

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA, MATEMÁTICA E  
EDUCAÇÃO

VILMA DAMIAN DIAS NEVES BINOTTO

**Materiais de eficiência melhorada baseados em  
zeólita clinoptilolita, macro e micronutrientes e  
biopolímeros**

ARARAS

2021

VILMA DAMIAN DIAS NEVES BINOTTO

**Materiais de eficiência melhorada baseados em  
zeólita clinoptilolita, macro e micronutrientes e  
biopolímeros**

Monografia apresentada no Curso de Licenciatura  
em Química da Universidade Federal de São Carlos  
para aprovação na disciplina de Monografia 2.

Orientação: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Roselena Faez

Coorientação: Ms. Tamires dos Santos Pereira

ARARAS

2021

VILMA DAMIAN DIAS NEVES BINOTTO

**Materiais de eficiência melhorada baseados em zeólita clinoptilolita, macro e micronutrientes e biopolímeros**

Monografia apresentada no Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de São Carlos para aprovação na disciplina de Monografia 2.

**Data de defesa:** 07 de junho de 2021.

**Resultado:** \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Roselena Faez  
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Adriano Lopes de Souza  
Universidade Federal de São Carlos

Dr<sup>ª</sup> . Josiane Lima Souza

*Aos meus pais, Eva e José, que me ensinaram que o conhecimento é o bem mais precioso que podemos ter e o único que ninguém pode nos tirar.*

*E ao meu marido Kevin que me deu todo o apoio necessário para que esse sonho se tornasse possível.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente sou infinitamente grata ao conhecimento e sabedoria que tão amorosamente o Pai Celestial me deu para que eu tivesse a oportunidade de adquirir inteligência para aprender e compreender os ensinamentos passados pelos professores.

Agradeço aos meus pais, Eva Pereira dos Santos Neves e José Dias das Neves, por todo o apoio e amor, por terem me ensinado que podemos conquistar tudo que desejarmos desde tenhamos ânimo para ir à luta e conquistar.

Agradeço as minhas irmãs Ilma Danielle Dias Neves e Celma Aparecida Dias Neves, por terem tido paciência e compreensão quando eu não podia estar presente.

Agradeço ao meu marido Kevin Binotto Cruz que segurou na minha mão e me deu todo o apoio necessário para que a dura caminhada da busca pelo diploma fosse mais leve, por ter me apoiado quando parecia tudo perdido e por sempre me dar palavras de conforto e uma injeção de ânimo para continuar.

Agradeço a minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Roselena Faez, por todos os ensinamentos, incentivos e pela oportunidade de aumentar ainda mais meu amor pela química, onde por meio da iniciação científica pude conhecer um mundo até então desconhecido.

Agradeço a minha coorientadora Ms. Tamires dos Santos Pereira, por me orientar, sanar minhas inúmeras dúvidas com todo carinho; por alegrar meus dias e me trazer muitas risadas; por me incentivar a terminar a graduação e aumentar meu conhecimento de músicas.

Agradeço aos meus companheiros do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes que me acolheram e se tornaram meus amigos Camila G. Chiaregato, Débora França, Felipe Villa, Gabriela Coutieri, Gabriella Ulrich, Larissa Fernandes, Lucas Luiz Messa, Luciana Moretti e Tamires Santos.

Agradeço ao The Real Bonde e agregados (Felipe Salles, Giovana Zambuzi, Nayara Dantas, Amanda Guiraldi, Gabrielle Anália, Matheus Silva, Rafael Rizzo e Renan Rocha) pelos momentos de estudo em grupo, pelos trabalhos, por estarem ao meu lado me dando apoio, pelas conversas pós a aula e, principalmente, pelas risadas e carinho.

Agradeço imensamente a todos os professores da UFSCar-Araras que colaboraram para meu crescimento como indivíduo e como profissional.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios de Ensino e de Análises Química de Solos e Planta da UFSCar-Araras pela contribuição em análises e caracterizações dos materiais.

Agradeço à Celta Brasil, por ceder gentilmente a Zeólita Clinoptilolita-Na.

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar, porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir”

Cora Coralina

## RESUMO

Com o crescimento exponencial da população e conseqüente o aumento na demanda necessária por alimentos, o uso de agroquímicos tem sido intensificado. O uso demasiado de fertilizantes gera impactos ambientais devido a lixiviação e volatilização que podem contaminar o solo e a água. Uma forma de minimizar estes impactos é o uso de fertilizantes de eficiência melhorada os quais permitem o uso adequado dos nutrientes de acordo com a demanda das plantas diminuindo tanto o impacto ambiental quanto econômico. Adicionalmente, o uso de materiais de fonte natural e com potencial a biodegradação contribui para a sustentabilidade do sistema. Nesse trabalho foram desenvolvidas pastilhas de eficiência melhorada compostas por uma matriz de zeólita clinoptilolita com macro (K) e micronutrientes (Cu, Zn, Mn, Fe) adsorvidos e recobertas por alginato reticulado e quitosana. Inicialmente o processo de adsorção dos nutrientes pela zeólita foi avaliado e aplicado a modelos matemáticos para determinar a cinética e a isoterma de adsorção. A partir do pó de zeólita/nutriente pastilhas foram obtidas por prensagem e recobertas por polímeros usando a técnica *dipping*. Por meio do processo de cinética foi possível concluir que o K se adequa a equação de primeira ordem, ou seja, está adsorvido na zeólita por fisissorção. Os micronutrientes estão adsorvidos na zeólita por quimissorção. Através da diferença entre a capacidade de adsorção dos nutrientes e a concentração, determinou-se que a isoterma de Langmuir foi a que mais se adequou para os íons nutrientes avaliados, sugerindo que os nutrientes estão ligados por monocamada. A isoterma de Freundlich, em que os nutrientes tendem a se organizarem em multicamadas sob a zeólita foi a que mais se adequou para o Fe. Os dados preliminares de liberação das pastilhas em água mostram que o revestimento prolonga a liberação dos nutrientes. Dentro deste contexto, verificou-se que esta temática é muito promissora a ser utilizada em sala de aula, pois há uma variedade de temas (contaminação de efluentes, água, fertilizantes, alimentos, crescimento das plantas, etc.) que podem ser trabalhados de maneira interdisciplinar, com isso foram desenvolvidas duas propostas de aprendizagem abordando esses tópicos. Podemos concluir que o trabalho tem potencialidades para contribuir para um melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas e a diminuição de impactos ambientais, além de promover uma abordagem importante sobre sustentabilidade para o ensino.

**Palavras-Chave:** Alginato Reticulado. Fertilizante de Eficiência Melhorada. Macro e Micronutrientes. Pastilhas. Quitosana. Zeólita.

## **ABSTRACT**

There has been exponential population growth and, consequently, an intensification in the use of fertilizers. The overuse of fertilizers generates environmental impacts, due to the leaching and volatilization of fertilizers, which can contaminate soil and water. One of the ways to minimize these impacts is to use enhanced efficiency fertilizers which allows the proper use of nutrients according to the demand of the plants, reducing both the environmental and economic impact. Additionally, the use of materials from natural sources and with potential for biodegradation contributes to the sustainability of system. In this work, tablets of enhanced efficiency were developed, composed of clinoptilolite zeolite matrix adsorbed with macro (K) and micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe) and covered by crosslinked alginate and chitosan. Initially, the process of adsorption of nutrients by zeolite was evaluated and applied to mathematical models to determine the kinetics and isotherm of adsorption. From the zeolite / nutrient powder, tablets were obtained by pressing and covered with polymers using dipping technique. Through the kinetics process, it was possible to conclude that K fits the first-order equation, that is, it is adsorbed on the zeolite by physisorption. The micronutrients are adsorbed to the zeolite by chemisorption. Through the difference between the adsorption capacity of the nutrients and the concentration, it was determined that the Langmuir's isotherm was most suitable for the nutrient ions evaluated implying that the nutrients are linked by monolayer. The Freundlich isotherm, in which nutrients tend to organize themselves in multilayers under the zeolite, was the one most suitable for Fe. Preliminary data on the release of tablets in water show that the coating prolongs the release of nutrients. Within this context, it was found that this theme is very promising to be worked on in the classroom, as there are a variety of themes (contamination of effluents, water, fertilizers, food, plant growth, etc.) that can be worked in an interdisciplinary way, with this, two learning proposals were developed addressing these topics. We can conclude that the work has the potential to contribute to a better use of nutrients by plants and the reduction of environmental impacts, in addition to promoting an important approach on sustainability for teaching.

