

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS POTÁSSICAS A PARTIR DE CINZA DE CARVÃO E
APLICAÇÃO NO CULTIVO DE TRIGO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Camila Gomes Flores

Porto Alegre
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS POTÁSSICAS A PARTIR DE CINZA DE CARVÃO E
APLICAÇÃO NO CULTIVO DE TRIGO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias.

Orientador: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Colaboradores: Lizete S. Ferret e João C. P. Oliveira

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo, elaborada por Camila Gomes Flores, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Engenharia.

Comissão examinadora:

Liliana Féris

Prof. Dra. Liliana Amaral Féris – PPGEQ/UFRGS

Aline

Dra. Aline Scaramuzza Aquino – Pesquisadora IQ/UFRGS

Fernando Santos

Prof. Dr. Fernando Almeida Santos – UERGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, que sempre guiou meus passos para o melhor. Agradeço pela minha vida, minha família e amigos.

Aos meus pais, minha mãe Izabela Ventura Gomes e meu pai Milco Nunes Flores. Sou grato por todo amor imensurável que recebo de vocês, por todo o carinho, dedicação, educação e força de vontade. Vocês sempre serão o meu maior motivo de luta e motivação para seguir em frente.

Aos meus irmãos Jonas e Bibiana pelo carinho e amor. As minhas avós Zaida e Lucíola por todos os momentos de alegria, pelos muitos ensinamentos que recebi, pelo amor e amizade.

Ao meu namorado Lucas Carvalho de Oliveira por todo o apoio, amor, companheirismo, compreensão e paciência nas horas de dificuldade.

Um agradecimento especial ao meu querido professor Nilson Romeu Marcilio por toda confiança depositada em mim para elaboração dessa dissertação. Agradeço também pelo conhecimento que me proporcionou ao longo desses anos, mas principalmente pela oportunidade de trabalho. O senhor pode ter certeza que o meu aprendizado e dedicação foi inspirado no exemplo de pai, amigo, professor e ser humano que és.

Aos pesquisadores Dr. João Carlos Oliveira e Dra. Lizete Ferret por todos os ensinamentos, paciência e dedicação para a execução deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Janice, Kelin, Keila, James, Felipe, Natália, Deizi, Débora e Patrícia pelo grande apoio e ajuda no desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

A minha amiga e IC Helena Schneider por toda a dedicação, conversas e ajuda para a realização dessa pesquisa.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A combustão do carvão para a produção de energia elétrica tem como consequência a geração de cinzas, que é um dos maiores resíduos gerados no Brasil, em termos de volume ($4 \cdot 10^9 \text{ dm}^3/\text{ano}$). Visando a minimização do impacto ambiental causado pelo mau descarte 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 no combustor piloto de leito fluidizado operando com carvão da Mina do Leão/RS e empregada para sintetizar material zeolítico a partir do tratamento hidrotérmico alcalino. Foram realizados ensaios experimentais utilizando razão solução/cinzas constante em 6 L mg^{-1} , variando a concentração de hidróxido de potássio (KOH) entre 3 e 5 M, a temperatura entre 100 e 150 °C e o tempo de reação entre 24 e 72 h. O material sintetizado e a cinza foram caracterizados quanto a sua composição química, mineralógica, morfologia, área superficial específica e capacidade de troca catiônica. Através da caracterização foi observada a formação de duas fases zeolíticas, a chabazita-K e a merlinoíta. A partir da caracterização do material, foi escolhido um dos produtos zeolíticos obtidos para aplicação em solo, como fertilizante de potássio para o cultivo de trigo (*Triticum aestivum* L.). A condição experimental escolhida foi de 5 M a concentração da solução de KOH, temperatura de 150 °C e tempo de reação de 24 h. Nesta condição obteve-se apenas uma fase zeolítica identificada, a zeólita merlinoíta, com uma área superficial de $23,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma capacidade de troca catiônica (CTC) de $2,62 \text{ meq g}^{-1}$. Para fins de comparação foi utilizado o fertilizante comercial, cloreto de potássio (KCl), que contém em torno de 60 % de K_2O . Foram realizados 35 ensaios experimentais em casa de vegetação da EMBRAPA, utilizando 7 tratamentos (3 doses diferentes de KCl e zeólita 50, 100 e 150 % da dose máxima recomendada e o solo não tratado (testemunha)) em 5 blocos aleatórios. Os experimentos na casa de vegetação foram concluídos com 59 dias de cultivo de trigo e submetidos às análises como determinação da produção de matéria seca da parte aérea e raízes das plantas e análise química do solo e 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 100 % a produção de matéria seca da parte aérea foi de $1,07 \pm 0,09$ g e raízes $1,6 \pm 0,23$ g e na análise do tecido foliar teve uma absorção de $3,39 \pm 0,31$.

Palavras-chave: zeólita potássica, cinza volante, fertilizante.

