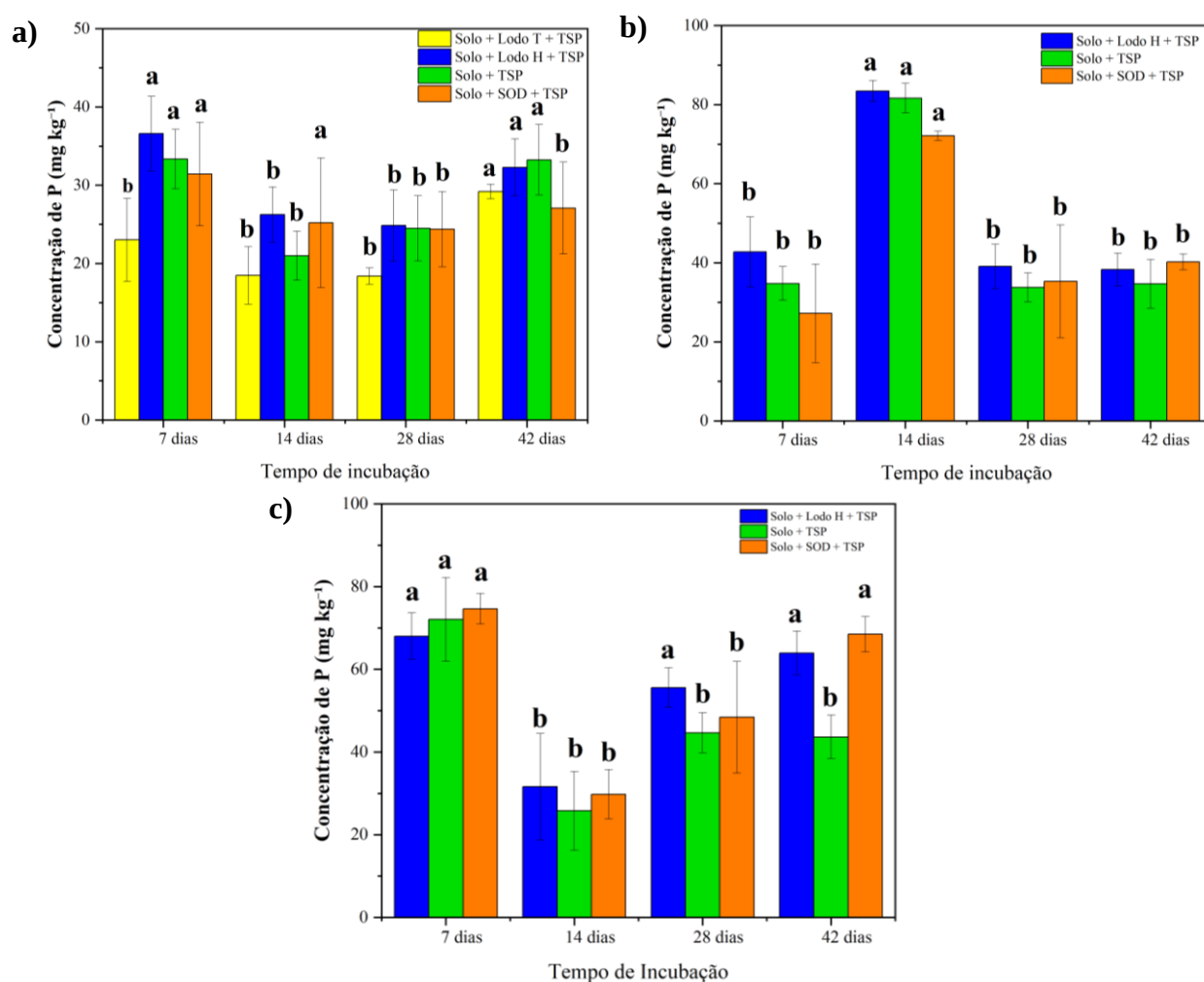
Na Figura 18a é possível observar que a concentração de fósforo disponível determinada para os tratamentos contendo lodo da ETA Hortolândia e o concentrado zeolítico foram semelhantes entre si. Em todos os tempos avaliados, os tratamentos com lodo de ETA e sodalita-K apresentaram resultados estatisticamente equivalentes. A disponibilidade de fósforo em 7 e 42 dias foi em torno de $37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto em 14 e 28 dias ficou em torno de $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Já para o tratamento contendo o lodo de Taiaçupeba, observou-se que a concentração de P disponível foi consistentemente menor em todos os tempos, ficando abaixo de $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ em 14 e 28 dias. Isso pode ser atribuído à elevada concentração de alumínio nesse local, o que contribui para a maior imobilização de fósforo e, conseqüentemente, para a menor disponibilidade do nutriente. Esses resultados sugerem que o concentrado zeolítico não tem um efeito significativo na imobilização de fósforo no solo, ao contrário do lodo da ETA Taiaçupeba, apresentou maior potencial de redução na disponibilidade de fósforo devido à elevada concentração de alumínio presente nesse lodo.

