

SÍNTESE DE ZEÓLITA MERLINOÍTA A PARTIR DE CINZA DE CARVÃO E APLICAÇÃO NO CULTIVO DE TRIGO

Camila GOMES FLORES¹; Helena SCHNEIDER²; Lizete SENANDES FERRET³; João Carlos PINTO OLIVEIRA⁴; Nilson ROMEU MARCILIO⁵

¹Departamento de Engenharia Química, UFRGS, camilaflores31@hotmail.com; ² Departamento de Engenharia Química, UFRGS, helenasch@gmail.com; ³CIENTEC, lizeteferret@gmail.com; ⁴EMBRAPA Pecuária Sul, Bagé, RS, joao-carlos.oliveira@embrapa.br; ⁵Departamento de Engenharia Química, UFRGS, nilson@enq.ufrgs.br

RESUMO

A combustão do carvão para a produção de energia elétrica tem como consequência a geração de cinzas, um dos maiores resíduos gerados no Brasil em termos de volume. Visando minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado das cinzas, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar zeólitas obtidas a partir de cinza de carvão e aplicar na agricultura como fertilizante potássico. Para isso, a cinza utilizada foi obtida em combustor piloto de leito fluidizado da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) operando com carvão da Mina do Leão (RS). Para a síntese do material zeolítico a partir da cinza de carvão, foi utilizado o tratamento hidrotérmico alcalino. Foram realizados quatro ensaios experimentais utilizando uma razão solução/cinzas de 2 ou 6 mL.g⁻¹, variando a concentração de hidróxido de potássio (KOH) entre 3 e 5 M e o tempo de reação entre 24 e 72 h, mantendo a temperatura de reação constante em 150 °C. O material sintetizado e a cinza foram caracterizados quanto à sua composição química e mineralógica, sua morfologia, sua área superficial específica e sua capacidade de troca catiônica. Através da caracterização, foi observada a formação de uma fase zeolítica, a Merlinoíta. O produto zeolítico obtido foi aplicado no solo como fertilizante de potássio para o cultivo de trigo (*Triticum aestivum*). A condição experimental utilizada para a síntese da zeólita foi a concentração da solução de KOH de 5 M, tempo de reação de 24 h e temperatura de 150 °C. Nesta condição, a fase zeolítica identificada, a zeólita Merlinoíta, apresentou uma área superficial de 23,37 m².g⁻¹ e uma capacidade de troca catiônica (CTC) de 2,62 mEq.g⁻¹. Para fins de comparação, foi utilizado o fertilizante comercial cloreto de potássio (KCl), que contém em torno de 60 % de K₂O. Foram realizados 35 ensaios experimentais em casa de vegetação da EMBRAPA (Bagé, RS), utilizando 7 condições experimentais em quintuplicata: 3 doses diferentes para KCl e para zeólita (50, 100 e 150 % da dose máxima de potássio recomendada) e o solo não tratado (testemunha). Os experimentos na casa de vegetação foram concluídos com 59 dias de cultivo de trigo e submetidos às análises para determinação da produção de matéria seca da parte aérea e das raízes das plantas e análise química do solo e do tecido foliar. Verificou-se que a zeólita Merlinoíta obtida a partir da cinza de carvão pode ser utilizada como fertilizante, pois teve um desempenho similar ao KCl no crescimento do trigo, não inibindo seu crescimento. Utilizando o tratamento com zeólita à 100 % da dose máxima de K₂O recomendado, a produção de matéria seca da parte aérea foi de 1,07±0,09 g e das raízes foi de 1,6±0,23 g. Além disso, na análise do tecido foliar obteve-se uma absorção de 3,39±0,31 % m/m.

Palavras-chave: Zeólita potássica, cinza volante, fertilizante

ABSTRACT

Coal combustion for energy production generates coal fly ash, one of the most important residues in Brazil in terms of volume. Aiming to minimize the environmental impact caused by its inadequately discard, this work targeted to synthesize and characterize zeolites produced by coal fly ash and employ it as a potassic fertilizer in agriculture. Thus, coal fly ash generated by a pilot fluidized bed combustor from the Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) operating with coal from Mina do Leão (RS, Brazil) was used. For the synthesis of the zeolitic material from coal fly ash, it was implemented the hydrothermal alkaline treatment. Four experimental tests were accomplished using a 2 or 6 mL.g⁻¹ solution/ash ratio, 3 or 5 M potassium hydroxide (KOH) concentration, 24 or 72 h reaction time and a constant temperature of 150 °C. The synthesized material and the coal fly ash were characterized for its chemical and mineralogical composition, morphology, specific surface area and cation exchange capacity. Through this characterization, it was observed the formation of one zeolitic phase, Merlinoite. The obtained zeolitic product was applied in soil as a potassic fertilizer for wheat crops (*Triticum aestivum*). The experimental condition used for the synthesis of this zeolitic material was a 5 M KOH concentration, 24 h