**Keywords:** Reticulated Alginate. Enhanced Efficiency Fertilizer. Macro and Micronutrients. Tablets. Chitosan. Zeolite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidades secundárias de construção, SBU's .....	16
Figura 2: Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas .....	16
Figura 3: Esquema para trocas iônicas da zeólita clinoptilolita .....	17
Figura 4: Fórmula estrutural da unidade de repetição da quitosana .....	19
Figura 5: Estrutura química: (a) ácido $\alpha$ (1-4) L- Gulurônico, (b) ácido $\beta$ (1-4) D-Manurônico .....	20
Figura 6: Estrutura do alginato e sua ligação com o cátion do cálcio na forma "caixa de ovos" .....	20
Figura 7: Cinética de adsorção e ajuste para os modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem para (A) micronutrientes e (B) macronutriente.....	27
Figura 8: Isoterma de adsorção e ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich para (A) Micronutrientes e (B) Macronutriente .....	29
Figura 9: Perfil de liberação de $K^+$ de pastilhas recobertas com quitosana.....	30
Figura 10: Perfil de liberação de $K^+$ de pastilhas recobertas com diferentes graus de reticulação do alginato.....	31
Figura 11: Perfil de liberação de $K^+$ de pastilhas recobertas por quitosana e por alginato 1,5%.....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição elementar da zeólita .....	21
Tabela 2: Propriedades físico – químicas da zeólita.....	22
Tabela 3: Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção para os modelos de Pseudo- primeira e Pseudo-segunda ordem.....	27
Tabela 4: Parâmetros de ajuste de isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	29

## LISTA DE SÍMBOLO

Å	Angstrom
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
g	Gramma
mg	Miligrama
meq	Miliequivalente
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
mm	Milímetro
%	Porcentagem
L	Litro
mL	Mililitro
S	Segundo
h	Hora
min	Minuto
°C	Graus Celsius
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotação por minuto
ton	tonelada
m/v	Relação massa-volume
v/v	Relação volume-volume

## SUMÁRIO

1. Introdução e justificativa .....	13
2. Fundamentação teórica .....	14
2.1 Fertilizantes de eficiência melhorada .....	14
2.2 Zeólita.....	15
2.3 Clinoptilolita.....	17
2.4 Matrizes de revestimento.....	18
2.4.1 Quitosana.....	19
2.4.2 Alginato .....	19
3. Objetivos.....	21
3.1 Objetivo Geral.....	21
3.2 Objetivos Específicos .....	21
4. Material e métodos .....	21
4.1 Reagentes .....	21
4.2 Adsorção da zeólita com macro e micronutrientes .....	22
4.3 Avaliação da Cinética para macro e micronutrientes .....	22
4.4 Isotermas de adsorção .....	23
4.5 Obtenção das pastilhas de EEFs .....	24
4.6 Preparo da solução de Quitosana .....	25
4.7 Preparo da solução de alginato reticulado .....	25
4.8 Liberação em água .....	26
5. Resultados e discussão .....	26
5.1 Cinética de adsorção .....	26
5.2 Isoterma de adsorção .....	28
5.3 Liberação do macronutriente em água.....	30
6. Zeólita em sala de aula .....	32
7. Conclusão .....	36
8. Referências .....	37

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A modernização da sociedade trouxe consigo o aumento populacional que, segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) (UNITED NATIONS, 2017), em 2050 chegará à média de 9,7 bilhões de pessoas. Com o crescimento exponencial da população, verificou-se a necessidade de intensificar a produção de alimentos com qualidade (FAO, 2009; UNITED NATIONS, 2017). Concomitantemente, deseja-se aumentar a produção de alimentos sem prejudicar o meio ambiente ou causar o menor dano possível (WARAICH et al., 2011). Segundo Chien et. al (2009), Shaviv (2001), Timilsena et. al (2015) e Trenkel (2010), uma grande parte dos nutrientes aplicados no solo não é absorvida pelas plantas e é perdida por lixiviação, volatilização, nitrificação ou outros meios, o que pode ser mudado a partir do uso de fertilizantes de eficiência melhorada (Efficient Enhanced Fertilizers – EEFs, a sigla em inglês será usada ao longo do trabalho).

Trabalhos na literatura (IBRAHIM; NAWWAR; SULTAN, 2016; TRENKEL, 2010; TRINH et al., 2015) mostram que os EEFs são a solução para o aumento da produção de alimentos e redução de danos ambientais. Ao comparar a quantidade de fertilizantes usados em todo o mundo, o uso de EEFs ainda é insignificante, mas com o avanço dos estudos esses estão se tornando promissores para o uso em grande escala na agricultura (SHAVIV; MIKKELSEN, 1993). Os EEFs estão relacionados a materiais que diminuem a taxa de liberação dos nutrientes em comparação com a adubação convencional, pois à sincronia entre a liberação e a necessidade das plantas é compatível. Entre as vantagens do uso de EEFs destacam-se, a redução da perda de nutrientes por lixiviação e volatilização. Além disso, evita-se o excesso de dosagem e a salinização do solo, atribuindo a agricultura um caráter sustentável (IBRAHIM; NAWWAR; SULTAN, 2016; TRINH et al., 2015; ZHONG et al., 2013).

Dessa maneira, essa pesquisa é relevante, pois ela visa diminuir os impactos ambientais e os custos de produção dos fertilizantes por meio do desenvolvimento de pastilhas revestidas com polímeros naturais e biodegradável, tendo como base a zeólita clinoptilolita que é um aluminossilicato abundante e de baixo custo, além de apresentar uma ótima adsorção com os íons  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  que são nutrientes de interesse para o desenvolvimento da planta.

Hipotetiza-se que a compreensão desse processo possibilitará aplicações futuras da zeólita como um fertilizante de eficiência melhorada sustentável e que os mesmos tragam avanços na área de desenvolvimento de fertilizantes agrícolas, assim contribuindo para um melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas e a diminuição de impactos ambientais.

Neste contexto, é levantada uma proposta pedagógica para a introdução da zeólita nas aulas de química relacionadas ao meio ambiente e poluição das águas, uma vez que a zeólita é um aluminossilicato utilizado na remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes e não há menção aos conteúdos referentes a classe dos aluminossilicatos na Proposta Curricular do Estado de São Paulo.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 Fertilizantes de eficiência melhorada**

Os fertilizantes são substâncias químicas adicionadas ao solo para aumentar a produção agrícola. Esses podem ser classificados em orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos e simples ou complexos (TIMILSENA et al., 2015). Os fertilizantes são essenciais para o crescimento saudável das plantas, a composição dos mesmos se baseia em elementos estruturais: carbono, hidrogênio, oxigênio; nutrientes primários: nitrogênio, fósforo e potássio; nutrientes secundários: cálcio, magnésio, enxofre e os micronutrientes: boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. (LIN et al., 2014; TIMILSENA et al., 2015)

Devido ao constante crescimento populacional viu-se a necessidade de aumentar a produção agrícola para sanar a demanda de alimentos. Simultaneamente, voltou-se a atenção para a intensificação constante da aplicação de fertilizantes em todo o mundo (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009; SHAVIV, 2001). Os fertilizantes convencionais funcionam ineficientemente e trazem danos ao meio ambiente e à economia do país já que ocorre desperdício (BERNARDI et al., 2016). Uma alternativa para a diminuição desses problemas são os EEFs, que vem sendo cada vez mais estudados e se tornando mais eficientes (SHAVIV, 2001; TIMILSENA et al., 2015; TRENKEL, 2010).

A liberação lenta está associada ao atraso do mecanismo de liberação em relação aos fertilizantes comuns e a liberação controlada está relacionada aos fatores que são conhecidos e controláveis como a taxa, o padrão e a duração da liberação do fertilizante (SHAVIV, 2001; TRENKEL, 2010). Os EEFs são geralmente classificados em três tipos de mecanismos de liberação: i) fertilizantes solúveis em água controlados por barreira física (revestimentos, formação de matriz); ii) materiais inorgânicos de baixa solubilidade ( fosfatos de metal amônio) e iii) materiais de baixa solubilidade química (ureia) (AZEEM et al., 2014; SHAVIV, 2001; SHAVIV; MIKKELSEN, 1993). Essas classes de fertilizantes trazem maiores vantagens nos setores agrônômicos, econômicos e ambientais em comparação aos fertilizantes convencionais (BERNARDI et al., 2016).

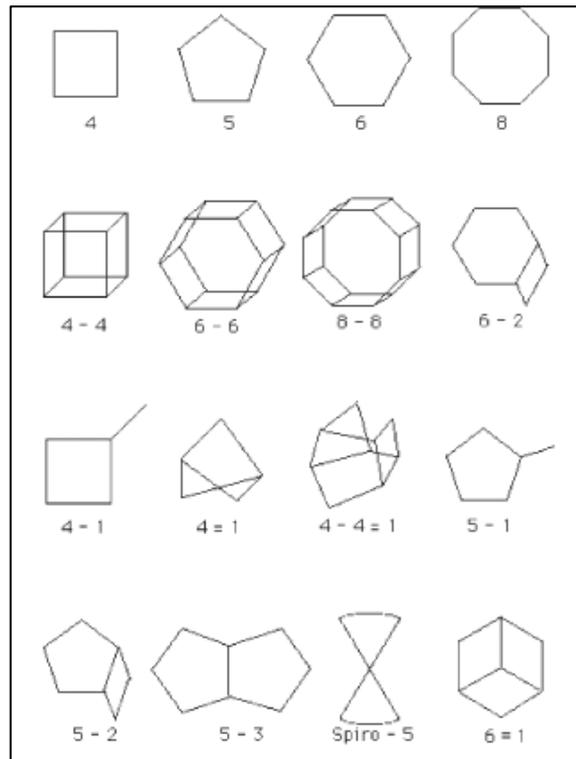
Na literatura podem ser encontrados diversos tipos de fertilizantes modificados para se tornarem mais eficientes e causarem o menor dano ambiental possível. Assim temos os fertilizantes de liberação lenta modificados quimicamente, que podem ser tanto de origem orgânica quanto inorgânica, como exemplos temos: os ureia-formaldeído, diureia de isobutilideno e a ureia-triazona (TRENKEL, 2010). Fertilizantes de liberação controlada com uma ou mais camadas de barreira, onde essa camada pode ser um mineral, como por exemplo o enxofre. Fertilizantes com revestimento polimérico natural como amido, alginato, celulose, quitosana, lignina, borracha que são usados tanto na forma natural, quanto de forma modificada (reticulação). E os polímeros sintético como poliolefinas, poliuretano, poliacrílico, poli (cloreto de vinila) (PVC) e polidopamina (TIMILSENA et al., 2015). Os polímeros sintéticos são mais atrativos para realizar o revestimento nos fertilizantes devido suas propriedades serem mais estáveis e de fácil manipulação. No entanto, cosiderando todos os danos causados pelos polímeros sintéticos ao meio ambiente, opta-se pelos polímeros naturais, pois esses não oferecem tais impactos ambientais e além disso, contém as propriedades desejadas para o revestimento.

Portanto, para o recobrimento das pastilhas de fertilizantes desenvolvidas nesse trabalho optou-se por uma matriz polimérica natural, como o alginato que é um polissacarídeo aniônico encontrado em algas marrons e a quitosana que é um biopolímero catiônico obtido pela desacetilação da quitina. Assim, é possível ter uma produção sustentável de fertilizantes, disponibilizando os nutrientes de acordo com a capacidade da planta de absorvê-lo em sincronia com o requisito de crescimento.