Na Figura 18b são apresentados os resultados da incubação do solo autoclavado. A concentração de fósforo obtida durante os primeiros 7 dias foi de, aproximadamente, $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ambos os tratamentos: solo + Lodo H + TSP; Solo + TSP e solo + SOD + TSP, permanecendo estatisticamente iguais. Em 14 dias houve uma queda de liberação para aproximadamente $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ também para os mesmos tratamentos. Já em 28 dias o tratamento contendo o lodo H ficou em aproximadamente $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto que o tratamento Solo + TSP e Solo + SOD + TSP ficou em $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Por fim o último tempo de 42 dias, os valores de fósforo para o tratamento contendo o lodo H ficou em aproximadamente $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, o solo + TSP permaneceu em $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e solo + SOD + TSP ficou um pouco acima de $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, mantendo-se estatisticamente equivalentes entre os tratamentos contendo lodo H e a sodalita nesse último tempo. Vale ressaltar que o processo de autoclavagem elimina os microrganismos presentes no solo, o que pode interferir na imobilização de fósforo, mas não provoca alterações químicas significativas. Além disso, uma análise preliminar do solo constatou que ele tem em sua composição 18 mg kg^{-1} de alumínio, o que pode ter influenciado na disponibilidade de fósforo ao longo dos tempos estudados. Esses resultados indicam que, mesmo sem interferência biológica, o alumínio no solo autoclavado ainda exerce impacto na disponibilidade de fósforo.

Na Figura 18c, os resultados obtidos em areia mostram que, após 7 dias, a disponibilidade de fósforo começou em cerca de $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ambos os tratamentos: solo

+ Lodo H + TSP; Solo + TSP e solo + SOD + TSP. No entanto, apenas o tratamento contendo solo+TSP e sodalita-K apresentaram concentrações de fósforo estatisticamente iguais. Aos 14 dias, a disponibilidade de fósforo caiu para cerca de 25 mg·kg⁻¹ em todos os tratamentos, com o lodo de ETA e a sodalita-K se mantendo estatisticamente equivalentes. Aos 28 dias, o lodo de ETA aumentou a disponibilidade de fósforo para 58 mg·kg⁻¹, enquanto os outros tratamentos ficaram acima de 40 mg·kg⁻¹, porém estatisticamente distintos. Aos 42 dias, o lodo de ETA e a sodalita-K voltaram a ficar estatisticamente iguais, com valores superiores a 60 mg·kg⁻¹. Esses resultados indicam que a areia não influencia quimicamente os resultados relacionados à concentração de fósforo como ocorre com os solos natural e autoclavado, sendo mais eficiente para demonstrar o comportamento dos materiais de interesse (lodo de ETA, TSP e sodalita-K) quanto à disponibilidade de fósforo.

Figura 19. Concentração de P disponível (mg·kg⁻¹) em solos e areia incubados nos tempos 7, 14, 28 e 42 dias a) solo natural; b) solo autoclavado e c) areia.