ABSTRACT

Coal combustion for electricity production results in the generation of ash, which is one of the main waste generated in Brazil in terms of volume. Intending the minimization of the environmental impact caused by poor disposal of ashes, this study aimed to synthesize and characterize zeolites obtained from coal ash and apply in agriculture as potassium fertilizer. For this purpose, coal fly ash was obtained from a fluidized bed pilot combustor operating with coal from Mina do Leão/RS and used to synthesize zeolitic material through the alkaline hydrothermal treatment. Experimental tests were performed using the ratio volume of solution/mass of coal fly ash constant at 6 mL mg^{-1} , varying the concentration of potassium hydroxide (KOH) between 3 and 5 M, temperature between 100 and 150 °C and reaction time between 24 and 72 h. The synthesized and coal fly ash material was characterized by their chemical composition, mineralogy, morphology, specific surface area and cation exchange capacity. With the characterization, it was observed the formation of two phases zeolite K-chabazite and merlinoite. By the characterization of the material, it was chosen one of the zeolitic products obtained for application to soil as a potassium fertilizer for the cultivation of wheat (*Triticum aestivum* L.). The chosen experimental condition was 5 M KOH solution, temperature of 150 °C and 24 h time of reaction. At this condition, only one zeolitic phase was identified, zeolite merlinoite, with a surface area of $23.37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a cation exchange capacity (CEC) of 2.62 meq g^{-1} . For purposes of comparison, the tests in the soil were performed using also a commercial fertilizer, potassium chloride (KCl), containing about 60 % of K_2O . A total of 35 experimental trials were carried out in a greenhouse at EMBRAPA, using 7 treatments in 5 random blocks: 50, 100 and 150 % of the maximum recommended dose for KCl and for zeolite and untreated soil (witness). The experiments in the greenhouse were concluded with 59 days of wheat cultivation. The plants were submitted to analysis for dry matter in aerial parts and roots determination. Likewise, soil and foliar tissue were submitted to chemical analysis. It was found that the zeolite Merlinoite obtained from the coal fly ash can be used as a fertilizer because it had a similar performance to KCl in the wheat growth. The treatment with 100% zeolite presented a dry matter production of $1.07 \pm 0.09 \text{ g}$

for aerial parts and 1.6 ± 0.23 g for roots. Also, the leaf tissue analysis showed a potassium absorption of 3.39 ± 0.31 % m/m in this treatment.

Keywords: potassium zeolite, fly ash, fertilizer

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Localização das minas de carvão no Brasil..... | 18 |
| Figura 2 – Estrutura da zeólita..... | 21 |
| Figura 3 – Fluxograma da obtenção da zeólita sintética..... | 23 |
| Figura 4 – Fluxograma do processo de síntese e aplicação de zeólitas no cultivo de trigo..... | 37 |
| Figura 5 – Cinza proveniente do combustor piloto de leito fluidizado da Mina do Leão..... | 38 |
| Figura 6 – Reator de aço inox e copo de teflon utilizado nos experimentos... | 39 |
| Figura 7 – Vaso utilizado para os cultivos de trigo..... | 43 |
| Figura 8 – Semente de trigo (<i>Triticum aestivum</i> L.)..... | 44 |
| Figura 9 – Difratoograma de raios-X da cinza de carvão..... | 50 |
| Figura 10 – Micrografias da cinza com aproximação de 5000 X..... | 53 |
| Figura 11 – Micrografias das zeólitas sintetizadas (a) ensaio 1 (b) ensaio 2 (c) ensaio 3 (d) ensaio 4 (e) ensaio 5 (f) ensaio 6 (g) ensaio 7 (h) ensaio 8, com aproximação de 15000 X..... | 54 |
| Figura 12 – Resultados de matéria seca da parte aérea (MSPA) e das raízes (MSR) de plantas de trigo cultivadas sem adição de fertilizante (testemunha) e com adição de fertilizante (KCl e zeólita potássicas)..... | 58 |
| Figura 13 – Cultivo de trigo com adição de KCl, zeólita e testemunha em ordem aleatória..... | 59 |
| Figura 14 – Difratoograma referente ao ensaio 1..... | 80 |
| Figura 15 – Difratoograma referente ao ensaio 2..... | 81 |
| Figura 16 – Difratoograma referente ao ensaio 3..... | 82 |
| Figura 17 – Difratoograma referente ao ensaio 4..... | 83 |
| Figura 18 – Difratoograma referente ao ensaio 5..... | 84 |
| Figura 19 – Difratoograma referente ao ensaio 6..... | 85 |
| Figura 20 – Difratoograma referente ao ensaio 7..... | 86 |
| Figura 21 – Difratoograma referente ao ensaio 8..... | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Classificação de zeólitas sintéticas quanto ao teor de sílcio. | 22 |
| Tabela 2 – Aplicações de zeólitas obtidas de cinzas de carvão. | 26 |
| Tabela 3 – Capacidade de troca catiônica teórica de zeólitas. | 29 |
| Tabela 4 – Aplicações de zeólita como fertilizantes na agricultura. | 33 |
| Tabela 5 – Condições experimentais para a zeólita. | 39 |
| Tabela 6 – Caracterização química do solo. | 43 |
| Tabela 7 – Recomendação de doses de K e quantidades aplicadas de KCl e de zeólita potássicas ao solo para os cultivos de trigo. | 44 |
| Tabela 8 – Composição química da cinza de carvão da Mina do Leão resultante da combustão em leito fluidizado e das amostras sintetizadas nas diferentes condições. | 47 |
| Tabela 9 – Perda de SiO_2 e Al_2O_3 para a solução durante a síntese zeolítica hidrotérmica em relação a cinza precursora. | 49 |
| Tabela 10 – Fases cristalinas identificadas nas amostras sintetizadas por difração de raios-X. | 51 |
| Tabela 11 – Valores de área superficial da cinza de carvão e dos produtos dos oito ensaios realizados. | 55 |
| Tabela 12 – Capacidade de troca catiônica das cinzas de carvão e das zeólitas sintetizadas. | 56 |
| Tabela 13 – Resultados da análise química dos solos tratado, KCl e zeólita, e sem tratamento (testemunha) e de potássio consumido pelas plantas após os cultivos de trigo. | 60 |
| Tabela 14 – Teores de macronutrientes absorvidos no tecido vegetal do trigo após o cultivo em vasos. | 61 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 Objetivo Geral | 16 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 16 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 Carvão Mineral | 17 |
| 3.2 Cinzas de Carvão Mineral | 19 |
| 3.3 Zeólita | 20 |
| 3.3.1 Síntese de Zeólitas a partir da Cinza do Carvão | 22 |
| 3.3.2 Caracterização das Zeólitas | 27 |
| 3.3.2.1 Composição Química..... | 27 |
| 3.3.2.2 Composição Mineralógica | 27 |
| 3.3.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) | 28 |
| 3.3.2.4 Morfologia | 29 |
| 3.3.2.5 Avaliação da Área Superficial | 30 |
| 3.4 Aplicações: Uso de Zeólitas na Agricultura | 30 |
| 3.4.1 Potássio..... | 34 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 36 |
| 4.1 Matéria-Prima | 38 |
| 4.2 Síntese de Zeólita | 38 |
| 4.3 Caracterização da Cinza e Zeólitas | 40 |
| 4.3.1 Composição Química | 40 |
| 4.3.2 Composição Mineralógica | 41 |
| 4.3.3 Morfologia..... | 41 |
| 4.3.4 Área Superficial Específica..... | 41 |
| 4.3.5 Capacidade de Troca Catiônica | 41 |
| 4.4 Aplicação de Zeólita em Cultivos de Trigo em Casa de Vegetação | 42 |
| 4.5 Determinação de Matéria Seca da Parte Aérea e das Raízes | 45 |
| 4.6 Análises de Tecido Foliar e Solo | 45 |
| 5 RESULTADOS e DISCUSSÃO | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1 Caracterização Físico-Química | 47 |
| 5.1.1 Composição Química | 47 |
| 5.1.2 Composição Mineralógica | 50 |
| 5.1.3 Morfologia..... | 52 |
| 5.1.4 Área Superficial Específica..... | 55 |
| 5.1.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)..... | 56 |
| 5.2 Aplicação de Zeólita em Cultivos de Trigo em Casa de Vegetação..... | 57 |
| 5.2.1 Determinação de Matéria Seca, Análise do Solo e Tecido Foliar..... | 57 |
| 6 CONCLUSÃO | 64 |
| 7 TRABALHOS FUTUROS..... | 66 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 67 |
| ANEXO A..... | 80 |