## 2.2 Zeólita

O primeiro mineral denominado um zeólito foi a estilbita, descoberta em 1756 pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco. O nome zeólito vem da junção de duas palavras gregas, zeo (ferver) e lithos (pedra) (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos de estrutura microporosa distribuída ordenadamente em dimensões moleculares aberta e constituídas por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  que se ligam entre si por oxigênios. As unidades básicas de construção, formadas por um único tetraedro, que dão origem a unidades de construção secundárias (Secondary Building Units - SBU), como representado na Figura 1 (BRAGA; MORGON, 2007; GOUGAZEH; BUHL, 2014; LI; LI; YU, 2017).

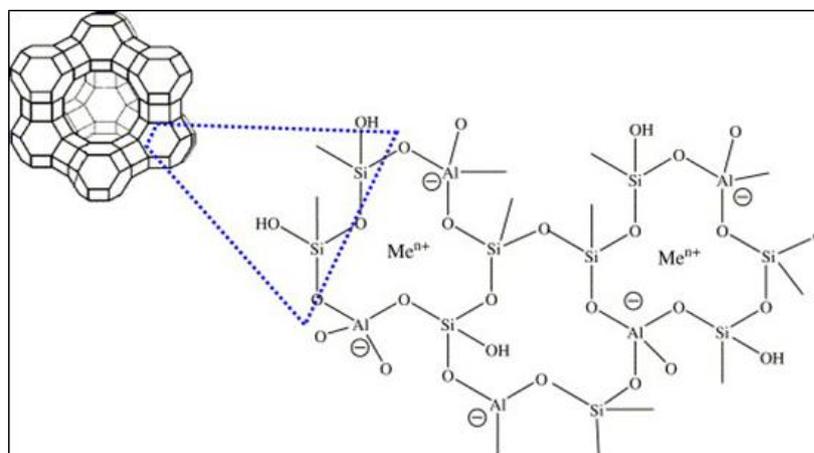
Figura 1: Unidades secundárias de construção, SBUs



Fonte: Braga; Morgon (2007)

As zeólitas são compostas por canais e cavidades interconectadas nas quais estão localizados os íons de compensação, moléculas de água, adsorvatos e sais (Figura 2). A estrutura porosa fornece à zeólita a função de peneira molecular, em que essa lhes permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo, fazendo uma seleção e absorvendo apenas alguns tamanhos de partículas (LATIFAH; AHMED; MAJID, 2017; SHINZATO et al., 2008; SOARES, 2010).

Figura 2: Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas



Fonte: Adaptado de Valdés, Pérez-Cordoves e Díaz-García, (2006)

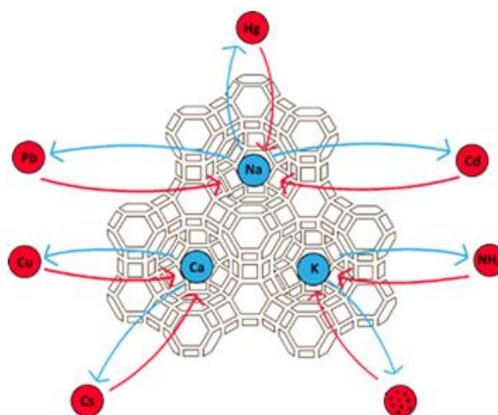
A literatura reporta o uso de zeólitas como um material com alto potencial na solução de diversos problemas ambientais. Sua utilização em processos de pré-concentração de analitos, tratamento de efluentes, catálises em processos industriais, adsorção de metais potencialmente tóxicos ou, ainda, de substâncias nocivas ou indesejáveis ao meio ambiente (LI; LI; YU, 2017; SHINZATO et al., 2008). Neste sentido, a utilização de zeólitas na agricultura tem chamado a atenção, principalmente na parte de liberação controlada de fertilizantes, na retenção e no aproveitamento dos nutrientes do solo (SOARES, 2010; ZAUTASHVILI et al., 2017).

Aproximadamente 50 tipos de zeólitas naturais já foram catalogadas e mais de 150 podem ser sintetizadas. Entre as zeólitas naturais, destaca-se a mordenita, heulandita, phillipsita, erionita, chabazita e clinoptilolita (SOARES, 2010). Estas zeólitas são largamente usadas na agricultura como suplementação de nutrientes, pois maximizam a disponibilidade de fósforo, otimizam o aproveitamento de nitrogênio e reduzem perdas por lixiviação e volatilização (ZAUTASHVILI et al., 2017). Já as zeólitas sintetizadas, que possuem um alto grau de pureza, são mais usadas como catalizadores em indústrias petroquímicas (SHINZATO et al., 2008).

### 2.3 Clinoptilolita

As zeólitas clinoptilolita pertencem ao grupo das heulanditas e possuem mesoporos de  $\sim 78$  a  $115 \text{ \AA}$ , que atribui a este aluminosilicatos uma elevada área superficial podendo variar de  $8$  a  $72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A clinoptilolita possui um ótimo processo de troca catiônica e de acordo com a literatura, possui uma capacidade de troca de  $3 \text{ meq g}^{-1}$  (BERNARDI et al., 2016; CARVALHO et al. 2015). Figura 3 apresenta um esquema das possíveis trocas iônicas que podem ocorrer na zeólita clinoptilolita (ROTA MINING CORPORATION, [s.d.]).

Figura 3: Esquema para trocas iônicas da zeólita clinoptilolita



Fonte: Domínio público

A série clinoptilolita compreende três espécies. Clinoptilolite-K, Clinoptilolite-Na (usada no desenvolvimento dessa pesquisa), Clinoptilolite-Ca, esses nomes são referentes aos seus elementos dominantes. Esses elementos são trocados durante a troca catiônica em favor de metais pesados, toxinas, amônia etc., que têm uma maior atração pelo mineral (CARVALHO et al. 2015). As propriedades de adsorção da zeólita dependem do tipo de analito que se encontra no meio, pois sua seletividade está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas do analito (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; SILVA, 2016).

A aplicação da zeólita clinoptilolita na agricultura traz tanto benefícios para o solo quanto para a planta, uma vez que essa traz contribuições importantes na parte física, química e biológica do solo (PAL; WANI; SAHRAWAT, 2013). Devido sua alta taxa de adsorção, baixo custo, alta disponibilidade na natureza, essa desperta grande interesse industrial e econômico. A clinoptilolita é usada para aumentar a disponibilidade de nutrientes no solo (AHMED et al., 2009), pois ajuda a regular o processo de adsorção de água, nitrogênio, potássio entre outros (ZAUTASHVILI et al., 2017). O uso das cavidades da zeólita para adsorver os macro e micronutrientes é recomendável, pois prolongam o efeito do fertilizante, diminuindo a taxa de lixiviação e volatilização (ZAUTASHVILI et al., 2017).

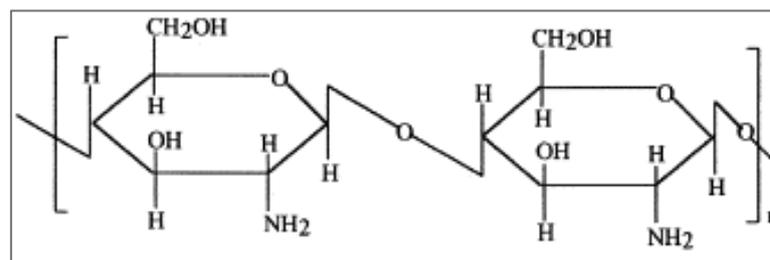
#### 2.4 Matrizes de revestimento

As matrizes de revestimentos podem ser utilizadas em diversas superfícies com o objetivo de proteger, impermeabilizar, entre outros, o revestimento é uma camada extra de um material diferente do que se encontra na superfície original. Os EEFs comerciais aplicam matrizes de revestimento nos grânulos de fertilizantes com a finalidade de prolongar a liberação dos nutrientes, no entanto, os polímeros usados são em grande parte sintéticos e não biodegradáveis. Os EEFs mais comuns são Osmocote®, Basacote®, Nutricote® e Polyon®, que tem em sua composição revestimentos baseados em poligen, copolímero termorrígido (diciclopentadieno), resinas termoplásticas (poliolefina) e membrana de poliuretano ultrafino, respectivamente (BASF S. A, 2000; JACOBS, 2005). Visando a aplicação em ciclos de plantio sequenciais o uso de EEFs disponíveis no mercado pode gerar o acúmulo de resíduos no solo, uma vez que os revestimentos utilizados não sofrem processos de biodegradação. Desta forma torna-se relevante o desenvolvimento de EEFs com revestimentos biodegradáveis, que trará mais benefícios ao meio ambiente e assim alcançar as características desejadas em uma matriz de revestimento.

### 2.4.1 Quitosana

A quitosana é um biopolímero catiônico classificado como um polissacarídeo e possui em sua estrutura química grupos funcionais aminas e hidroxilas (Figura 4). A quitosana é obtida a partir do processo de desacetilação e despolimerização em meio alcalino ou por hidrólise enzimática da quitina. A quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza, encontrada em exoesqueletos de insetos e crustáceos (ZARGAR; ASGHARI; DASHTI, 2015; LOREVICE et al., 2016). As propriedades da quitosana que mais se destacam são baixa toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, antifúngico, antibacteriano e baixo custo (SANTOS; SOARES; DOCKAL, 2003; FRÁGUAS et al., 2015). Essas propriedades se tornam interessante para a aplicabilidade na agricultura para o desenvolvimento de revestimentos de sementes e fertilizantes, além da liberação controlada de agroquímicos (ZARGAR; ASGHARI; DASHTI, 2015).