Fonte: Autoria própria.

Ao longo de todos os tratamentos e condições de solo, o lodo e a sodalita-K tiveram comportamentos semelhantes quanto à disponibilidade de fósforo, eliminando a possibilidade de que esses materiais causem imobilização significativa de fósforo no solo. Isso é evidenciado pelos resultados em areia, onde, apesar de terem sido adicionados $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de fósforo no experimento, a disponibilidade final foi maior que $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, no solo autoclavado atingiu $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e apenas no solo natural a concentração de fósforo ficou em torno de $38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de alumínio no solo natural e pela atividade química e biológica, que afeta a disponibilidade de fósforo. Do ponto de vista estatístico, foi utilizado um modelo misto, considerando os efeitos do tempo e dos tratamentos como fatores fixos. As diversas comparações foram realizadas utilizando o teste de Duncan, com nível de significância de 5%.

É importante destacar que o próprio solo possui alta capacidade de imobilizar o fósforo devido à grande quantidade e reatividade de seus componentes, especialmente em solos altamente intemperizados. Esses solos formam complexos de superfície de esfera interna com o fósforo (CRISPIM VILAR *et al.*, 2010). Além disso, as análises indicaram a presença de $18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de alumínio no solo natural, o que contribuiu para a imobilização do fósforo. Comparando-se os resultados, observa-se que a maior contribuição para a imobilização de fósforo vem do próprio solo, e mesmo no tratamento contendo lodo *in natura* não teve impacto significativo nesse processo. O fenômeno de retenção de fósforo pelo solo foi estudado por Tomas Way em 1850, sendo um conhecimento que remonta a mais de 150 anos (NOVAIS; SMYTH, 1999). Esses autores destacam que, embora a retenção de fósforo seja vantajosa para a utilização pelas plantas, o "envelhecimento" desse fenômeno pode se tornar problemático, pois o fósforo pode transitar de uma forma facilmente disponível para uma forma menos acessível (CRISPIM VILAR *et al.*, 2010).

Nos solos, a retenção de fósforo pode ocorrer de várias maneiras, sendo categorizada em dois termos para definir a disponibilidade desse elemento para as plantas: fósforo-lábil e fósforo-não-lábil. O primeiro refere-se às formas em equilíbrio rápido com a solução do solo, enquanto o último representa compostos insolúveis que se movem lentamente para a solução do solo. O fósforo-lábil geralmente está adsorvido às cargas eletropositivas presentes nos solos, principalmente devido a cargas dependentes do pH, em minerais como os óxidos de ferro e alumínio. Esse fenômeno é conhecido como adsorção não específica ou formação de complexos de superfície de esfera externa (SPOSITO, 1989).

Por outro lado, a fração não-lábil de fósforo é retida principalmente por meio de adsorção específica ou formação de complexo de esfera interna. Essa reação envolve a substituição de ligantes de fosfato por hidroxila, resultando na formação de uma, duas ou três ligações covalentes entre o ânion fosfato e os minerais predominantes nesses solos (CRISPIM VILAR *et al.*, 2010)

É importante mencionar que o resultado da análise do solo para todos os tratamentos mostrou que a concentração de alumínio ficou abaixo do limite de detecção do equipamento, o que indica que ela é baixa o suficiente para ser determinada e, por tanto, pode-se concluir que, possivelmente, o alumínio permaneceu imobilizado na estrutura do concentrado zeolítico.

4.4 Conclusões Parciais

Os resultados do experimento de incubação mostraram que o alumínio presente na sodalita-K permaneceu retido na sua estrutura, sem causar imobilização significativa do fósforo no solo. Tanto o lodo de ETA quanto a sodalita-K tiveram comportamentos semelhantes na disponibilidade de fósforo ao longo do tempo, com ambos mantendo níveis estáveis nos diferentes meios de incubação (natural, autoclavado e areia).