1 INTRODUÇÃO

A oferta interna de energia no Brasil em 2015, a partir de fonte não renovável (petróleo e derivados, gás natural, carvão mineral, urânio, entre outros), foi de 175,9 milhões de toneladas. O carvão mineral e seus derivados participaram diretamente desses números com 17,6 milhões de toneladas (EPE, 2016; RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, 2016).

No processo de queima do carvão para produção de energia em usinas termelétricas, ocorre a geração de grande quantidade de cinzas. O alto volume de cinzas gerados a partir da combustão do carvão durante a produção de eletricidade é um dos principais problemas ambientais nesse setor, caracterizando as usinas termelétricas como as maiores produtoras de resíduos sólidos do mundo. Diferentes tipos de cinzas são geradas nesse processo, sendo classificadas em pesadas, que se depositam no fundo da fornalha, ou leves (também chamadas de volantes), que são arrastadas pelos gases de combustão. As cinzas leves são, normalmente, coletadas por meio de filtros, ciclones ou precipitadores eletrostáticos a fim de não atingirem o meio ambiente (AZZOLINI, 2008). Este coproduto sílico-aluminoso de pequena granulometria, quando disposto de maneira inadequada no ambiente, é considerado um poluente ambiental, pois pode afetar negativamente o solo e os ecossistemas aquáticos devido à possível presença de componentes tóxicos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais pesados (BLISSETT *et al.*, 2012; BUKHARI *et al.* 2015).

As cinzas são utilizadas, em grande parte, para a produção de concreto e cimento Portland (AHMARUZZAMAN, 2010). Porém, o consumo do carvão brasileiro gera grande quantidade de cinzas e a indústria de materiais de construção civil não é capaz de absorver tamanha quantia. Desta maneira, grande parte das cinzas, geradas na combustão do carvão em usinas termelétricas é disposta em lagoas de estabilização e aterros, o que acarreta em elevado impacto ambiental (LORGOUILLOUX *et al.*, 2010).

É previsto até 2017 um aumento de mais de 100 % no consumo de carvão para fins termelétricos no Brasil. A geração de cinzas deverá acompanhar este crescimento, enquanto que o seu uso pelas fábricas de cimento e concreto

provavelmente não compensará este crescimento (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, 2016).

Por essas razões, para minimizar o impacto causado pela disposição inadequada de cinzas de carvão no meio ambiente é necessária a ampliação do seu potencial de utilização, ou seja, o desenvolvimento de novos produtos, obtidos a partir desse resíduo, com maior valor agregado e maior interesse econômico. Desta maneira, destaca-se como alternativa promissora a síntese de zeólitas a partir de cinzas geradas durante a combustão do carvão. As zeólitas possuem capacidade de adsorção, troca catiônica e atividade catalítica, o que permite a possibilidade de várias aplicações em diversos setores industriais. Zeólitas são minerais, naturais ou sintéticos, constituídos de alumínio, silício, íons de compensação (metais alcalinos e alcalino-terrosos) e água. As zeólitas possuem estrutura microporosa, que lhes conferem grande poder de adsorção. Essas cavidades são compostas por cátions livres capazes de “entrar e sair” da estrutura, proporcionando capacidade de troca catiônica (LUZ, 1995). Em função deste arranjo característico, as zeólitas possuem potencial de aplicação em diversas áreas.