Figura 4: Fórmula estrutural da unidade de repetição da quitosana



Fonte: Adaptado de Zargar, Asghari, Dashti (2015)

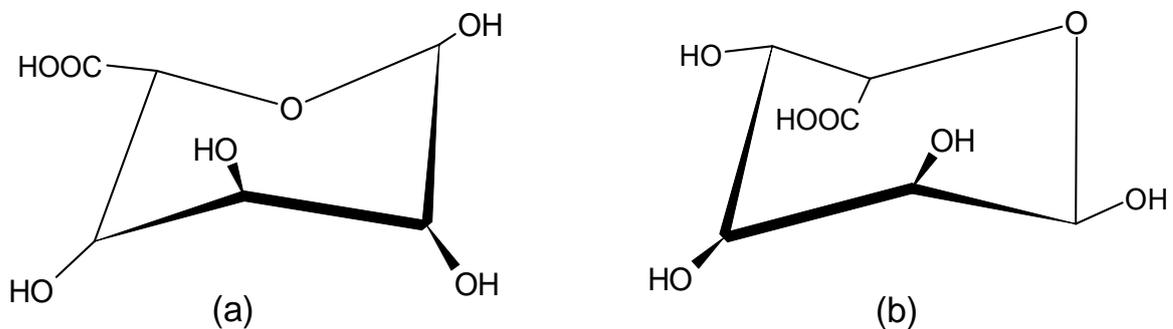
A solubilidade da quitosana é diretamente proporcional ao número de grupo protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) na cadeia polimérica, sendo que a quantidade vai influenciar na repulsão eletrostática entre as cadeias e na solvatação em água. O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração de quitosana (SANTOS et al., 2003). A quitosana devido suas características é um biopolímero promissor para a obtenção de um revestimento com permeabilidade seletiva (TONGDEESOONTORN et al., 2011).

### 2.4.2 Alginato

O alginato, também chamado de ácido algínico ou algina é um polissacarídeo aniônico distribuído amplamente nas paredes celulares das algas marrons (Phaeophyceae) (SIME, 1990). O alginato é um polímero biodegradável de ocorrência natural, solúvel em água de estrutura linear de unidades de ácido  $\alpha$  (1-4) L-Glucurônico ligado a unidades de ácido  $\beta$  (1-4) D-

Manurônico (Figura 5) e podem ser compostos por três blocos homopoliméricos diferentes, sendo eles MM ou GG e blocos com uma sequência alternada de MG. (NIEKRASZEWICZ; NIEKRASZEWICZ, 2009; REHM, 2015; SIME, 1990). Os alginatos são amplamente utilizados nas indústrias alimentícia e farmacêutica na síntese de medicamentos de liberação controlada (FAN et al., 2012; LIEW et al., 2006), e de fertilizantes de liberação lenta e controlada (WANG et al., 2012).

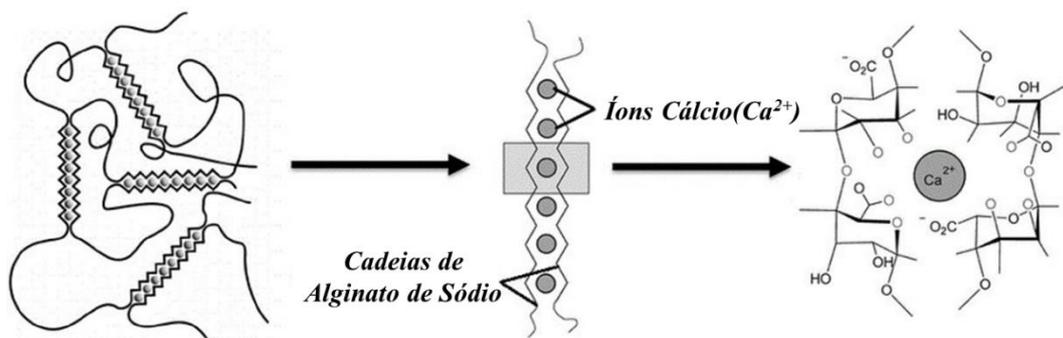
Figura 5: Estrutura química: (a) ácido  $\alpha$  (1-4) L- Gulurônico, (b) ácido  $\beta$  (1-4) D-Manurônico



Fonte: Autoria própria

Uma das propriedades mais interessantes dos alginatos é sua capacidade exclusiva de reticulação na presença de cátions multivalentes. O gotejamento de uma solução de íons cálcio, auxilia as interações mais efetivamente entre os monômeros que se complexam com sequências G-G na cadeia de polímero (FAN et al., 2012; NIEKRASZEWICZ; NIEKRASZEWICZ, 2009), com uma estrutura conhecida como caixa de ovos (Figura 6). Após a reticulação o alginato de cálcio passa a ter baixa solubilidade, o que faz com que o mesmo seja eficiente no revestimento de pastilhas de EEFs.

Figura 6: Estrutura do alginato e sua ligação com o cátion cálcio na forma "caixa de ovos"



Fonte: Adaptado de Destruel et al. (2017)

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização de EEFs estruturados em formato de pastilhas a partir de biopolímeros, zeólita e macronutrientes.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Determinar os parâmetros cinéticos de adsorção para o macro e micronutrientes ( $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ )
- Empregar os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich;
- Preparar pastilhas de zeólita adsorvida com macro e micronutrientes;
- Avaliar o recobrimento polimérico de pastilhas de zeólita adsorvida com macronutrientes (potássio);
- Avaliar a liberação em água da zeólita/potássio, na forma de pós e pastilhas com e sem cobertura polimérica;
- Desenvolver uma proposta pedagógica com o tema zeólitas na remoção de poluentes em efluentes;

### 4. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 Reagentes

Zeólita clinoptilolita-Na (Tabela 1 e 2), (cedida pela Celta Brasil, tamanho da partícula 0,25 mm), Nitrato de potássio ( $KNO_3$ , Yara Brasil), Sulfato de cobre ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 99%, Synth), Sulfato de manganês ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ , 98%, Synth), Sulfato de zinco ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 99%, Synth), Sulfato de ferro ( $FeSO_4 \cdot H_2O$ , 97%, Synth), Quitosana em pó (Polymar, grau de desacetilação 85% e massa molar média  $1,8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ), Ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ , 99%, J. T. Baker), Alginato ( $C_6H_7NaO_6$ , Dinâmica), Cloreto de cálcio ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , Synth, P.A),  $\kappa$ -Carragena Semirrefinada (Algasbras Biorrefinaria LTDA®) e água deionizada (Millipore). Todos os reagentes serão utilizados sem prévia purificação.

Tabela 1: Composição elementar da zeólita

Porcentagem											
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Outros	pH
74,01	11,56	5,10	2,45	2,62	0,81	1,89	0,44	0,65	0,08	<1,00	7,6

Fonte: www.celtabrasil.com.br

Tabela 2: Propriedades físico – químicas da zeólita

Características	Valor
Densidade	0,98 g/L
Área de superfície	40 m <sup>2</sup> /g
Volume do poro	51,1%
Capacidade de troca de cátions	1,57 mg/g

Fonte: [www.celtabrasil.com.br](http://www.celtabrasil.com.br)

#### 4.2 Adsorção da zeólita com macro e micronutrientes

Na etapa de adsorção de fertilizantes pela zeólita empregou-se a metodologia adaptada dos trabalhos de Li e Lateef (LATEEF et al., 2016; LI et al, 2003). Em um erlenmeyer de 250 mL foi adicionado 2 g de zeólita (tamanho de partícula 0,25 mm) em 100 mL de solução com concentrações de 13,38 g L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, 0,40 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>, 0,30 g L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 0,43 g L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e 0,50 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, reforçando que cada solução com os nutrientes foram preparadas e executadas separadamente.

A dispersão foi realizada em uma mesa de agitação com tempo de agitação de 1 a 5 h. O teor de nutriente sorvido foi avaliado pela análise de alíquotas da solução em tempos pré-determinados (de 1 a 5 h, a cada hora). As dispersões foram adicionadas a tubos falcon de 100 mL e centrifugadas durante 5 min a 5000 rpm. Posteriormente, as soluções sobrenadantes foram avaliadas por Fotometria de Emissão por Chama (Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes – UFSCar – CCA) e os micronutrientes foram avaliadas por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer- PINAACLE 900T, no Laboratório Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA). Para a obtenção do pó (zeólita-nutrientes) a dispersão foi vertida em bandejas e secas em estufa a 100 °C durante 1 h.

#### 4.3 Avaliação da Cinética para macro e micronutrientes

A cinética de adsorção foi adaptada dos trabalhos de Li e cols. e Milani e cols. (LI et al., 2019; MILANI et al., 2018), em que 20 g de zeólita clinoptilolita foram introduzidas em um béquer contendo 1 L de solução com concentração de 5.000 ppm de nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>). Para os micronutrientes foram utilizadas soluções distintas com concentração de 100 ppm sob a forma de sais de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), sulfato de manganês (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) e sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). As soluções foram colocadas em um agitador magnético por 24 h sob agitação vigorosa.

Em tempos pré-determinados (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 1440 min), alíquotas de 1 ml foram retiradas para análise da adsorção dos sais na zeólitas. Separadamente, os íons foram analisados por fotometria de chama e espectrometria de absorção atômica.

Os modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 1) é baseado na equação de Lagergren (LAGERGREN; S., 1898), que descreve um sistema de adsorção irreversível adequado para um tempo de interação de 20 a 30 min (HO; MCKAY, 1999; MCKAY; HO; NG, 1999).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde  $Q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_t$  é a quantidade de soluto adsorvido no tempo  $t$  (min),  $k_1$  é a constante da velocidade da pseudo-primeira ordem e  $t$  é o tempo ( $\text{min}^{-1}$ ).