Apesar da maior concentração de alumínio no solo natural o tratamento contendo a sodalita-K não afetou negativamente a disponibilidade de fósforo. A retenção de fósforo no solo foi mais influenciada pelo próprio solo do que pelos materiais testados nos tratamentos. Esses resultados indicam que a sodalita-K pode ser uma opção viável para uso em fertilizantes uma vez que esses experimentos deixaram claro que ela não compromete a fertilidade do solo, embora a liberação do alumínio a partir da zeólita sodalita-K seja significativamente maior em comparação com o lodo de ETA, especialmente em condições de pH ácidos, o que sugere diferenças fundamentais em suas composições e estruturas.

5. Conclusões Finais

Nessa Dissertação, explorou-se o potencial do lodo de ETA como um recurso valioso para a síntese de zeólitas em meio a necessidade de atender à crescente demanda por água limpa e a intensificação dos processos de tratamento de água. Ficou claro que, embora inicialmente considerado um problema, o lodo de ETA oferece perspectivas interessantes pois possui uma composição adequada para a síntese de zeólitas, que são materiais versáteis e com muitas aplicações na agricultura.

Verificou-se o uso do lodo de ETA como matéria-prima na produção de concentrados zeolíticos em meio alcalino e em condições hidrotermais. No produto de síntese, identificou-se picos característicos de sodalita, além de quartzo e compostos de alumínio, identificados como impurezas produto de síntese. O concentrado zeolítico foi submetido à troca catiônica, para troca dos íons Na^+ (originalmente presentes) por íons K^+ (de interesse agrônômico para as etapas subsequentes ao desenvolvimento desse trabalho). O lodo de ETA e os concentrados zeolíticos sodalita-Na e sodalita-K foram caracterizados utilizando algumas técnicas de caracterização de materiais, como XRF, DRX, MEV e BET.

Por meio dos experimentos em meio aquoso e de incubação do material em solo, foi possível verificar que o alumínio presente na estrutura do material zeolítico permanece imobilizado e não oferece risco de liberação que afete de forma pronunciada a concentração do fósforo disponível no solo. Dessa forma, esse resultado é promissor, porque indica que a utilização do material zeolítico sintetizado a partir do lodo de ETA não afetará a disponibilidade de nutrientes.

5.1 Perspectivas

Essa Dissertação de Mestrado foi realizada no âmbito do Acordo de Cooperação firmado entre a FAPESP e a SABESP, pelo Programa de Apoio à Pesquisa em Parceria para Inovação Tecnológica (PITE FAPESP-SABESP). Dessa forma, a execução dos experimentos e os resultados obtidos e discutidos nessa dissertação foram importantes para contribuir com a continuidade das atividades de pesquisa previstas no projeto de pesquisa geral e que nesse momento estão em fase de execução. São elas:

- Formulação de grânulos fertilizantes contendo concentrados zeolíticos, amido termoplástico para avaliação agronômica do material em casa de vegetação;
- Formulação de grânulos fertilizantes enriquecidos com microorganismos como agentes de controle biológico, seguida do estudo de viabilidade microbiana ao longo do tempo para determinação da estabilidade da formulação e avaliação do tempo de prateleira;
- Realização de experimentos laboratoriais para investigar a cinética de liberação de nutrientes em meio aquoso, incluindo fertilizantes incorporados nos grânulos, e avaliação detalhada das propriedades físico-químicas do material, como solubilidade, resistência mecânica e estabilidade;
- Condução de experimentos em casa de vegetação para avaliar a eficiência agronômica dos grânulos formulados, com foco em seu desempenho no fornecimento de nutrientes às plantas, análise do crescimento vegetal e impacto nas propriedades do solo.