O estudo destes materiais zeolíticos desperta maior interesse devido à suas propriedades intrínsecas (estabilidade térmica, acidez, entre outras), e também à vasta possibilidade de aplicações como catalisadores para reação de transesterificação de glicerol (ALGOUFI e HAMEED, 2014), adsorvente de mercúrio de corrente gasosa (WDOWIN *et al.*, 2014), descontaminação de drenagem ácida de minas (CARDOSO *et al.*, 2015a), adsorvente e trocador iônico de íons amônio e íons fosfato (JI *et al.*, 2015), remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção (CARDOSO *et al.*, 2015; ZEN, 2016), liberação lenta de potássio para cultivo de plantas (FERRET, 2004), adição em filme polimérico para liberação lenta de antimicrobiano para alimentos e para tratamento de queimadura na pele (RHIM *et al.*, 2006; EGGER *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2011; BESSA *et al.*, 2015; BEREKAA, 2015; YASSUE-CORDEIRO *et al.*, 2015), entre outros.

Dentre as aplicações citadas, destaca-se o uso de zeólitas na agricultura visando o melhoramento de solos e, conseqüentemente, favorecendo a produtividade de cultivos, sendo que na literatura são reportados alguns trabalhos usando girassol, milho, alface, aveia, entre outros (LI, 2003; BERNARDI *et al.*, 2010a; BERNARDI *et al.*, 2010b; LI *et al.*, 2014; BERNARDI *et al.*, 2015). A zeólita,

nestes casos, foi utilizada como fertilizante de lenta liberação de potássio e/ou nitrogênio. A zeólita pode ser de ocorrência natural, enriquecida com os elementos de interesse, ou sintética, que pode ser sintetizada a partir de cinza de carvão via tratamento hidrotérmico.

As zeólitas podem aumentar a eficiência da utilização de nutrientes na agricultura, melhorar o aproveitamento de nitrogênio e reduzir as perdas por meio de lixiviação dos cátions trocáveis (principalmente o potássio). Os minerais da família das zeólitas são importantes condicionantes de nutrientes e ainda apresentam elevada capacidade de retenção de umidade, fator muito positivo para épocas com climas de déficit hídrico, o que favorece o crescimento das plantas (BARBOSA *et al.*, 2014). Li *et al.* (2014) comprovaram, recentemente, a eficiência de preparação de zeólitas, derivadas de cinzas volantes de carvão chinês, como fornecedoras de potássio em terras de cultivo de girassol.

Neste contexto, a fim de minimizar os impactos ambientais referentes à disposição de cinzas no meio ambiente, o presente trabalho visa sintetizar zeólitas a partir de cinza de carvão mineral e obter características atrativas para ser utilizada como fertilizante de liberação de potássio no cultivo de trigo em casa de vegetação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a síntese de zeólitas potássicas obtidas a partir da cinza de carvão proveniente do combustor piloto da Mina do Leão, através do tratamento hidrotérmico utilizando hidróxido de potássio como solução alcalina e aplicar como fertilizante potássico no cultivo de trigo.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos da presente dissertação foram:

- avaliar a influência das variáveis do processo de síntese, como concentração da solução alcalina, tempo e temperatura de reação, no material zeolítico obtido;
- caracterizar físico-quimicamente a cinza utilizada como matéria-prima e os materiais zeolíticos obtidos em cada condição de síntese avaliada;
- definir, a partir dos resultados da caracterização físico-química, a melhor condição de síntese zeolítica;
- avaliar a aplicabilidade da zeólita obtida na melhor condição de síntese, em casa de vegetação, no cultivo de semente de trigo (produção de matéria seca da parte aérea e das raízes).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os principais tópicos que originaram o desenvolvimento da pesquisa, principalmente o processo de síntese e caracterização de zeólitas obtidas a partir de cinza de carvão e aplicação na agricultura, que é o foco deste trabalho.

3.1 Carvão Mineral

O carvão é uma rocha sedimentar, fóssil não renovável, proveniente da decomposição de matéria orgânica e mineral em milhões de anos (MARRECO *et al.*, 2006). Com o passar do tempo, os depósitos rochosos foram sendo soterrados por areias e argilas, que provocaram um aumento na temperatura e pressão sobre a matéria orgânica depositada. Este processo teve como consequência a liberação de oxigênio e hidrogênio, resultando em um processo de carbonificação e, conseqüentemente, na geração de material carbonáceo, carvão.

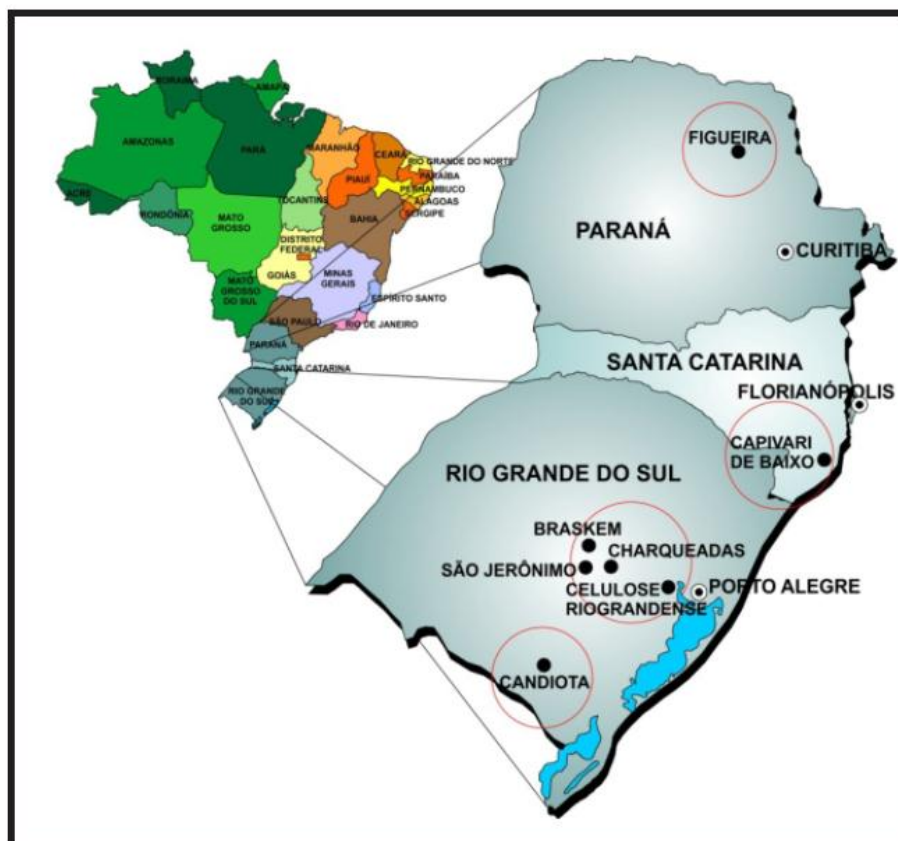
A variação de impurezas e o poder calorífico do carvão se alteram, causando a subdivisão desse minério de acordo com o percentual de carbono presente como: turfa, com 45 % de carbono, detém um baixo teor carbonífero, compõe um dos primeiros estágios do carvão; linhito, constituído de 60 % a 70 % de material carbonífero; hulha (carvão betuminoso), que contém cerca de 75 % a 85 % de carbono e é um dos mais empregados como combustível; por fim, antracito, o qual apresenta um teor superior a 90 % de carbono (ANEEL, 2005).