reaction time, and 150 °C temperature. In this condition, the zeolitic phase identified, zeolite Merlinoite, presented a 23.37 m².g⁻¹ specific surface area, and a 2.62 mEq.g⁻¹ cation exchange capacity (CEC). For comparative reasons, the commercial fertilizer potassium chloride (KCl) was used, it contains about 60 % of K₂O. 35 experiments were performed in green house at EMBRAPA (Bagé, RS, Brazil), using 7 experimental conditions in 5 replicates: 3 different doses for KCl and zeolite (50, 100 and 150% of the maximum recommended dose of potassium) and the non-treated soil (control). The green house experiments were finished with 59 days of wheat growth and it was subjected to dry matter from aerial parts and roots determination and soil and foliar tissue chemical analysis. It was found that the zeolite Merlinoite obtained from coal fly ash can be used as a fertilizer since it had a similar performance to KCl in wheat growth, not inhibiting it. Using a treatment with zeolite at 100 % of the maximum potassium dose, aerial dry matter production was 1.07±0.09 g and roots, 1.6±0.23 g. Also, in the foliar tissue analysis, a 3.39±0.31 % m/m of potassium absorption was identified.

Key-Words: Potassic zeolite, coal fly ash, fertilizer

1 INTRODUÇÃO

A queima de carvão em usinas termoeletricas gera uma grande quantidade volumétrica de cinza (KALHREUTH e LEVANDOWSKI, 2009). Este resíduo sólido é constituído de partículas não queimadas e material não combustível presente no carvão (POZZOBON, 1999). A cinza é reaproveitada, principalmente, na construção civil, para fabricação de cimento e cerâmica. Contudo, essas aplicações não são capazes de absorver todo contingente de resíduo gerado (YAO *et al.*, 2015). Existe, portanto, a necessidade de desenvolver novas finalidades para a cinza de carvão a fim de minimizar seus impactos ambientais.

Neste contexto, surge a possibilidade da utilização de cinza de carvão como precursor de zeólitas. Estas consistem em minerais aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Sua estrutura cristalina tridimensional composta por tetraedros lhe confere microporosidade, proporcionando uma grande área superficial interna. Isto resulta em propriedades interessantes para o material, como capacidade de adsorção e de troca iônica (LUZ, 1994). Tais características possibilitam o uso de zeólitas em diversas aplicações como, por exemplo, fertilizante na agricultura.

O método tradicional usado para a síntese de zeólita a partir de cinza de carvão é via tratamento hidrotérmico com solução alcalina (HENMI, 1987; QUEROL *et al.*, 1997; POOLE *et al.*, 2000; RAYALU *et al.*, 2006; KOLAY *et al.*, 2001; MURAYAMA *et al.*, 2002). Os parâmetros utilizados durante esse procedimento influenciam diretamente no tipo de zeólita formada. São estes: tipo e composição da cinza, tipo e concentração da solução alcalina, pressão, temperatura e tempo de reação, e razão entre o volume de solução alcalina e massa de cinza

(QUEROL *et al.*, 2002; FERRET, 2004; CAMA *et al.*, 2005; PETKOWICZ, 2009; MIGNONI, 2012; BEHIN *et al.*, 2014; LACERDA, 2015; ZEN, 2016). É, por isso, interessante a caracterização da zeólita quanto à composição química e cristalina, morfologia, tamanho de área superficial e capacidade de troca iônica a fim de entender a influência dos parâmetros de síntese.

Na agricultura, a zeólita (natural, modificada ou sintetizada) pode ser utilizada como fertilizante de lenta liberação de potássio (LI *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2013; BERNARDI *et al.*, 2010; FERRET, 2004). Em relação a fertilizantes comerciais, as zeólitas possuem algumas vantagens como estrutura estável, liberação lenta de nutrientes para o solo, menor perda por lixiviação e alta capacidade de retenção de água (LUZ, 1994; TORQUETI, 2015). Assim sendo, torna-se interessante a avaliação da absorção e assimilação de nutrientes liberados por zeólitas em um cultivo.

Neste trabalho, portanto, cinza de carvão foi utilizada para a síntese de zeólita via tratamento hidrotérmico com hidróxido de potássio. Os materiais zeolíticos sintetizados foram caracterizados e uma das condições de síntese foi escolhida para a produção de zeólita com função de fertilizante de lenta liberação de potássio. Tal material foi, então, testado para o cultivo de trigo em casa de vegetação

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

As amostras de cinza foram obtidas pela queima de carvão da Mina do Leão (RS) em um combustor piloto de leito fluidizado (pertencente à Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC).

Para sua conversão em material zeolítico, foi empregada o método convencional de síntese via

tratamento hidrotérmico com solução alcalina (hidróxido de potássio, no caso). Seguindo este procedimento, uma solução (de 3 ou 5 M) de hidróxido de potássio (Dinâmica, 85 %) foi adicionada a uma certa massa de cinza, de maneira a gerar razões entre volume de solução e massa de cinza de 6 e 2 mL.g⁻¹. Esta mistura foi acondicionada em reatores cilíndricos de carcaça em aço-inox e revestimento interno em teflon.