6. Referências

- ALLEN, E.; MING, D.; HOSSNER, L.; HENNINGER, D.; GALINDO, C. Growth and nutrient uptake of wheat in a clinoptilolite-phosphate rock substrate. **Agronomy Journal**, Madison, v. 87, n. 6, p. 1052-1059, 1995.
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H.; NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 1003-1011, 2003.
- ANUWATTANA, R.; KHUMMONGKOL, P. Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 227-232, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- BARBARICK, K. A.; LAI, T. M.; EBERL, D. D. Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium-zeolite) effects on sorghumsudangrass. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 54, n. 3, p. 911-916, 1990.
- BATISTA, M. A.; INOUE, T. T.; ESPER NETO, M.; MUNIZ, A. S. Princípios de fertilidade do solo, adubação e nutrição mineral. In: BRANDÃO FILHO, J. U. T.; BERIAN, L. O. S.; GOTO, R. (comp.). **Hortaliças-fruto**. Maringá: EDUEM, 2018. p. 113-162.
- BERNARDI, A. C.; OLIVIERA, P. P. A.; DE MONTE, M. B.; SOUZA-BARROS, F. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 167, p. 16-21, 2013.
- BERNARDI, A. C.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; REZENDE, N. G. A. M.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. Crescimento e nutrição mineral do porta-enxerto limoeiro ‘Cravo’ cultivado em substrato com zeólita enriquecida com NPK, **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 3, p. 794-800, 2008.
- BERTICELLI, R.; PANDOLFO A.; KORF, E. P. Estudo de Caso: Gestão integrada de resíduos sólidos urbanos: Perspectivas e desafios. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v.5, n.2, p. 711-744, 2017.
- BOTERO, W. G.; SANTOS, A.; CAMARGO DE OLIVEIRA, L.; ROCHA, J. C. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, São Paulo, v. 132, n.8, p. 2018-2022, 2009.
- BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 31, 11 fev. 1998.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF: MAPA, 2014.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020**. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**: seção 1,

- Brasília, 08 jul. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sanidade-animal-e-vegetal/saude-animal/programas-de-saude-animal/programa-nacional-de-prevencao-e-vigilancia-da-encefalopatia-espongiforme-bovina-pneeb/principais-legislacoes-do-pneeb/instrucao-normativa-no-61-de-08-07.2020/view>>. Acesso em: 30 de outubro de 2024.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de procedimentos em vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2006.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano nacional de resíduos sólidos**. Brasília, DF: MMA, 2022.
- BUKHARI, S. S.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review. **Fuel**, Amsterdam, v. 140, p. 250–266, 2015.
- CATALDO, E.; SALVI, L.; PAOLI, F.; FUCILE, M.; MASCIANDARO, G.; MANZI, D.; MASINI, C. M.; MATTII, G. B. Application of zeolites in agriculture and other potential uses: a review. **Agronomy**, Madison, v. 11, n. 8, p. 1-14, 2021.
- CIEŚLA, J.; FRANUS, W.; FRANUS, M.; KEDZIORA, K.; GLUSZCZYK, J.; SZEREMENT, J.; JOZEFACIUK, G. Environmental-friendly modifications of zeolite to increase its sorption and anion exchange properties, physicochemical studies of the modified materials. **Materials**, Basel, v. 12, n. 19, p. 3213, 2019.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, de 17 de março de 2005. Brasília, DF: CONAMA, 2005.
- CRISPIM VILAR, C.; COSTA, C. S., A.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I. G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 1059-1068, 2010.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, Washington, v. 103, n. 3, p. 663–701, 2003.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1, p. 1-78, 2005.
- DA MOTTA SOBRINHO, M. A.; TAVARES, R. G.; ARRUDA, V. C. M.; CORREA, M. M.; PEREIRA, L. J. R. Generation, treatment and final disposal of the waste of water treatment stations in the state of Pernambuco. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 4, p. 761–771, 2019.
- DASSANAYAKE, K. B.; JAYASINGHE, G. Y.; SURAPANENI, A.; HETHERINGTON C. A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, Amsterdam, v. 38, p. 321-335, 2015.
- DE CAROLI VIZIOLI, B.; MONTAGNER, C. C. Questões regulatórias sobre a desinfecção da água e o impacto da geração de DBPs na qualidade da água tratada. **Química Nova**, v. 46, n. 4, p. 390–404, 2023.
- DELHAIZE, E.; RYAN, P. R. Aluminum Toxicity and Tolerance in Plants. **Plant Physiol**, Rockville, v. 107, p. 315-321, 1995.