Segundo Gomes (2002), o carvão mineral é composto por uma parte orgânica, que o torna combustível, constituída de macromoléculas de carbono e hidrogênio e pequenas concentrações de oxigênio, enxofre e nitrogênio, e uma parte inorgânica que constitui a cinza, composta de silicatos e aluminatos. Os teores dos elementos constituintes do carvão dependem do processo de carbonização da rocha sedimentar. Neste procedimento, ocorre um aumento de carbono devido à perda de materiais voláteis como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio.

No Brasil, as principais reservas estão situadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo, conforme apresentado na Figura 1, e

os tipos de carvão que predominam nessas regiões são o linhito, o sub-betuminoso e o betuminoso (ANEEL, 2005).

Figura 1 – Localização das minas de carvão no Brasil.



Fonte: ROHDE e MACHADO, 2016.

O Brasil consome 81,1 % do carvão para a produção de termoeletricidade, 1,3 % é empregado nas indústrias de cimento e metalurgia, 4,9 % é aplicado em fábricas de celulose e os 11,5 % restantes são utilizados nos setores de manufatura de alimentos, secagem de grãos, cerâmicas, insumos químicos e outros setores (DNPM, 2014).

Os principais fatores que contribuem com a aplicação do carvão mineral para geração de energia elétrica são: abundância e vasta distribuição geográfica das reservas, baixo custo de extração, estabilidade e competitividade nos preços e a redução das reservas de petróleo em conjunto aos elevados custos de extração (EPE, 2016).

3.2 Cinzas de Carvão Mineral

Durante a combustão do carvão para produção de energia tem-se a geração de cinzas, as quais são materiais remanescentes compostos por partículas não queimadas e por material não combustível durante a etapa de combustão (ANEEL, 2005).

De acordo com a literatura, os principais minerais encontrados nas cinzas de carvão são quartzo, hematita, calcita, magnetita, mulita, anidrita, entre outros (QUEROL *et al.*, 2002; FERRET, 2004; BAGATINI *et al.*, 2007; IZIDORO, 2013).

A combustão do carvão mineral em termelétricas gera tipos diferentes de cinzas, conhecidas como pesadas e leves. As cinzas pesadas ou de fundo apresentam granulometria grossa, pois ficam retidas no fundo da fornalha ou gaseificadores, sendo que o teor de material carbonáceo não queimado varia de 5 a 10 %. As cinzas leves, também conhecidas como volantes, são partículas de pequena granulometria, menores que 0,15 mm, que são arrastadas junto com os gases de combustão e normalmente ficam retidas em outros sistemas de limpeza de gases como filtros, ciclones e precipitadores eletrostáticos (AZZOLINI, 2008).

Os fatores que influenciam nas propriedades físicas, químicas e mineralógicas das cinzas leves são a composição do combustível precursor, as condições de queima, a eficiência de controladores de emissões de impurezas, entre outros. Entretanto, os resíduos volantes são considerados como minerais de aluminossilicatos ferrosos, compostos pelas seguintes substâncias Al, Si, Fe, Ca, K, e Na (PAGE *et al.*, 1979; MATTIGOD *et al.*, 1990; EL-MOGAZI *et al.*, 1998). As cinzas possuem baixo teor de nitrogênio, devido à volatilização do mesmo durante a combustão. O elemento fósforo é encontrado com concentrações elevadas, mas em função da complexação com Al e Fe ocorre uma redução dessa concentração. O pH do resíduo sólido normalmente é alcalino e se encontra na faixa entre 8,5 e 12,5. Porém, cinzas oriundas de jazidas carboníferas com elevado teor de enxofre podem apresentar pH entre 6 e 6,5 (AZZOLINI, 2008).

As cinzas são utilizadas, em grande parte, na indústria de materiais de construção civil como aditivos em cimentos, fabricação de cerâmicas, tijolos, refratários, entre outros. Porém, o consumo do carvão brasileiro gera grande quantidade de cinzas e esse segmento industrial não é capaz de absorver tamanha

quantidade devido ao custo/benefício, pois para a indústria não compensa o elevado custo do transporte desse resíduo para a fabricação de um produto de baixo valor agregado. Na grande maioria, as cinzas são dispostas em zonas urbanas e/ ou rurais, sem adequado controle ambiental, o que causa contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas.