Em seguida, estes reatores foram levados à estufa (DeLeo, modelo A4SED) programada a uma temperatura de 100 ou 150 °C durante um período de 24 ou 72 h. O material resultante nos reatores foi filtrado à vácuo, sendo o material sólido retido, aquele de interesse, lavado duas vezes com 200 mL de água destilada. Por fim, este passou por uma etapa de secagem em estufa à 100 °C durante 24 h. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais de cada ensaio.

Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas para a síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão via tratamento hidrotérmico alcalino

Ensaio	Concentração de KOH (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t (h)	Volume de Solução:Massa de Cinza (mL.g ⁻¹)
2	3	150	24	6
4	3	150	72	6
6	5	150	24	2
8	5	150	72	2

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

O material zeolítico obtido em cada ensaio foi caracterizado quanto à sua composição química por fluorescência de raios-X (FRX). Foi utilizado o método ASTM D4326-04 (2003) e a análise foi realizada sob pastilha fundida com tetraborato de lítio, utilizando os padrões de cinza de carvão SRM 2689, 2690 e 2691 NIST 1994. Esta análise foi realizada em equipamento WD-FRX da marca Rigaku Dengui e de modelo RIX 3100.

Por sua vez, as fases cristalinas dos produtos sintetizados foram identificadas por meio da análise de difração de raios-X (DRX) em equipamento da marca Rigaku Dengui e de modelo D-Max 2000. Neste, foi utilizada radiação Cu K α gerada a 30 kV e 15 mA. Por meio do software Jade Plus 9 e do banco de dados JCPDS 2010 para padrões de difração, foram identificadas as fases cristalinas presentes em cada ensaio.

Para a identificação da morfologia dos produtos sintetizados, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento da marca Carl Zeiss e de modelo EVO50. As amostras foram aderidas em fita adesiva de carbono, colocadas em suportes de alumínio, e metalizadas com uma película de ouro. As micrografias foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV.

A análise da área superficial específica foi feita através da técnica BET. Nesta, as amostras receberam um pré-tratamento para retirada da umidade que consistiu em passar à 120 °C sob vácuo durante 12 h. Em seguida, a área superficial específica foi determinada pela adsorção de N₂ líquido em equipamento da marca Micromeritics e de modelo Tristar II 3020 Kr.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada por meio do método da simples troca, no qual os íons K⁺ da zeólita potássica são trocados por íons NH₄⁺ de soluções puras de acetato de amônio. Para tal, 0,5 g de material zeolítico sintetizado foram adicionados em 50 mL de solução de acetato de amônio 0,1 M e essa mistura foi colocada sob agitação (em agitador da marca Marconi e de modelo MA160) durante 24 h. Em seguida, a mistura foi filtrada e o líquido analisado em cromatografia iônica para determinação da concentração de íons NH₄⁺ seguindo a ASTM D7501-10 (2010). Finalmente, o CTC (mEq.g⁻¹) pôde ser determinado segundo a Equação 1.

$$CTC = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V_{solucao}}{m_{solido} \cdot MM} \quad [Eq. 1]$$

onde C₀ é a concentração inicial de íons NH₄⁺ na solução de acetato de amônio (mg.L⁻¹), C_f é a concentração final de íons NH₄⁺ na solução filtrada (mg.L⁻¹), V_{solucao} é o volume de solução de acetato de amônio (L), m_{solido} é a massa de material sólido (g) e MM é a massa molar do íon NH₄⁺ (g.mol⁻¹).

2.3 APLICAÇÃO DA ZEÓLITA EM CULTIVO DE TRIGO

Para a continuação do estudo, foi escolhida a condição de síntese de zeólita que gerava o produto mais adequado à aplicação visada. Como o objetivo foi a utilização de zeólita como fertilizante de lenta liberação de potássio, foi escolhido o material zeolítico com a maior capacidade de troca catiônica dentre os produzidos. Este material selecionado foi,

então, empregado nos experimentos de cultivo de trigo.

Foi realizado o cultivo de sementes de trigo (*Triticum aestivum*) da variedade BRS 327 em um solo do tipo Luvisolo Háplico Órtico coletado em Bagé (RS). A caracterização química deste solo é apresentada na Tabela 2. Este solo passou por uma secagem natural e foi peneirado em peneira de 4 mm de abertura antes de ser utilizado. Para cada vaso de cultivo (cilíndrico e de PVC), foram empregados 1 kg de solo acondicionado em saco plástico.

Tabela 2 – Caracterização química do solo utilizado para o cultivo de trigo

Propriedade	Teor
pH (H ₂ O)	5,9
MO* (%)	3,0
Al+H (cmol _d /dm ³)	3,5
CTC (cmol _d /dm ³)	12,6
Sat da CTC** (%)	72
Argila (%)	18
P (mg/dm ³)	12,0
K (mg/dm ³)	126,0

*MO é a matéria orgânica.