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 2) estabelece que a taxa de adsorção é proporcional à concentração de soluto na solução e o número de locais de superfície livre restantes. O modelo é geralmente baseado na equação de McKay e Ho (MCKAY; HO; NG, 1999).

$$Q_t = k_2 Q_e^2 t / (1 + K_2 Q_e t) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde  $Q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_t$  é a quantidade de soluto adsorvido no tempo  $t$  (min),  $k_2$  é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

#### 4.4 Isotermas de adsorção

Para obtenção dos dados de isotermas de adsorção ensaios foram realizados como segue: 1 g de zeólita foi adicionado em um tubo falcon contendo 50 ml de uma solução de nitrato de potássio com diferentes concentrações (100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 e 5000 ppm), cada concentração foi realizada em triplicata e permaneceram em agitação por 120 min, pois de acordo com a cinética química esse é o tempo em que há o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. Após o equilíbrio, as amostras passaram pelo processo de centrifugação há 10000 rpm por 5 min, para a separação do sobrenadante do precipitado.

Para as solução dos micronutrientes, sulfato de cobre, sulfato de manganês, sulfato de zinco e sulfato de ferro, foram adicionados 1g de zeólita em um tubo falcon com diferentes concentrações (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm), cada concentração foi realizada

em triplicata e permaneceram em agitação por 120 min. Após o equilíbrio, as soluções passaram pelo processo de centrifugação há 10000 rpm por 5 min, para a separação do sobrenadante do precipitado.

Os íons  $K^+$  foram analisados por Fotometria de Emissão por Chama (Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes – UFSCar – CCA). Os micronutrientes foram avaliados por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer-PINAACLE 900T, no Laboratório Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA).

Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Langmuir assume algumas condições para seu modelo (Equação 3) (LANGMUIR, 1918), onde a superfície do material que realiza a adsorção é homogênea, que cada local adsorve uma única molécula/íon, todos os locais são independentes e que a adsorção possui uma capacidade limitada, resultando em uma monocamada (SYAFIUDDIN et. al., 2018; LIMOUSIN et al., 2007).

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde  $Q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de interação entre adsorvente-adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Freundlich assume algumas condições para seu modelo (Equação 4) (FREUNDLICH, 1907). A superfície do material é heterogênea e os locais de adsorção são distintos. A não uniformidade promove multicamadas nas quais moléculas/íons com maior força de ligação são primeiro adsorvidas (SYAFIUDDIN et. al., 2018; LIMOUSIN et al., 2007).

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $Q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração da solução de equilíbrio,  $1/n$  é a capacidade e a força de adsorção e  $K_F$  é constante a capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{L g}^{-1}$ ).

#### 4.5 Obtenção das pastilhas de EEFs

As pastilhas foram obtidas da secagem do volume total da dispersão da etapa de adsorção (4.2), foi pesado 0,5 g do residual e com o auxílio de um pastilhador foram obtidas as pastilhas de potássio, utilizando uma prensa hidráulica da marca TECNAL (modelo TE-098

E1) com 4 ton, por 30 s, onde foi possível obter uma pastilha de 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

#### 4.6 Preparo da solução de Quitosana

A solução aquosa de 4 % (m/v) de quitosana foi obtida pela solubilização de 4 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético 2 % (v/v), por agitação magnética durante 24 h, para auxiliar na solubilização a solução foi aquecida á 60 °C nas três primeiras horas. Após o preparo da solução de quitosana, foi colocado aproximadamente 10 ml dessa solução em um béquer e por meio da técnica *dipping* que consiste em mergulhar algo em um líquido viscoso ou não, onde esse líquido irá recobrir toda a superfície do material. As pastilhas foram imergidas na solução com o auxílio de um pinça metálica e depois secas em estufa a 40 °C por 3 h e foi repetido o processo novamente.

#### 4.7 Preparo da solução de alginato reticulado

Metodologia adaptada dos estudos realizados por Pascalau (PAŞCALAU et al., 2012). Pesou-se a massa de 0,5 g de alginato, posteriormente adicionada em pequenas quantidades em 50 ml de água deionizada com 0,3 g de glicerol sob agitação constante e temperatura de 70 °C.

Após a solubilização total do alginato foi adicionado à solução reticulante de cloreto de cálcio. A solução de cloreto de cálcio 1 % (m/v) foi preparada pela adição de 0,25 g de cloreto de cálcio em um béquer, com um bastão de vidro dissolveu-se todo o sal em um volume de água ultra pura inferior a 25 mL. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume da solução até a marca de aferição do balão. Foi adicionado por gotejamento aproximadamente 1 mL por minuto até totalizar o volume de 3,75 ml da solução de cloreto de cálcio na solução de alginato. Após a adição do cloreto de cálcio, a solução foi mantida sob agitação constante e temperatura de 70 °C pelo período de 24 h contados a partir do momento que se encerrou a adição da solução reticulante. Para as concentrações de 1,5 % e 2 % de reticulante alterou-se no procedimento somente a massa do cloreto de cálcio sendo respectivamente 0,375 g e 0,5 g. As pastilhas então foram recobertas com a solução de alginato seguindo o mesmo procedimento citado no item 4.6.

#### 4.8 Liberação em água

O teste de liberação em água foi realizado segundo a metodologia desenvolvida por França e cols. (FRANÇA et al., 2018). A pastilha com uma massa padronizada de 0,5 g foi colocada em sache semipermeável de tecido TNT (dimensões 7 cm x 5 cm) e, sequencialmente, foram submersos em 50 mL de água deionizada em potes de liberação em triplicata. A cada intervalo de tempo pré-estabelecido (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 min) os saches foram retirados e recolocados em outros recipientes contendo o mesmo volume de água. A liberação de potássio foi monitorada por análises de fotometria, realizadas em um Fotômetro de Emissão por Chama modelo Digimed DM-62.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção e os parâmetros de ajuste correspondentes da zeólita clinoptilolita para  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$  são mostrados na Figura 7 e Tabela 3, respectivamente. A quantidade de adsorção de íons dos sais pela zeólita, pode ser analisada tendo por base a comparação com o coeficiente de correlação  $r^2$  da equação cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sugerindo que os processos de adsorção para os micronutrientes estão mais de acordo com a equação cinética de pseudo-segunda ordem. Os processos cinéticos de segunda ordem indicam que as interações entre os íons e a superfície da zeólita ocorrem por quimisorção, ou seja, entre o adsorvato e o adsorvente ocorrem ligações químicas, podendo ser reversíveis (DROGUETT, 1983; HO; MCKAY, 1999). Para o potássio (macronutriente) observamos que o modelo de pseudo-primeira ordem forneceu os melhores ajustes aos dados experimentais. Os processos cinéticos de primeira ordem indicam que as interações entre os íons e a superfície da zeólita ocorrem por fisorção, ou seja, as moléculas estão fisicamente ligadas ao adsorvente por forças de Van Der Waals e são reversíveis (DROGUETT, 1983; SIMONIN, 2016).

Figura 7: Cinética de adsorção e ajuste para os modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem para (A) micronutrientes e (B) macronutriente

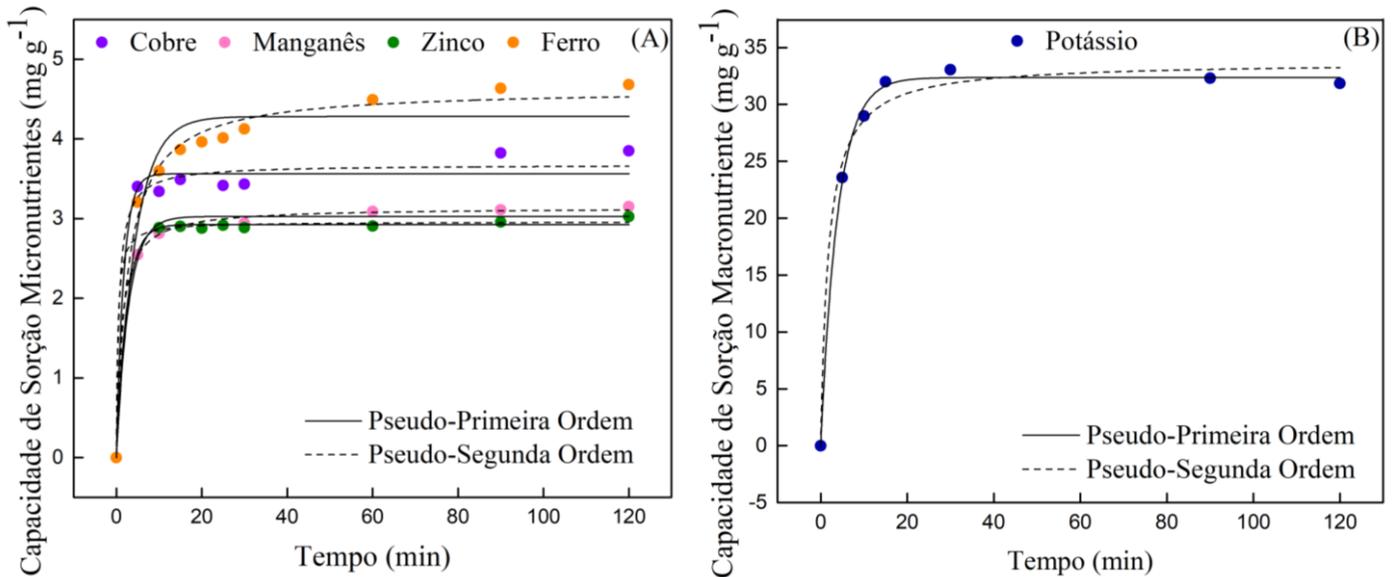


Tabela 3: Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção para os modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem

Íons	$q_e, \text{exp}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda order		
		$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r^2$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r^2$
K	33,0	32,3	0,253	0,9980	33,7	0,016	0,9891
Cu	3,85	3,60	0,578	0,9836	3,68	0,497	0,9876
Mn	3,14	3,02	0,344	0,9925	3,15	0,261	0,9996
Zn	3,02	2,92	0,419	0,9979	2,96	0,967	0,9986
Fe	4,68	4,28	0,228	0,9574	4,63	0,805	0,9911