Em resposta à preocupação crescente com o meio ambiente, o desenvolvimento de novas aplicações para esse resíduo se torna necessário, visando minimizar os impactos negativos desse material quando descartado no solo (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; WEI *et al.* 2013). Nesse sentido, destaca-se a síntese de zeólitas a partir da cinza de carvão como alternativa promissora de aproveitamento deste resíduo.

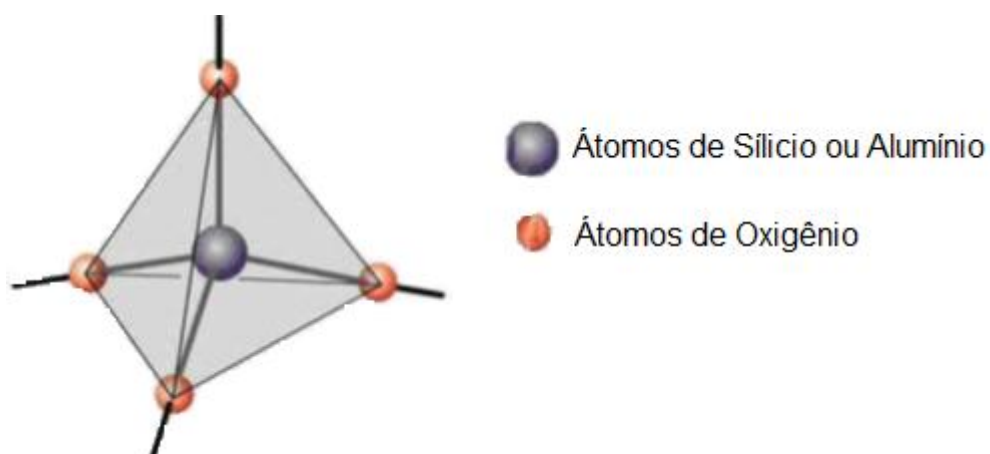
3.3 Zeólita

As zeólitas são constituídas de alumínio e silício hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (geralmente sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e cálcio (Ca), são microporosas, estruturadas em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti$ entre outros) unidos pelo átomo de oxigênio que se encontra no vértice, conforme apresentado na Figura 2 (BRUNO, 2008; BÖER, 2013). A combinação do silício com o oxigênio forma a sílica (SiO_2) que não apresenta carga. Quando o alumínio é incorporado na estrutura da sílica, o mesmo deixa a estrutura carregada negativamente pelo fato de apresentar uma valência $3+$ e com isso se faz necessário cátions de compensação para que a neutralidade da mesma seja mantida. Os cátions de compensação são íons transmutáveis, atribuindo a este material uma capacidade de troca iônica. A composição das zeólitas pode ser descrita através da Equação 1.



na qual, M é o cátion de compensação, n é o número de moléculas de água e $x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

Figura 2 – Estrutura da zeólita.



Fonte: KERR, 1989.

A estrutura da zeólita contém cavidades com diferentes dimensões ocupadas por cátions e moléculas de água, que podem se movimentar acarretando um processo de desidratação reversível e uma troca iônica (FUNGARO e SILVA, 2002).

Como esse material é poroso acontece o processo de transferência de massa entre o meio externo e o meio cristalino, porém, este fenômeno é limitado pelo diâmetro dos poros. Devido a essas propriedades, as zeólitas também são conhecidas como peneira molecular, ou seja, têm competência de reter ou não moléculas por adsorção. Estruturas microporosas como zeólitas detêm alta capacidade de adsorção por sua grande estrutura interna em relação à superfície externa (LUZ, 1995).

As zeólitas são classificadas como naturais ou sintéticas. As naturais se formam através de alguns mecanismos como: depósito salino e marinho, hidrotermal, erupção vulcânica (magmática), rochas (principalmente a basáltica) e diagenética (alteração de um componente sedimentar). Estas são utilizadas no tratamento de água e efluentes, no melhoramento da qualidade do solo, na remoção de íons radioativos, na purificação e separação de gases industriais. Apesar de serem formadas naturalmente, as mesmas apresentam um alto teor de impurezas e/ou não possuem as características apropriadas para algumas aplicações como: suportes para catalisadores, formulação de detergentes, trocadores iônicos, entre outros. Assim, visando suprir as características apropriadas para certas aplicações faz-se necessário novos estudos na área de zeólitas sintéticas além dos já realizados por diversos autores (GOTTARDI, 1989; FERRET, 2004; HORN, 2015).

Zeólitas sintéticas são classificadas em três grupos: compostas por alto teor de silício ($\text{Si/Al} = 10 - 100$), teor intermediário de Si ($\text{Si/Al} = 2,0 - 5,0$) e baixo teor de silício ($\text{Si/Al} = 1,0 - 1,5$) (AUERBACH *et al.*, 2003). A Tabela 1 apresenta algumas zeólitas sintéticas de interesse industrial segundo esta classificação.

Tabela 1 – Classificação de zeólitas sintéticas quanto ao teor de silício.

| Classificação | Razão Si/Al | Zeólitas Sintéticas |
|--------------------------|-------------|---------------------------|
| Alto teor de Si | 10 – 100 | ZSM-5 |
| Teor intermediário de Si | ~2,0 - 5,0 | Y, NaP1, Mer, Chabazita-K |
| Baixo teor de Si | 1,0 - 1,5 | 4A, X |

Fonte: AUERBACH *et al.*, 2003.

Os métodos para a produção de zeólitas sintéticas são dois: por via seca (gel) ou via úmida (hidrotérmico). O primeiro método necessita de soluções supersaturadas de alumínio e silício (FERRET, 2004). O segundo processo é amplamente aplicado industrialmente, o qual utiliza como fonte de silício e alumina, aluminossilicatos amorfos, que podem ser encontrados em cinzas de carvão, casca de arroz, caulim, entre outros (HENMI, 1987; QUEROL *et al.*, 1997).