**Sat da CTC é a saturação dos cátions.

Para fins de comparação, foram conduzidos cultivos de trigo utilizando o fertilizante comercial cloreto de potássio (KCl) juntamente com aqueles utilizando material zeolítico. O fertilizante KCl apresenta em torno de 60 % de K₂O, enquanto o material zeolítico escolhido, 14 % de K₂O. A dose recomendada de K₂O para o cultivo trigo, segundo CQFS (2004), é de 60 kg.ha⁻¹.

Para os experimentos de fertilização, foram adicionados ao solo 50 %, 100 % e 150 % da referência, 60 kg.ha⁻¹ de K₂O, equivalente em fertilizante KCl e em material zeolítico (condições denominadas KCl 50 %, KCl 100 %, KCl 150 %, Zeólita 50 %, Zeólita 100 % e Zeólita 150 %). Somase a estes seis tratamentos, um tratamento chamado testemunha, no qual nenhum fertilizante foi aplicado. Por fim, totalizaram sete tratamentos diferentes os quais foram realizados em quintuplicata.

Todos os vasos foram corrigidos quanto ao fósforo, irrigados e abrigaram duas plantas de trigo cada. Após 59 dias de cultivo, as plantas foram separadas do solo e secas em estufa. Tanto o solo, quanto as plantas, foram submetidos a uma análise química.

2.4 ANÁLISE DE PLANTAS E SOLO APÓS O CULTIVO

Foi determinada a quantidade de matéria seca e os teores de macronutrientes (P, K, Ca, Mg) das plantas em cada tratamento realizado. A matéria seca da parte aérea (MSPA) e a matéria seca das raízes (MSR) foram determinadas pela diferença de massa da parte aérea e das raízes das plantas antes e após secagem (até peso constante) à 65 °C (MALAVOLTA, 1997; EMBRAPA, 2010). Em seguida, esse material foi moído até passar em peneira de malha 40 mesh e teve seus macronutrientes quantificados através da digestão do extrato da planta com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado.

As amostras de solo também foram analisadas após o cultivo. Estas tiveram seus teores de P e K quantificados pelo método Mehlich-1, segundo CQFS (2004).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições químicas, determinadas via FRX, da cinza de carvão e do material zeolítico sintetizado sob cada condição experimental são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composições químicas (determinadas por FRX) da cinza de carvão e do material zeolítico sintetizado sob cada condição experimental

Composição Química	Teor (%)				
	Cinza	1*	2*	3*	4*
SiO ₂	59,50	47,70	41,00	48,00	42,2
Al ₂ O ₃	24,20	16,50	19,90	16,00	19,40
CaO	1,69	1,03	1,21	0,95	1,16
Fe ₂ O ₃	3,27	1,94	2,49	2,00	2,39
K ₂ O	1,45	14,3	16,9	14,6	16,9
MgO	0,62	0,30	0,53	0,38	0,48
P ₂ O ₅	0,06	0,02	0,05	0,02	0,03
Na ₂ O	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07
TiO ₂	0,82	0,74	0,73	0,72	0,71
SO ₃	0,36	0,08	0,09	0,08	0,08
PF* (1000 °C)	8,00	17,30	17,10	17,20	16,60

*Onde: 1 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 3 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 4 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

*PF representa a perda ao fogo.

Analisando a Tabela 3, nota-se que a cinza de carvão é composta por, aproximadamente, 84 % de óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃). Visto que zeólitas são formadas, basicamente, por silício e alumínio, a cinza de carvão possui, portanto, grande potencial como precursora de zeólitas. Além disso, pode-se classificar a cinza como sendo de

classe F segundo a ASTM C618-08 (2008), uma vez que a soma dos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 é maior que 70 % e o teor de SO_3 é menor que 5 %.

Os materiais sintetizados são compostos, majoritariamente, por SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O . Em comparação com a cinza, houve diminuição dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 . Este acontecimento pode ser consequência do método hidrotérmico alcalino utilizado para a síntese. Neste, os óxidos de silício e alumínio da cinza dissolvem-se na solução alcalina. Em seguida, uma parte destes óxidos se combinam para a formação da zeólita, enquanto outra parte permanece dissolvida na solução que é descartada após a etapa de filtração (FERRET, 2004; ZEN, 2016).

Por outro lado, o teor de K_2O no material sintetizado aumentou em relação àquele da cinza. Isso indica que houve incorporação do potássio na zeólita, i.e., formação de zeólita potássica. Analisando cada condição de síntese, percebe-se que a concentração da solução alcalina não influi na quantidade de potássio incorporado pelo material. Por outro lado, um aumento no tempo de reação leva a um aumento no teor de potássio no material final.

O teor de 8 % de perda ao fogo (PF) da cinza é consequência da presença de material não-queimado durante a combustão do carvão. Pela Tabela 3, percebe-se que este teor é o dobro para os materiais sintetizados. Isso indica a formação de zeólitas, uma vez que há água incorporada em suas estruturas (FERRET, 2004).