- DO VALLE, S. F.; GIROTO, A. S.; REIS, H. P. G.; GUIMARÃES, G. G. F.; RIBEIRO, C. Synergy of phosphate-controlled release and sulfur oxidation in novel polysulfide composites for sustainable fertilization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 69, n. 8, p. 2392–2402, 2021.
- ESPEJEL-AYALA, F.; SCHOUWENAARS, R.; DURÁN-MORENO, A.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M. Use of drinking water sludge in the production process of zeolites. **Research on Chemical Intermediates**, Heidelberg, v. 40, n. 8, p. 2919–2928, 2014.
- FEIJÓ MACHADO, V.; LUPINACCI VILLANOVA, D. Lodo de estação de tratamento de água: destinação e reciclagem. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, p. 139–148, 2022.
- FLORES, C. G.; SCHNEIDER, H.; MARCÍLIO, N. R.; FURÃO, L.; OLIVEIRA, J. C. P. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, Amsterdam, v. 70, p. 263–271, 2017.
- GIROTO, A. S.; DO VALLE, S. F.; GUIMARÃES, G. G. F.; MOLINA, A.; REIS, H. P. G.; FERNANDES, D. M.; BERNARDI, A. C. C.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Tailoring efficient materials for NPK all-in-one granular fertilization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 59, n. 41, p. 18387–18395, 2020.
- GONZALES, A. M.; ARROYO, P. A. Influência da acidez na síntese do MTBE sobre zeólitas Beta modificadas. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 6, p. 1407–1414, 2001.
- GUELFI, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. **International Plant Nutrition Institute**, Piracicaba, n. 157, p. 1–14, 2017.
- IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. GIOLITO: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2014.
- JONES, D. L.; KOCHIAN, L. V. Aluminium-organic acid interactions in acid soils. **Plant Soil**, Dordrecht, 182, p. 221–228, 1996.
- KOCHIAN, L. V.; HOEKENGA, O. A.; PIÑEROS, M. A. How do crop plants tolerate acid soils? Mechanisms of aluminum tolerance and phosphorous efficiency. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 55, p. 459–493, 2004.
- KONCAGÜL, E.; CONNOR, R. **Relatório mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2023: parcerias e cooperação para a água; fatos, dados e exemplos de ação**; Colombella: UNESCO, Divisão de Ciências da Água, 2023.
- LAI, T.M.; EBERL, D.D. Controlled and renewable release of phosphorous in soils from mixtures of phosphate rock and NH₄-exchanged clinoptilolite. **Zeolites**, Amsterdam, 6, p. 129–132, 1986.
- LEGGO, P. J. An investigation of plant growth in an organozeolitic substrate and its ecological significance. **Plant and Soil**, The Hague, v. 219, n. 1–2, p. 135–146, 2000.
- LI, J.; ZENG, X.; YANG, X.; WANG, C.; LUO, X. Synthesis of pure sodalite with wool ball morphology from alkali fusion kaolin. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 161, p. 157–159, 2015.
- LIN, S.; JIANG, X.; ZHAO, Y.; YAN, J. Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, p. 851, p. 158182, 2022.
- LODI, L. A.; KLAIC, R.; SANTOS-BORTOLETTO, R.; RIBEIRO, C.; FARINAS, C. S. Unveiling the Solubilization of Potassium Mineral Rocks in Organic Acids for Application as K-Fertilizer. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Heidelberg, v. 194, n. 6, p. 2431–2447, 2022.