A aplicação dessa estrutura porosa acontece principalmente nas áreas de catálise, pois apresenta uma composição e estrutura uniforme, química fina, química inorgânica, hidrocraqueamento, polimerização, síntese orgânica, entre outros.

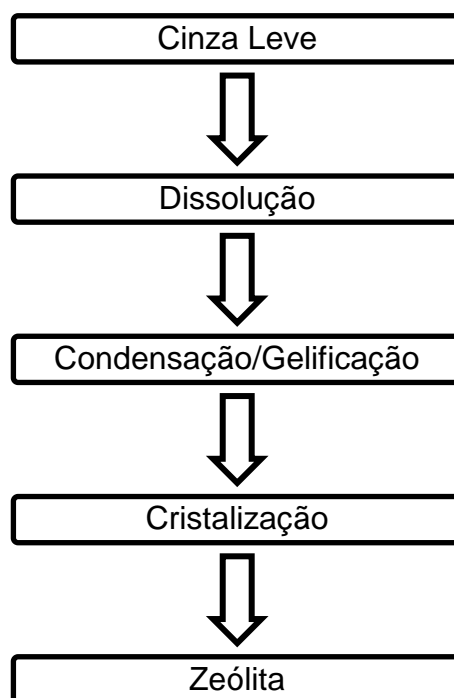
3.3.1 Síntese de Zeólitas a partir da Cinza do Carvão

No processo de combustão do carvão mineral, ocorre parcialmente à fundição dos minerais presentes produzindo as cinzas volantes, que apresentam a fase vítrea de aluminossilicato na superfície e os cristais como quartzo e mulita no núcleo (INADA *et al.*, 2005; JHA *et al.*, 2008). As metodologias estudadas sobre o referente assunto estão baseadas na dissolução da cinza leve com soluções alcalinas, principalmente de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), em diferentes condições de concentração da solução, temperatura, pressão e tempo de reação. Após esta etapa, ocorre a subsequente precipitação do material zeolítico

(QUEROL *et al.*, 1997; MURAYAMA *et al.*, 2002; FERRET, 2004; BRAGA e MORGON, 2007; MAGDALENA, 2010a; WDOWNIN *et al.*, 2014; LACERDA, 2015).

Segundo Murayama *et al.* (2002), a formação de zeólitas a partir da cinza do carvão utilizando o tratamento hidrotérmico alcalino ocorre de acordo com as operações mostradas na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma da obtenção da zeólita sintética.



Fonte: Adaptado de Murayama *et al.*, (2002).

Primeiramente, a dissolução da cinza é realizada em uma faixa de temperatura entre 20 e 120 °C. O Si e o Al são dissolvidos no processo, os quais se encontram presentes principalmente no quartzo e na mulita. A velocidade de dissolução é uma variável dependente da concentração de íons OH^- , que é responsável por dissolver os reagentes e por mantê-los em solução, proporcionando a saturação. A segunda etapa consiste na reação entre íons de alumínio e silício com a formação do hidrogel (aluminossilicato). Esta fase do processo é conhecida como condensação/geleificação. Por último acontece à cristalização, onde o hidrogel se transforma em um cristal de zeólita (a velocidade de reação é dependente da concentração da base). Normalmente a cristalização de zeólitas gera em torno de 40 a 60% de produto final (JANSEN, 2001).

Os parâmetros que influenciam diretamente a síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão mineral são: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas; uso de promotores (FUNGARO e BRUNO, 2009). As variadas combinações podem resultar na formação de diferentes materiais zeolíticos (QUEROL *et al.*, 2002; FERRET, 2004; BRAGA e MORGON, 2007). Os principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas estão detalhados a seguir (QUEROL *et al.*, 2002; FERRET, 2004; CAMA *et al.*, 2005; PETKOWICZ, 2009; MIGNONI, 2012; BEHIN *et al.*, 2014; LACERDA, 2015; ZEN, 2016):

- tipo e composição das cinzas: os teores de Si e Al das cinzas têm influência no tipo de zeólita que será formada, uma vez que cada material zeolítico tem uma determinada razão Si/Al que o caracteriza. A forma como esses elementos estão presentes nas cinzas de carvão também terão influência direta nos tipos de materiais que serão formados, uma vez que quando o silício e alumínio estão presentes de forma amorfa serão mais facilmente dissolvidos na solução, ficando disponíveis para a reação de síntese. Quanto maior a razão Si/Al, maior será a resistência a ácidos e sua estabilidade térmica. No entanto, uma menor razão Si/Al faz aumentar o teor de cátions o que pode favorecer os processos de adsorção e troca catiônica e a produção de um adsorvente hidrofílico;

- tipo e concentração do meio reacional: o aumento do pH do meio reacional tem influência direta na taxa de cristalização da reação, pois sendo o íon (OH^-) um poderoso agente mineralizador, ele promove a dissolução dos reagentes e propicia a supersaturação da solução necessária para a formação de zeólitas. O tipo de hidróxido usado, normalmente NaOH e KOH, terá influência nas condições de tempo e temperatura de síntese e também no tipo de zeólita formada;

- alcalinidade do sistema: a elevação da alcalinidade do sistema é diretamente proporcional à velocidade de cristalização através do aumento da velocidade de nucleação. Desta maneira, ocorre um aumento na concentração de silicatos reativos, aluminatos e de alguns aluminossilicatos na fase líquida do sistema de cristalização;