A análise de DRX foi realizada tanto para a cinza, quanto para o material sintetizado. O difratograma para a cinza utilizada neste trabalho é apresentado na Figura 1. Como a cinza foi gerada por combustão em leito fluidizado, o Quartzo (SiO_2) e a Hematita (Fe_2O_3) presentes no carvão não são degradados na temperatura utilizada nesse processo (800-950 °C) e, consequentemente, estão presentes na cinza. Os argilossilicatos do carvão, por sua vez, são degradados e geram a Mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (VASSILEV *et al.*, 1995; GHIGGI, 2013). Os minerais Anidrita (CaSO_4) e Calcita (CaCO_3) são decorrentes da adição de calcário para dessulfuração interna (CRNKOVIC *et al.*, 2004; ROCHA JUNIOR, 2012).

Quanto ao material sintetizado, foi possível identificar somente uma fase cristalina em todos os ensaios. Esta foi a zeólita Merlinoíta, que foi formada em todas as condições testadas. Esta apresenta formula molecular genérica $\text{K}_x[\text{Si}_x\text{Al}_x\text{O}_{64}]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$. Logo, o tempo de reação e a concentração da solução alcalina não apresentaram influência no tipo de zeólita formada.

A análise da morfologia do material zeolítico via MEV permitiu confirmar o que foi observado nos resultados de DRX. A Figura 2 apresenta estas micrografias. Pode-se perceber a estrutura da zeólita Merlinoíta nas imagens, caracterizada por um feixe radial de barras de seção transversal quadrada (HOLLER e WIRSGING, 1985; QUEROL *et al.*, 1997; UMAÑA-PEÑA, 2002; FERRET, 2004).

Figura 1 – Difratograma de raios-X para a cinza de carvão produzida em combustor piloto de leito fluidizado pela queima de carvão da Mina do Leão (RS)

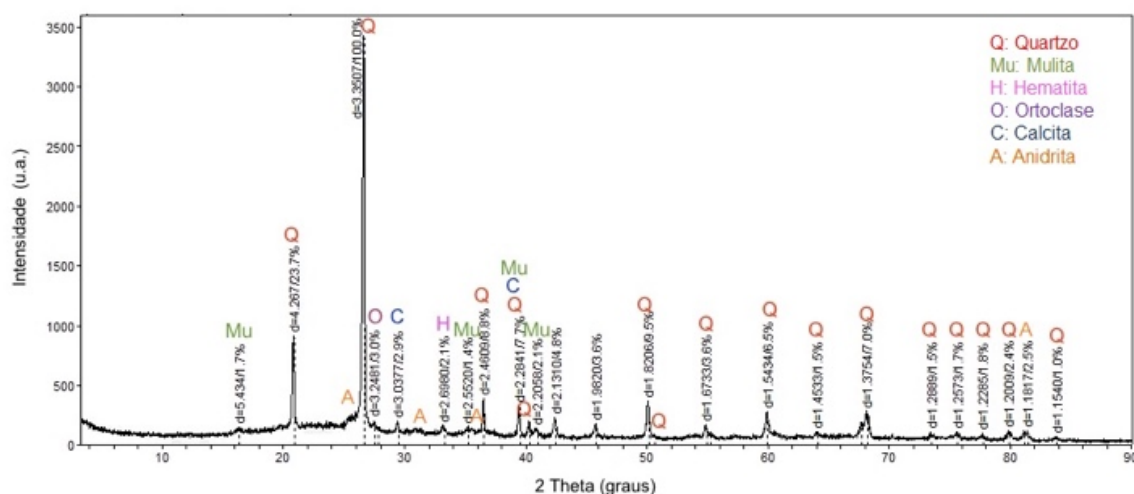
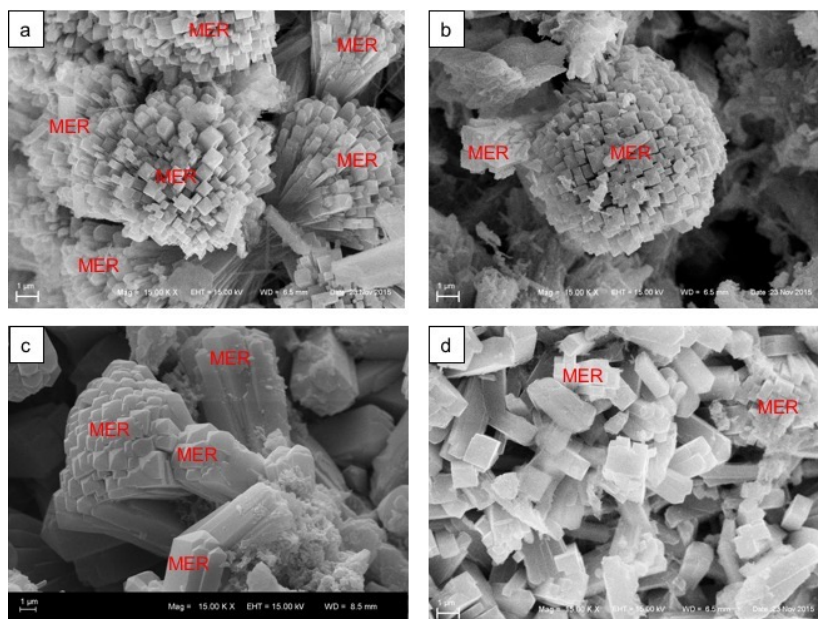