## 5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção e os parâmetros de ajuste correspondentes aos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Figura 8 e Tabela 4, respectivamente. Para todos os íons estudados com exceção do ferro, foi possível observar que o coeficiente de correlação  $r^2$  indica que o modelo Langmuir fornece um melhor ajuste aos dados experimentais. Resultados semelhantes em relação ao ajuste da isoterma para o K foram encontrados na literatura (JASKŪNAS; SUBAČIUS; ŠLINKŠIENĖ, 2015). No trabalho de Li et al. os autores avaliaram que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os íons Zn e Cu (LI et al., 2019). Ambos os modelos apresentaram valores de capacidade máxima de adsorção teórica muito próximas aos valores experimentais obtidos (Tabela 4). O ajuste ao modelo de Langmuir nos permite assumir que o processo de adsorção ocorre pela formação de uma monocamada na superfície da zeólita, que todos os sítios de adsorção são iguais retendo um único íon e que os locais de adsorção são energéticos e estereoquimicamente independentes da quantidade adsorvida. Além disso, é possível avaliar o perfil da curva das isotermas de adsorção de acordo com a modelagem geral proposta por Giles (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). O perfil das curvas de adsorção para o macronutriente se encaixam na classificação do tipo “L1”, isso significa que a zeólita é saturada progressivamente, a curva atinge um platô assintótico estrito, indicando que o sólido tem uma capacidade de adsorção limitada (GILES; SMITH; HUITSON, 1974; LIMOUSIN et al., 2007). Os micronutrientes Mn e Zn apresentaram curvas de isotermas do tipo “L2”, assim como o tipo “L1” pode-se atribuir a este modelo que a zeólita também é saturada progressivamente, porém a curva não atinge seu platô, o sólido não apresenta claramente sua limitação em relação a capacidade de adsorção (GILES; SMITH; HUITSON, 1974; LIMOUSIN et al., 2007). Os micronutrientes Cu e Fe apresentaram curvas com perfis de isotermas do tipo “C”, o que indica uma curva linear em que a razão entre a concentração dos íons remanescentes no meio líquido e adsorvida na superfície da zeólita é a mesma em qualquer concentração, não apresentando para a faixa estudada uma limitação ou saturação dos sítios de adsorção da matriz (GILES; SMITH; HUITSON, 1974; LIMOUSIN et al., 2007).

Figura 8: Isoterma de adsorção e ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich para  
(A) Micronutrientes e (B) Macronutriente

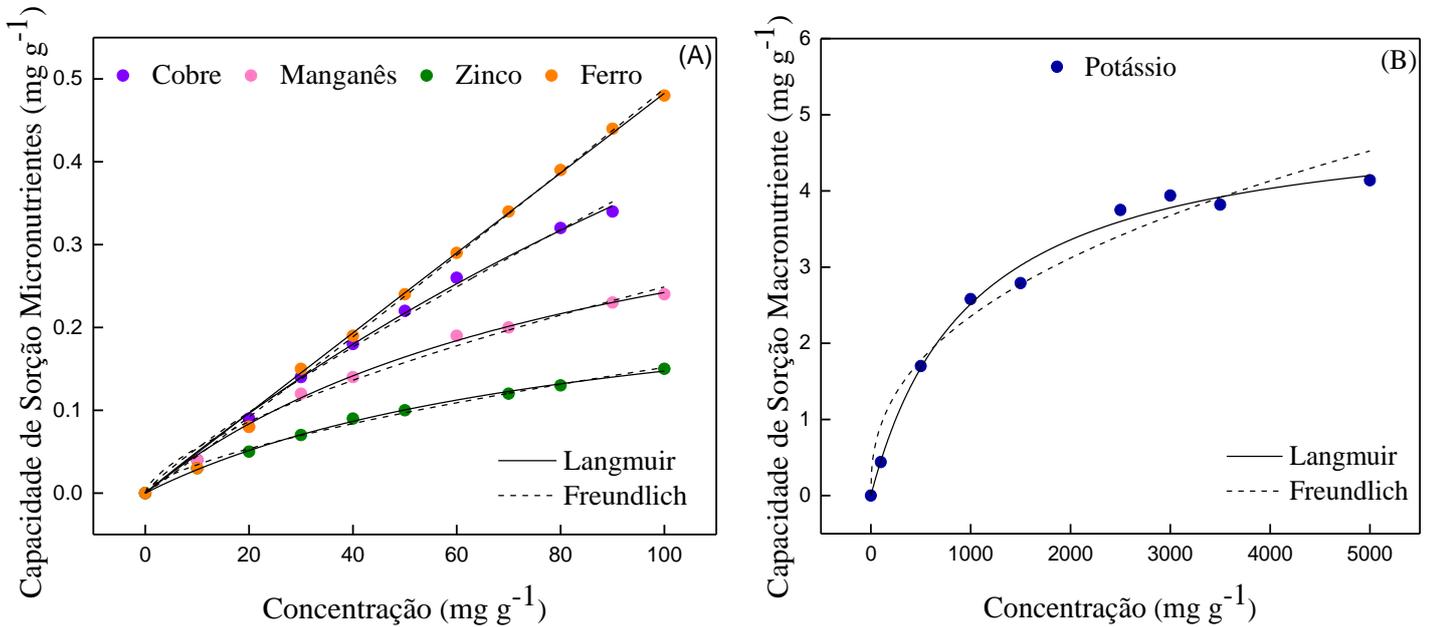


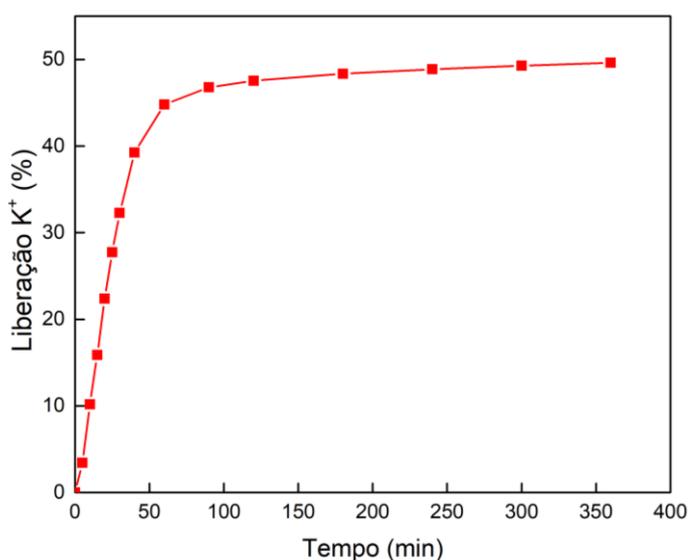
Tabela 4: Parâmetros de ajuste de isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich

Parâmetros	Freundlich				
	K	Cu	Mn	Zn	Fe
<b>Langmuir</b>					
$q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,14	0,34	0,24	0,15	0,47
$q_{\text{max}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,20	0,34	0,24	0,15	0,48
$r^2$	0,9928	0,9975	0,9979	0,9979	0,9961
<b>Freundlich</b>					
$q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	410	0,34	0,24	0,15	0,47
$q_{\text{max}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,52	0,35	0,25	0,15	0,49
$K_f$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,142	0,003	0,011	0,007	0,004
$r^2$	0,9625	0,9941	0,9888	0,9951	0,9954

### 5.3 Liberação do macronutriente em água

A liberação das pastilhas de macronutriente (potássio) foi dividida em três grupos de pastilhas: sem recobrimento, com recobrimento de quitosana e com recobrimento de alginato reticulado. As pastilhas sem recobrimento, assim que entraram em contato com a água perderam sua forma original liberando todo o fertilizante que estava adsorvido na zeólita. Assim, concluiu-se que para o uso das pastilhas era necessário algum tipo de recobrimento. As pastilhas recobertas com quitosana apresentaram bons resultados, como pode ser analisado na Figura 9. A liberação cumulativa de  $K^+$  não ultrapassou 50 % do  $K^+$  total em 6 horas (360 min). As pastilhas foram retiradas e ao avaliar o revestimento visualmente a olho nu, verificou-se que o revestimento se encontrava em perfeitas condições protegendo a pastilha.

Figura 9: Perfil de liberação de  $K^+$  de pastilhas recobertas com quitosana



Afim de comprovar a eficiência do revestimento de quitosana, foi realizado o teste com o alginato reticulado, uma vez que o alginato sem reticulação é solúvel em água (NIEKRASZEWICZ; NIEKRASZEWICZ, 2009). Para o alginato avaliou-se primeiramente a porcentagem do reticulante. De acordo com a Figura 10 observa-se que as pastilhas revestidas com alginato reticulado 1,5 % teve uma liberação cumulativa inferior as demais pastilhas, com isso para a realização dos testes de liberação em água foi usado o alginato com tal porcentagem. Porém, ao comparar o perfil de liberação das pastilhas revestidas de alginato e o perfil de liberação das pastilhas revestidas de quitosana (Figura 11), observa-se que o recobrimento com alginato reticulado teve menor eficiência em reter o nutriente. Portanto, o revestimento com quitosana é o mais viável a ser utilizado para o recobrimento das pastilhas de EEFs, uma vez

que esse garantiu que o nutriente incorporado as pastilhas fosse liberado de forma mais controlada e contínua, enquanto que o revestimento de alginato reticulado 1,5 % foi ineficaz, pois logo nos primeiros 20 min havia sido liberado mais de 40 % do total dos íons  $K^+$ .