- LOPES, V. D. S.; SILVA, L. M. A.; MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, A.L. Study of coagulation/flocculation of water with moderate turbidity in sedimentation and floating by dissolved air. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 4, p. 567–572, 2020.
- LOPEZ, M. E.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- MACALLISTER, D. J. Groundwater decline is global but not universal. **Nature**, London, v. 625, p. 668–670, 2024.
- MACHADO, R. C.; DO VALLE, S. F.; CHAO, I. R. S.; RIBEIRO C. Valorization of alum sludge waste through zeolite synthesis for sustainable fertilizer production. **Materials Research**, São Carlos, v. 27, 2024b.
- MACHADO, R. C.; DO VALLE, S. F.; SENA, T. B. M.; PERRONY, P. E. P.; BETTIOL, W.; RIBEIRO, C. Aluminosilicate and zeolitic materials synthesis using alum sludge from water treatment plants: Challenges and perspectives. **Waste Management**, Amsterdam, v. 186, p. 94–108, 2024a.
- MAKGABUTLANE, B.; NTHUNYA L. N.; MUSYOKA, N.; DLADLA, B. S.; NXUMALO, E. N.; MHLANGA, S. D. Microwave-assisted synthesis of coal fly ash-based zeolites for removal of ammonium from urine. **RSC Advances**, Cambridge, v. 10, n. 4, p. 2416–2427, 2020.
- MALLAPUR, V. P.; OUBAGARANADIN, J. U. K. A brief review on the synthesis of zeolites from hazardous wastes. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, Calcutá, v. 76, n. 1, p. 1–13, 2017.
- MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de água, a formação de Trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.10, n.1, p. 99-110, 1994.
- MINTOVA, S.; N. BARRIER, Verified Synthesis of Zeolitic Materials, Encyclopedia of Alternative Investments. **Synthesis Commission of the International Zeolite Association**, Caen, 2016.
- MORSELLI, L. B. G. A.; CARMO, L. A. G. DO; QUADRO, M. S.; ANDREAZZA, R. Lodo de estação de tratamento de água: possibilidade de aplicação no solo. **Scientia Plena**, Aracaju, v. 18, n. 5, p. 051701, 2022.
- MUMPTON, F.A. La roca magica: uses of natural previous zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v.96, n. 7, p. 3463-3470, 1999.
- NGUYEN, M. D.; ADHIKARI, S.; MALLYA, D. S.; THOMAS, M.; SURAPANENI, A., MOON, E. M.; MILNE, N. A. Reuse of aluminium-based water treatment sludge for phosphorus adsorption: evaluating the factors affecting and correlation between adsorption and sludge properties. **Environmental Technology and Innovation**, Amsterdam, v. 27, p. 1-11, 2022.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- OLIVEIRA, A. P. S.; SILVA, J. B. G.; PEREIRA, R. O.; SANTOS, A. S. P. Avaliação dos atributos de um latossolo adubado com lodo de estação de tratamento de água. **Revista Internacional de Ciências**, Itajaí, v. 5, n. 2, p. 29-47, 2015.
- OMAR, L.; AHMED, O. H.; JALLOH, M. B. MUHAMAD, A. M. N. Soil nitrogen fractions, nitrogen use efficiency and yield of Zea mays L. Grown on a tropical acid soil treated with composts and clinoptilolite zeolite. **Applied Sciences**, Basel, v. 10, n. 12, p. 1–16, 2020.