Figura 2 – Micrografias, com aproximação de 15.000x, obtidas via MEV dos materiais zeolíticos sintetizados sob as diferentes condições testadas – (a) Ensaio 1, (b) Ensaio 2, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 4 – onde MER corresponde à zeólita Merlinoíta



Os resultados de área superficial e CTC para a cinza e o material zeolítico são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e CTC ($\text{mEq}.\text{g}^{-1}$) determinados por BET e método da simples troca, respectivamente, para a cinza de carvão e os materiais zeolíticos sintetizados em cada ensaio

Ensaio*	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	CTC ($\text{mEq}.\text{g}^{-1}$)
1	19,70	2,25
2	24,24	1,23
3	23,37	2,62
4	32,48	2,54
Cinza	14,57	0,60

*Onde: 1 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 3 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 4 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

Observa-se que os valores de área superficial dos materiais sintetizados são superiores àquele da cinza. Tais valores encontram-se de acordo com dados da literatura para área superficial de zeólitas (CAMA *et al.*, 2005; FUNGARO *et al.*, 2005; ALGOUFI e HAMMED, 2014; ZEN, 2016). Existe, portanto, vantagem na conversão de cinza de carvão em zeólita, uma vez que o aumento da área superficial torna o material mais adsorvente.

Os valores de CTC foram validados para a zeólita comercial NaP1, para a qual foi obtido o valor de $4,72 \text{ mEq}.\text{g}^{-1}$. Este confere com dados da literatura que apontam um CTC de $4,7 \text{ mEq}.\text{g}^{-1}$ para a zeólita NaP1. Assim como a área superficial, o CTC do material sintetizado também é superior àquele da cinza. Isso ocorre devido à presença de microporos

na estrutura zeolítica, os quais possibilitam a troca catiônica. Tal fator torna o material sintetizado um produto interessante para uso como fertilizante de lenta liberação de potássio (FERRET, 2004; FUNGARO e BORRELY, 2012; WU *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014; ZEN, 2016).

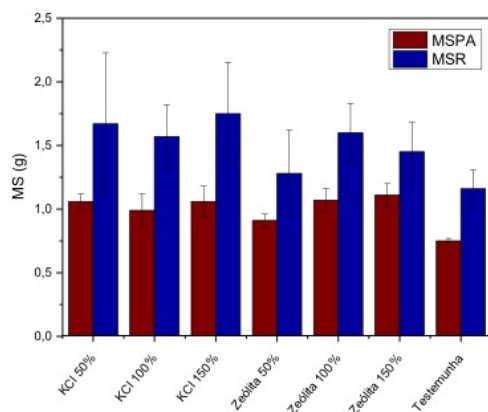
Com os resultados de caracterização do material sintetizado, foi escolhida a condição que gerava o maior CTC para continuar o estudo com o cultivo de trigo. Portanto, o material obtido no Ensaio 3 – no qual a concentração da solução alcalina usada foi de 5 mol/L, o tempo de reação, 24 h e a temperatura de síntese, 150 °C – foi testado como fertilizante de lenta liberação de potássio para o cultivo de trigo. As plantas e o solo, após o período de cultivo, foram caracterizados.

A produção de matéria seca na parte aérea e nas raízes (MSPA e MSR, respectivamente) é apresentada na Figura 3. Comparando a testemunha com os outros tratamentos, observa-se que a fertilização com potássio – tanto com KCl, quanto com zeólita – leva a uma maior produção de matéria seca. Os tratamentos com KCl e com zeólita não apresentaram diferença significativa na produção de matéria seca. O material zeolítico, portanto, não inibiu o crescimento da planta.

Na Tabela 5, são apresentados os teores dos macronutrientes fósforo, potássio, cálcio e magnésio (P, K, Ca e Mg, respectivamente) identificados no tecido vegetal (somente a parte aérea) após o cultivo.

Estes valores estão na faixa de suficiência para a cultura de trigo (CQFS, 2004).

Figura 3 – Produção de matéria seca na parte aérea (MSPA) e nas raízes (MSR) das plantas de trigo sob diferentes condições de fertilização



A absorção de K não teve diferença significativa estatisticamente para os três tratamentos com KCl (KCl 50%, KCl 100% e KCl 150%). Este

resultado, por sua vez, é semelhante àquele encontrado para o tratamento Zeólita 100%. Entretanto, o tratamento Zeólita 150% apresentou uma absorção de K semelhante àquela da testemunha (não fertilizada). É possível que tenha ocorrido uma lenta liberação de K nesta condição, fornecendo somente a quantidade necessária metabolicamente para a planta e evitando um “consumo de luxo” de K (KIST, 2005; MARSCHNER, 1995).