Figura 10: Perfil de liberação de  $K^+$  de pastilhas recobertas com diferentes graus de reticulação do alginato

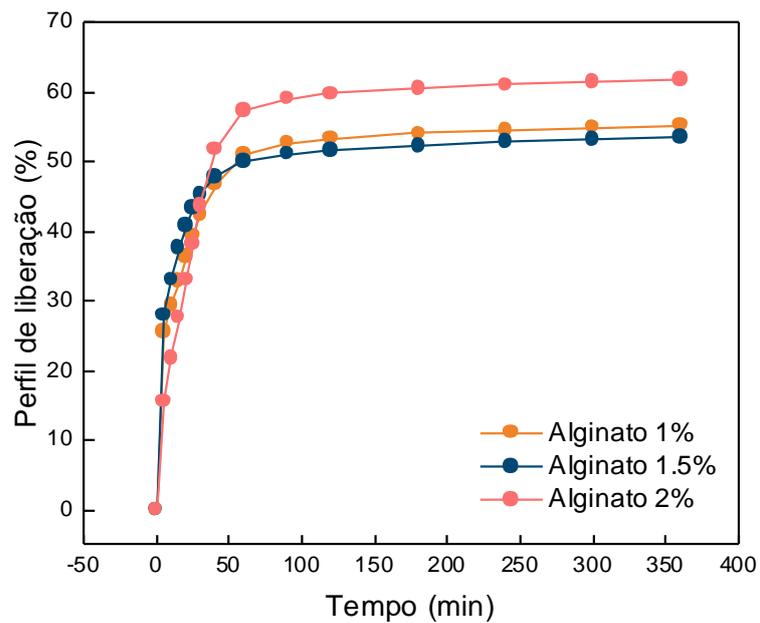
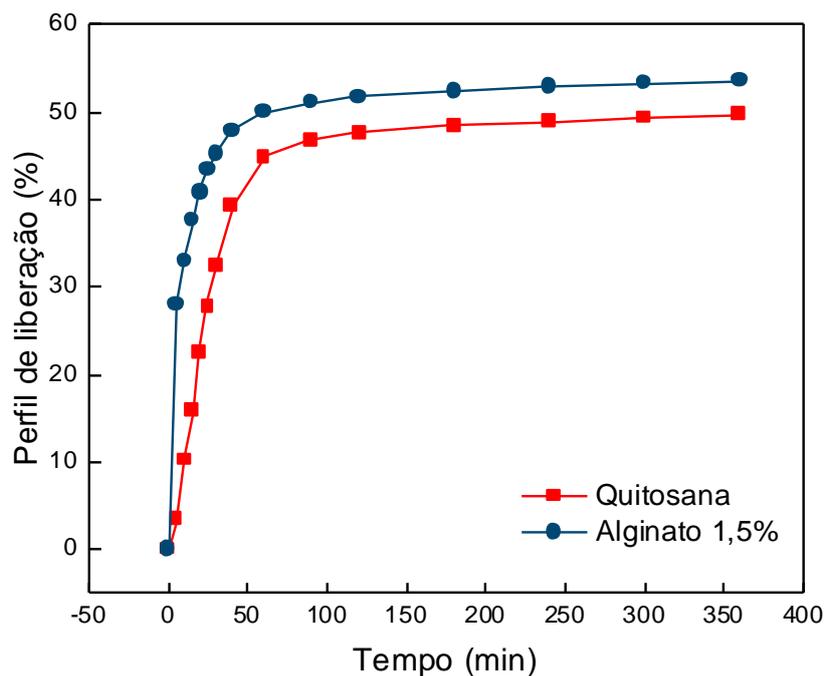


Figura 11: Perfil de liberação de  $K^+$  de pastilhas recobertas por quitosana e por alginato 1,5%



Os resultados apresentados mostram a importância do estudo de materiais para serem utilizados em diversas aplicações que podem contribuir para a sustentabilidade de um sistema, e neste caso, a indústria agrícola, sendo o Brasil um dos principais países desta área.

Adicionalmente ao desenvolvimento de novos materiais, este tema pode ser abordado na perspectiva do ensino em vários níveis. Assim, iremos apresentar como o conhecimento de alguns conceitos utilizados neste trabalho podem ser utilizados para um conjunto de aulas na temática CTSA (Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente).

## 6. ZEÓLITA NA SALA DE AULA

### Proposta de aprendizagem 1

**Disciplina escolar:** Química / Ciências

**Área de Ensino:** Química Geral

**Série:** 7º e 8º ano do Ensino Fundamental

**Temática a ser trabalhada:** Zeólita para tratamento de efluentes

Plano de ensino: O uso da metodologia CTSA – Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente neste plano justifica-se pela abordagem contextualizada e crítica durante as aulas. A disciplina de química pode enquadrar-se como uma oportunidade para contribuir com o desenvolvimento do pensamento crítico, através da apropriação dos conceitos e dos conhecimentos produzidos ao longo da história da humanidade. O desenvolvimento de princípios que consigam relacionar os conceitos de sustentabilidade aos aspectos sócios-científicos e econômicos são os objetivos principais a serem alcançados.	
<u>1ª Aula</u>	<p>Problematização em torno da poluição da água</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Importância da água para manutenção da vida;</li> <li>→ Principais Bacias Hidrográficas do Brasil;</li> <li>→ Consumo consciente, contaminantes e consequências;</li> </ul> <p><b>Avaliação:</b> Será analisada a participação dos alunos nas discussões.</p>
<u>2ª Aula</u>	<p>Introdução de conceitos Químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Fórmula da água e interações que a mesma realiza com outros compostos;</li> <li>→ Ligações químicas;</li> <li>→ Diferenciação dos conceitos de absorção e adsorção;</li> </ul>

	<p><b>Avaliação:</b> Realização de mapa conceitual para avaliar o ponto de vista dos alunos do que foi exposto.</p>
<u>3ª Aula</u>	<p>Contaminação através de pesticidas, metais potencialmente tóxicos e corantes têxteis</p> <p>→ Definição do que são pesticidas e quais os compostos presentes;</p> <p>→ Definição do que são metais potencialmente tóxicos e quais os elementos que se encaixam nessa classificação;</p> <p>→ Definição do que são corantes, quais os compostos presentes, quais os corantes que mais contaminam;</p> <p>→ Quanto desses contaminantes é lançado anualmente nos corpos hídricos;</p> <p><b>Avaliação:</b> Aplicação de exercícios sobre o que foi discutido para próxima aula.</p>
<u>4ª Aula</u>	<p>O uso de aluminossilicatos em tratamento de efluentes</p> <p>→ Definição de aluminossilicatos;</p> <p>→ Propriedades das zeólitas;</p> <p>→ Áreas que são usadas;</p> <p><b>Avaliação:</b> Participação dos alunos sobre o assunto e atividade para casa de pesquisa de artigos sobre a aplicação das zeólitas em alguma das áreas discutidas.</p>
<u>5ª Aula</u>	<p>Desenvolvimento de aula através das reportagens e artigos</p> <p>→ Trabalhar com os alunos através do debate sobre as reportagens e artigos encontrados realizando os seguintes questionamentos: Resuma a aplicação principal da zeólita apresentada no artigo? Quais as propriedades e qual o tipo de zeólita usada? Qual a importância dos resultados trazidos nos artigos para nossa sociedade? Qual a relação das zeólitas com o meio ambiente?</p> <p><b>Avaliação:</b> Participação dos alunos e entrega das respostas levantadas no questionamento dos artigos.</p>
<u>6ª Aula</u>	<p><b>Avaliação em dupla</b></p> <p>→ O desenvolvimento da prova em dupla se justifica pelo compartilhamento entre os alunos das informações apresentadas até o momento durante as aulas, uma vez que o intuito é avaliar não somente o que cada aluno sabe mas sim o desenvolvimento de respostas críticas tendo pensamentos e visões diferentes.</p>

## Proposta de aprendizagem 2

**Disciplina escolar:** Química

**Área de Ensino:** Química Geral

**Série:** 3º ano do Ensino Médio

**Temática a ser trabalhada:** Zeólita clinoptilolita e fertilizantes

<p>Plano de ensino: O uso da metodologia CTSA – Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente neste plano justifica-se pela abordagem contextualizada e crítica durante as aulas. A disciplina de química pode enquadrar-se como uma oportunidade para contribuir com o desenvolvimento do pensamento crítico, através da apropriação dos conceitos e dos conhecimentos produzidos ao longo da história da humanidade. O desenvolvimento de princípios que consigam relacionar os conceitos de sustentabilidade aos aspectos sócios científicos e econômicos são os objetivos principais a serem alcançados.</p>	
<p><u>1ª Aula</u></p>	<p>Problematização em torno da crescente demanda de alimentos</p> <p>→ Vídeo de como são produzidos os alimentos, que engloba os desperdícios e a fome mundial;</p> <p>→ Prejuízos ambientais causados pela agricultura e pecuária;</p> <p><b>Avaliação:</b> Será analisada a participação dos alunos nas discussões e atividade em sala de aula de um mapa conceitual.</p>
<p><u>2ª Aula</u></p>	<p>Desenvolvimento das plantas</p> <p>→ Fotossíntese;</p> <p>→ Quais os nutrientes essenciais e secundários que as plantas necessitam;</p> <p>→ Conceito de fertilizantes;</p> <p>→ Pesticidas, herbicidas usados nas plantas;</p> <p><b>Avaliação:</b> Lista de exercícios que sobre os assuntos discutidos.</p>
<p><u>3ª Aula</u></p>	<p>Contaminação por fertilizantes e pesticidas</p> <p>→ Definição do que são pesticidas e quais os compostos presentes;</p> <p>→ Danos causados pelo uso excessivo de fertilizantes;</p> <p>→ Fertilizantes de eficiência melhorada;</p> <p><b>Avaliação:</b> Será analisada a participação dos alunos durante a aula.</p>
<p><u>4ª Aula</u></p>	<p>O uso de aluminossilicatos no desenvolvimento de fertilizantes</p> <p>→ Definição de aluminossilicatos;</p> <p>→ Propriedades e aplicações das zeólitas com ênfase na zeólita clinoptilolita;</p>