- RABAI, K. A.; AHMED, O. H.; KASIM, S. Improving formulated nitrogen, phosphorus and potassium compound fertilizer using zeolite. **African Journal of Biotechnology**, Dakar, v. 11, n. 65, p. 12825-12829, 2012.
- REHÁKOVÁ, M.; ČUVANOVÁ, S.; DZIVÁK, M.; RIMÁR, J.; GAVAL'OVÁ, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 8, n. 6, p. 397–404, 2004.
- ROZHKOVSKAYA, A.; RAJAPAKSE, J.; MILLAR, G. J. Synthesis of high-quality zeolite LTA from alum sludge generated in drinking water treatment plants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 104751, 2021.
- SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.9, n.17, p. 3420, 2013.
- SANTOS, L. A. R.; MICHELAN, D. C. DE G.; JESUS, T. M. VERIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO DE LODO DE ETA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE E DA QUALIDADE DA ÁGUA BRUTA. *Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas*, v. 15, n. 2, p. 235–258, 2021.
- SENEDA, R. M.; GARCIA, G. F.; DOS REIS, A. G. Flocculation kinetics: A comparative study on the use of polyaluminium chloride with high and low basicity and alum. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 2, p. 283–290, 2021.
- SHAMAKI, M.; ADU-AMANKWAH, S.; BLACK, L. Reuse of UK alum water treatment sludge in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 275, 2021.
- SILVA, F. C. Extração com solução Mehlich 3: fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio e micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) (evolução do método de Mehlich 1). In: **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Cascavel: EMBRAPA, 2009. p. 144-148.
- SILVA, R. F. DA. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, Goiânia, v. 14, n.27, p. 73-82, 2020.
- SOUSA, B. B.; REGO, J. A. R.; BRASIL, D. S. B.; MARTELLI, M. C. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. **Cerâmica**, São Paulo, v. 66, p. 404-412, 2020.
- SPOSITO, G. Soil Acidity. In: **The Chemistry of Soils**. 2.ed. Oxford: Oxford University Press, 2016, p. 210-225.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. SPOSITO, G. **The environmental chemistry of aluminum**. 2. ed. Londres: CRC Press, 1995.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, Berlin, v. 87, p. 1051-1069, 2015.
- TILMAN, D.; CASSMAN, K. G.; MATSON, P. A.; NAYLOR, R.; POLASKY, P. Agricultural sustainability and intensive production practices. **Nature**, London, v. 418, p. 671-677, 2002.

- TOKAY, B.; ERDEM-ENATALAR, A. Variation of particle size and its distribution during the synthesis of silicalite-1 nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 148, n. 1, p. 43–52, 2012.
- WANG, C. Making waves: Breaking the bottleneck of recycling drinking water treatment residue for practical engineering applications in water pollution control. **Water Research**, Oxford, v. 268, p. 1-6, 2025.
- WILLIAMS, K. A.; NELSON, P. V. Using precharged zeolite as a source of potassium and phosphate in a soilless container medium during potted chrysanthemum production. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v. 122, n. 5, p. 703-708, 1997.
- WONGWICHEN, J.; ASAVAPISIT, S. SOMBATSOMPOP, K. Synthesis and use of zeolite Na-A from waste sludge of water treatment plant for ammonium removal. **Chiang Mai Journal Science**, Chiang Mai, v. 41, n. 2, p. 1261-1273, 2014.
- YOLDI, M.; FUENTES-ORDOÑEZ, E. G., S. A.; KORILI, A. G. Zeolite synthesis from aluminum saline slag waste. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 366, p. 175–184, 2020.
- YOLDI, M.; FUENTES-ORDOÑEZ, E. G.; KORILI, S. A., GIL, A. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 287, p. 183–191, 2019.
- ZHANG, H.; BLOOM, P. R. Dissolution Kinetics of Hornblende in Organic Acid Solutions. **Soil Science Society of America**, Hoboken, v. 63, p. 815-822, 1999.
- ZHAO, C.; HU, X.; LIU, C.; CHEN, D.; YUN, J.; JIANG, X.; WEI, N.; LI, M.; CHEN, Z. Hierarchical architectures of ZSM-5 with controllable mesoporous and their particular adsorption/desorption performance for VOCs. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2022.
- ZHAO, W.; XIE, H.; ZHANG, L.; ZHAO, Y. Application of alum sludge in wastewater treatment processes: “science” of reuse and reclamation pathways. **Processes**, Basel, v. 9, n. 4, p. 1-12, 2021.
- ZWINGMANN, N.; MACKINNON, I.D.R.; GILKES, R.J. Use of a zeolite synthesised from alkali treated kaolin as a K fertiliser: glasshouse experiments on leaching and uptake of K by wheat plants in sandy soil. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 53, p. 684–690, 2011.