A análise química do solo antes e após os experimentos é a apresentada na Tabela 6. Nesta, observa-se que a fertilização com KCl ou com zeólita não acarretou consequências no valor de pH. Quanto ao consumo de K, nota-se que este foi semelhante em todos os tratamentos exceto em Zeólita 150 %. Neste último, o consumo foi menor (62 % de K). Tal ocorrência pode ser, novamente, um indício da lenta liberação de K proporcionada pela zeólita.

Tabela 5 – Teores de macronutrientes no tecido vegetal das plantas de trigo após cultivo sob diferentes condições de fertilização

Tratamentos	P (% m/m)	K (% m/m)	Ca (% m/m)	Mg (% m/m)
Zeólita 50%	0,19 ± 0,03 bc	2,00 ± 0,39 c	0,27 ± 0,04 bc	0,18 ± 0,03 b
Zeólita 100%	0,29 ± 0,03 a	3,39 ± 0,31 a	0,33 ± 0,05 ab	0,23 ± 0,02 a
Zeólita 150%	0,16 ± 0,03 c	1,86 ± 0,36 c	0,28 ± 0,05 c	0,12 ± 0,02 bc
KCl 50%	0,26 ± 0,08 ab	2,56 ± 0,55 abc	0,37 ± 0,05 a	0,26 ± 0,02 a
KCl 100%	0,33 ± 0,03 a	3,22 ± 0,43 ab	0,35 ± 0,06 ab	0,24 ± 0,03 a
KCl 150%	0,26 ± 0,02 ab	2,88 ± 0,23 ab	0,35 ± 0,02 ab	0,23 ± 0,02 ab
Testemunha	0,19 ± 0,03 bc	2,50 ± 0,33 bc	0,37 ± 0,05 a	0,25 ± 0,02 a

*Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Tabela 6 – Análise química do solo antes e após o cultivo de trigo sob diferentes condições de fertilização

Tratamento	pH		P (mg.dm ⁻³)		K (mg.dm ⁻³)		Consumo de K	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	mg.dm ⁻³	%
Zeólita 50%	5,9	5,8±0,1	41,5	12,8±1,5	139,0±0,1	45,8±3,3	93,3±3,2	67,1±2,4
Zeólita 100%		5,8±0,0		11,4±1,7	152,3±0,2	50,8±3,5	101,6±3,6	66,7±2,3
Zeólita 150%		5,8±0,0		7,8±0,9	165,0±0,2	62,8±2,9	102,2±2,8	62,0±1,7
KCl 50%	5,9	5,7±0,1	41,5	13,0±1,8	139,1±0,5	43,0±2,7	96,1±2,9	69,1±2,0
KCl 100%		5,8±0,1		11,4±1,9	151,9±1,0	47,3±6,2	104,7±6,1	68,9±4,1
KCl 150%		5,8±0,1		11,9±2,6	163,5±0,5	50,0±6,7	113,5±6,3	69,4±3,5
Testemunha	5,9	5,8±0,1	41,5	4,8±0,4	126,0±0,0	38,8±1,3	87,3±1,3	69,2±1,0

4 CONCLUSÃO

Foi possível observar a conversão de cinza de carvão gerada em combustor piloto de leito fluidizado pela queima de carvão da Mina do Leão (RS) em zeólita através do tratamento hidrotérmico alcalino. Sob todas as condições testadas, somente um tipo

zeolítico foi identificado: a zeólita Merlinoíta. Dentre estas, o ensaio realizado à concentração de 5 mol.L⁻¹ de KOH, durante 24 h à 150 °C, foi o que apresentou maior valor de CTC (2,62 mEq.g⁻¹). Este material foi, então, escolhido para ser testado como fertilizante de potássio em cultivo de trigo. Observou-se que este

teve resultados de produção de matéria seca (MSPA e MSR) semelhantes ao do fertilizante comercial KCl. Houve, ainda, um indício da capacidade lenta de liberação de potássio pela zeólita sob fertilização de 150% da dose recomendada de K_2O com zeólita, onde a absorção de K pelo tecido vegetal foi inferior a todos os outros tratamentos. Por fim, as análises de potássio mostram que a zeólita Merlinoíta sintetizada liberou este nutriente para o solo, funcionando como fertilizante para o cultivo de trigo.