	<p>→ Áreas que são usadas;</p> <p><b>Avaliação:</b> Participação dos alunos sobre o assunto e atividade para casa de pesquisa de artigos sobre a aplicação das zeólitas como matriz de fertilizantes.</p>
<u>5ª Aula</u>	<p>Polímeros</p> <p>→ Definição de polímeros;</p> <p>→ Diferença entre polímeros naturais e sintéticos;</p> <p>→ Campo de utilização;</p> <p>→ Utilização de polímeros para recobrimento de fertilizantes;</p> <p><b>Avaliação:</b> Participação dos alunos sobre o assunto e lista de exercícios para ser realizada em casa com atribuição de nota.</p>
<u>6ª Aula</u>	<p>Desenvolvimento de aula através das reportagens e artigos</p> <p>→ Trabalhar com os alunos através do debate sobre as reportagens e artigos encontrados realizando os seguintes questionamentos: Resuma a aplicação principal da zeólita apresentada no artigo. Quais as propriedades e qual o tipo de zeólita usada? Qual a importância dos resultados trazidos nos artigos para nossa sociedade? Qual a relação das zeólitas com o meio ambiente? Por que a zeólita é vantajosa para o uso em fertilizantes?</p> <p><b>Avaliação:</b> Participação dos alunos e entrega das respostas levantadas no questionamento dos artigos.</p>
<u>7ª Aula</u>	<p><b>Revisão</b></p> <p>→ Quais os macro e micronutrientes que as plantas necessitam;</p> <p>→ Vantagens do uso de fertilizantes de eficiência melhorada;</p> <p>→ Propriedades e aplicações das zeólitas;</p> <p>→ Diferença entre polímero natural e sintético;</p> <p>→ Problemas causados pelo uso de fertilizantes;</p> <p>→ Aplicações dos polímeros;</p> <p><b>Avaliação:</b> Lista de exercícios para estudarem para prova.</p>
<u>8ª Aula</u>	<p><b>Avaliação</b></p> <p>→ O desenvolvimento da prova se justifica pela necessidade de haver um documento que represente o desenvolvimento e a aprendizagem do aluno até o momento durante as aulas.</p>

## 7. CONCLUSÃO

Foi possível concluir que os dados encontrados para a cinética mostram que o potássio ( $K^+$ ) está adsorvido na zeólita por fisissorção, e os micronutrientes ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) estão adsorvidos na zeólita por quimissorção. Com o entendimento dos processos de adsorção foi possível compreender melhor a diferença na dessorção entre macro e micronutrientes, quando passam pelo processo de lixiviação. A partir da relação entre a capacidade de adsorção dos nutrientes e as diferentes concentrações determinou-se qual a isoterma que melhor se adequava aos dados obtidos, ou seja, Freundlich (multicamadas) e Langmuir (monocamadas). A isoterma que mais se adequou para os íons  $K^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  foi Langmuir, e para o íon  $Fe^{2+}$  foi a isoterma de Freundlich. Ao relacionar os resultados obtidos de cinética e isotermas de adsorção com a aplicação do material, consideramos que para o propósito de liberação controlada, os íons que estabeleçam interações mais forte com a matriz possam proporcionar maior tempo de liberação. A partir da análise dos dados preliminares de liberação das pastilhas revestidas de quitosana em água, mostram que o revestimento prolonga a liberação dos nutrientes, assim atendendo a necessidade das plantas ao longo do seu desenvolvimento. O curso de Licenciatura em Química proporciona aos estudantes tanto a oportunidade de serem pesquisadores quanto professores, dessa forma, neste trabalho buscou-se justamente abranger as duas possibilidades tanto de aplicar parte dos conhecimentos específicos no desenvolvimento de um material de eficiência melhorada, quanto o desenvolvimento de uma proposta de aprendizagem na área educacional do ensino de química.

## 8. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, dez. 2002.
- AHMED, O. H. et al. Enhancing the urea-N use efficiency in maize (*Zea mays*) cultivation on acid soils using urea amended with zeolite and TSP. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 5, p. 829–833, 2009.
- AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11–21, 2014.
- BASF S. A. **Marcas Poligen: Informações Técnicas**. Disponível em: <<http://www.royalmarck.com.br/upl/produto/addbc05d31.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2020.
- BERNARDI, A. C. et al. Enhancing Nutrient Use Efficiency Using Zeolites Minerals - A Review. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 6, n. 4, p. 295–204, 2016.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- CARVALHO, C. V. M. et al. Zeólita clinoptilolita: Estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello. **Multi-Science Journal**; v. 1, n. 1, p. 115-119, 2015.
- CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. Chapter 8: Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**, v. 102, p. 267–322, 2009.
- DESTRUEL, P. L. et al. In vitro and in vivo evaluation of in situ gelling systems for sustained topical ophthalmic delivery: state of the art and beyond. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 4, p. 638-651, 2017.
- DROGUETT, S. E. **Elementos de catálisis heterogénea**. 1983. 116 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia Química - Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Chile, 1983.
- FAN, L. et al. Preparation and characterization of alginate/Hydroxypropyl chitosan blend fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 2, p. 829–835, 2012.
- FAO. How to Feed the World in 2050. **Insights from an expert meeting at FAO**, v. 2050, n. 1, p. 1–35, 2009.
- FRÁGUAS, R. M. et. al. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, p.48-52, 2015.
- FRANÇA, D. et al. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 47–55, 2018.
- FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

- GOUGAZEH, M.; BUHL, J. C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 15, n. 1, p. 35–42, 2014.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- IBRAHIM, S.; NAWWAR, G. A. M.; SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 203–210, 2016.
- JACOBS, D. F. Variation in nutrient release of polymer-coated fertilizers. **USDA, Forest Service.**, v. Proc. RMRS, p. 113–118, 2005.
- JASKŪNAS, A.; SUBAČIUS, B.; ŠLINKŠIENĖ, R. Adsorption of potassium ions on natural zeolite: kinetic and equilibrium studies. **Chemija**, v. 26, p. 69–78, 2015.
- LAGERGREN; S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LATEEF, A. et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, n. Supplement C, p. 174–183, 2016.
- LATIFAH, O.; AHMED, O. H.; MAJID, N. M. A. Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. **Geoderma**, v. 306, n. April, p. 152–159, 2017.
- LI, Y. et al. Removal of Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 203–211, 2019.
- LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of zeolites in sustainable chemistry. **Chem Cell Press**, v. 3, n. 6, p. 928–949, 2017.
- LI, Z. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, n. 1–3, p. 181–188, 2003.
- LIEW, C. V. et al. evaluation of sodium alginate as drug release modofier in matrix tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 309, n 1-2, p. 25–37, 2006.
- LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry Elsevier Ltda**, 2007.
- LIN, Z. et al. Effects of nitrogen fertilization and genotype on rice grain macronutrients and micronutrients. **Rice Science**, v. 21, n. 4, p. 233–242, 2014.
- LOREVICE, M. V. et al. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. **Food Hydrocolloids journal**, v. 52, p. 732–740, 2016.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova**, v. Maio 2001, p. 25–34, 2001.
- MCKAY, G.; HO, Y. S.; NG, J. C. Y. Biosorption of copper from waste waters: A Review. **Separation and Purification Methods**, v. 28, n. 1, p. 87–125, 1999.

- MILANI, P. A. et al. Agricultural solid waste for sorption of metal ions, part II: competitive assessment in multielemental solution and lake water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 36, p. 35906–35914, 2018.
- NIEKRASZEWICZ, B.; NIEKRASZEWICZ, A. The structure of alginate, chitin and chitosan fibres. In: **Handbook of Textile Fibre Structure**. [s.l.] Elsevier Inc., v. 2, p. 266–304, 2009.
- PAL, D. K.; WANI, S. P.; SAHRAWAT, K. L. Zeolitic soils of the Deccan basalt areas in India: Their pedology and edaphology. **Current Science**, 2013.
- PAȘCALĂU, V. et. al. The alginate/k-carrageenan ratio's influence on the properties of the cross-linked composite films. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, p.12. 2012.
- REHM, B. H. A. **Alginates: Biology and Applications**. Springer, v. 13, 2015.
- SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.
- SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1–49, 1 jan. 2001a.
- SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1–49, 1 jan. 2001b.
- SHAVIV, A.; MIKKELSEN, R. L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - A review. **Fertilizer Research**, v. 35, n. 1–2, p. 1–12, 1993.
- SHINZATO, M. C. et al. Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 3, p. 525–532, 2008.
- SILVA, A. M. DA. **Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamento de efluentes**. 2016. 42 f. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Departamento Acadêmico de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.
- SIME, W. J. Alginates. In: **Food Gels**. Dordrecht: Springer Netherlands, p. 53–78, 1990.
- SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.
- SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010, 196 f., Tese (Doutorado em Química Analítica)- Centro de ciências exatas e de tecnologia, Departamento de química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- SYAFIUDDIN, A.; et al. Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 59–70, 2018.
- TIMILSENA, Y. P. et al. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1131–1142, 2015.
- TONGDEESOONTORN, W. et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2011.

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

TRINH, T. H. et al. Modelling the release of nitrogen from controlled release fertiliser: Constant and decay release. **Biosystems Engineering**, v. 130, p. 34–42, 2015.

UNITED NATIONS DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS POPULATION DIVISION. World Population Prospects The 2017 Revision. **World Population Prospects The 2017**, p. 1–46, 2017.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24–30, 2006.

WANG, Y. et al.  $\kappa$ -Carrageenan-sodium alginate beads and superabsorbent coated nitrogen fertilizer with slow-release, water-retention, and anticompaction properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 3, p. 1413-1422, 2012

WARAICH et al. Role of mineral nutrition in alleviation of drought stress in plants. **Australian Journal of Crop Science**, v. 5, n. 6, p. 764-777, 2011.

ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI. A review on chitin and chitosan polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 3, p. 204-226, 2015.

ZAUTASHVILI, M. et al. Nitrogenous zeolite nanomaterial and the possibility of its application in agriculture. **Annals of Agrarian Science**, v. 15, n. 3, p. 365–369, 2017.

ZHONG, K. et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1367–1376. 2013.