5 REFERÊNCIAS

- ALGOUFI, Y. T.; HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 5-11, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618-08**. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. West Conshohocken, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4326-04**. Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by X-ray Fluorescence. West Conshohocken, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7503-10**. Standard Test Method for Measuring the Exchange Complex and Cation Exchange Capacity of Inorganic Fine-Grained Soils. West Conshohocken, 2010.
- BEHIN, J *et al.* Using Coal Fly Ash and Wastewater for Microwave Synthesis of LTA Zeolite. **Chemical Engineering & Technology**, v. 37, n. 9, p. 1532-1540, 2014.
- BERNARDI, A. C. C. *et al.* Dry matter production and nutrient accumulation after successive crops of lettuce, tomato, rice, and andropogongrass in a substrate with zeolite. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 4, p. 435-442, 2010.
- CAMA, J. *et al.* Dissolution Kinetics of Synthetic Zeolite NaP1 and Its Implication to Zeolite Treatment of Contaminated Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 4871-4877, 2005.
- CRNKOVIC, P. M. *et al.* The Particle Size Effect on Decrepitation During the Thermal Decomposition of Limestones and Coal. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 56-61, 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Produtos, Processos e Serviços**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/trigo/busca-de-produtos-processos-e-servicos/-/produto-servico/651/trigo---brs-327>>. Acesso em: 10 de junho de 2016.
- FERRET, L. S. **Zeólitas de Cinzas de Carvão: Síntese de Uso**. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Synthesis and characterization of zeolite from coal ashes modified by cationic surfactant. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 77-83, 2012.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de Compostos Tóxicos de Solução Aquosa por Adsorção com Zeólita Sintetizada a partir de Cinza de Carvão. **Eclética Química**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 31-35, 2005.
- GHIGGI, M. L. F. **Comportamento de Cinzas de Misturas de Carvões para PCI de Alto-Forno em Testes de Fusibilidade e de Viscosidade – Relação com a Composição Química e Mineralógica**. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- HENMI, T. Increase in Cation Exchange Capacity of Coal Fly Ash by Alkali Treatment. **Clay Science**, v. 6, p. 277-282, 1987.
- HOLLER, H.; WIRSCHING, U. Zeolite Formation from Fly Ash. **Fortschr. Miner.**, v. 63, n. 1, p. 21-43, 1985.
- KALHREUTH, W.; LEVANDOWSKI, J. Chemical and Petrographical Characterization of Feed Coal, Fly Ash and Bottom Ash from the Figueira Power Plant, Paraná Brazil. **International Journal Coal Geology**, v. 77, p. 269-281, 2009.
- KIST, S. L. **Suprimento de Potássio em Argissolo com Histórico de Adubação Potássica**. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
- KOLAY, P. K.; SINGH, D. N.; MURTI, M. V. R. Synthesis of Zeolites from a Lagoon Ash. **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 739-745, 2001.

LACERDA, L. V. **Síntese e Caracterização de Zeólita Tipo Sodalita Obtidas a partir da Cinza de Carvão Mineral Utilizado na Usina Termoeletrica de Candiota-RS**. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LI, J. *et al.* Synthesis of Merlinoite from Chinese Coal Fly Ashes and its Potential Utilization as Slow Release K-Fertilizer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 242-252, 2014.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/ CNPq, 1995.

MALAVOLTA, E. **Avaliação do Estado Nutricional das Plantas. Princípios e Aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997.

CQFS – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional do Sul, 2004.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic Press, 1995.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1-17, 2002.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: Aplicação em fotocatalise**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

POOLE, C.; PRIJATAMA, H.; RICE, N. M. Synthesis of Zeolite Adsorbents by Hydrothermal Treatment of PFA Wastes: A Comparative Study. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 8-9, p. 831-842, 2000.

POZZOBON, C. E. **Aplicações Tecnológicas para a Cinza do Carvão Mineral Produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**, v. 76, n. 8, p. 793-799, 1997.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

RAYALU, S. S. *et al.* Fly Ash Based Zeolite Analogues: Versatile Materials for Energy and Environment Conservation. **Catalysis Surveys**, v. 10, n. 2, 2006.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *et al.* Synthesis of zeolites from boiler fly ash: physical, chemical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 43-52, 2012.

TORQUETI, S. T. S. **Efeito de Zeólita e Fontes Alternativas de Potássio e Fósforo no Cultivo de Girassol Ornamental (Helianthus annuus L.)**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

UMAÑA-PENÃ, J. C. **Síntesis de Zeólitas a partir de Cenizas Volantes de Centrales Termoeletricas de Carbón**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas e Recursos Naturais) – Pós-Graduação em Engenharia de Minas e Recursos Naturais, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2002.

VASSILEV, S. V. *et al.* Influence of Mineral and Chemical Composition of Coal Ashes on their Fusibility. **Fuel**, v. 45, p. 25-51, 1995.

WU, L. F. *et al.* Efeito da adição de Zeólita e Vermiculita na Lixiviação de Potássio do Solo. **Revista do Instituto Geológico**, v. 34, n. 1, p. 57-67, 2013.

YAO, Z. T. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105-121, 2015.

ZEN, B. P. **Síntese de Zeólitas a partir de Cinzas de Carvão e Aplicação como Adsorventes**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.