- pressão e temperatura de reação: os estudos de zeolitização são realizados em duas diferentes condições, sendo elas em sistema abertos (atmosférico), com temperaturas entre a ambiente e 100 °C, e sistemas fechados, (pressurizados) em

temperaturas de 100 a 300 °C. Com o aumento da temperatura de reação, é esperado que ocorra formação de um número maior de estruturas zeolíticas em um menor tempo de reação;

- tempo de reação: os tempos de reação usados para zeolitização variam de horas até semanas, dependendo dos produtos zeolíticos desejados;

- promotores e direcionadores: na síntese de zeólitas puras (obtidas com géis de silicatos e aluminatos), quando se quer direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita se pode utilizar no sistema de síntese uma pequena quantidade de semente (cristais da zeólita de interesse), para favorecer a cristalização de um determinado tipo de zeólitas. Para síntese de zeólitas puras, é também usual o uso de direcionadores, que são substâncias orgânicas (álcoois, aminas, cetonas, etc) ou sais minerais, que favorecem a formação de determinados tipos de estruturas zeolíticas.

Muitos estudos de síntese de zeólitas, a partir de cinzas geradas durante a combustão do carvão, para uma variedade de aplicações em diversas áreas são reportados na literatura, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Aplicações de zeólitas obtidas de cinzas de carvão.

| Tipo de Zeólita | Aplicações | Referência |
|-----------------|---|---------------------------------|
| NaP1 | Adsorção de corante | Zen (2016) |
| NaP1 | Adsorção de azul de metileno | Lin <i>et al.</i> (2016) |
| Na-P | Estudo do efeito do tempo de ultra-sonicação a cristalinidade | Aldahri <i>et al.</i> (2016) |
| NaP | Desenvolvimento de processo de descarga de líquido | Behin <i>et al.</i> (2016) |
| Y | Redução catalítica seletiva sobre Cu e Fe | Izquierdo <i>et al.</i> (2016) |
| NaP1 | Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais | Wasem (2015) |
| 4A e NaP1 | Formulação de detergente e tratamento de águas residuais suínas | Cardoso <i>et al.</i> (2015b) |
| Na-P1 | Remoção dos contaminantes da drenagem ácida de minas | Cardoso <i>et al.</i> (2015a) |
| | Remoção de mercúrio | Wang <i>et al.</i> (2015) |
| Na-P e Na-X | Absorção de Ni | Chen <i>et al.</i> (2016) |
| X, A e P | Imobilização de amônio e fosfato em solução aquosa | Ji <i>et al.</i> (2015) |
| Chabazita | Catalisadores para a conversão de glicerol | Algoufi e Hameed (2014) |
| NaP1 e X | Investigação e uso direto de diferentes tipos de águas de mina | Musyoka <i>et al.</i> (2013) |
| | Remoção de azo corantes reativos de solução aquosa | Magdalena <i>et al.</i> (2010b) |
| | Remoção de fosfatos em eletrólitos marinhos | Guan <i>et al.</i> (2009) |
| Na-X | Estudo de propriedades texturais | Derkowski <i>et al.</i> (2006) |
| P1 | Estabilização do solo contaminado com zinco | Fungaro <i>et al.</i> (2004) |

3.3.2 Caracterização das Zeólitas

A caracterização de zeólitas é uma etapa de extrema importância para se estabelecer condições de síntese para o direcionamento da aplicação do produto sintetizado. Com a caracterização das zeólitas é possível identificar as suas propriedades como: composição química, cristalinidade, área superficial, capacidade de troca iônica, morfologia entre outras, a partir das técnicas descritas a seguir.

3.3.2.1 Composição Química

A composição química da cinza e dos materiais zeolíticos obtidos podem ser determinados pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX), a qual é utilizada para identificar a composição de quase todos os elementos químicos de materiais sólidos, líquidos e gasosos. Com esta técnica é possível determinar a relação de Si/Al nas amostras de zeólitas, informação imprescindível para o estudo de síntese de zeólitas (WASEM, 2015).

Nessa técnica a amostra é irradiada por um feixe de raio-X, sendo que os elétrons que se encontram na camada mais interna do átomo (K, L e M) são liberados, acarretando um vácuo. Esse processo de transição eletrônica emite raios-X fluorescentes característicos, os quais produzem um espectro que é detectado e analisado a fim de identificar e quantificar os elementos que constituem as amostras (BELMONTE, 2005; BAGATINI *et al.*, 2007).

3.3.2.2 Composição Mineralógica

A técnica instrumental de difração de raios-X (DRX) permite o estudo morfológico de materiais, determinando sua composição mineralógica, o arranjo dos átomos e a fração cristalina (BROACH, 2005). A DRX é uma ferramenta de extrema importância para a determinação e identificação dos compostos presentes nas cinzas de carvão e nos materiais zeolíticos. A difração de raios-X fundamenta-se no uso de radiações controladas em um equipamento capaz de obter respostas sobre as propriedades de um material (FORMOSO *et al.*, 1985).

Materiais cristalinos espalham feixes de raios-X, sendo que as difrações desses raios são direcionadas através dos planos dos átomos ou íons dentro do cristal. O comprimento de onda do raio-X e as distâncias entre os planos adjacentes são dois parâmetros que interferem no ângulo de difração, conforme pode ser visto na Equação 2 (VAN VLACK, 2000).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

onde, n representa a ordem da difração, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

3.3.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A troca iônica é o processo que permite observar o movimento entre os cátions, presente nas zeólitas, em presença de outros eletrólitos. Esses cátions de compensação estão fracamente ligados à estrutura da zeólita, portanto são fáceis de serem trocados. Com essas informações, é possível obter a capacidade máxima de captura do íon ou a seletividade de captura de uma mistura de íons por unidade de massa do material (zeólitas) (PAPROCKI, 2009).

A capacidade de troca catiônica representada pela Equação 3.

$$AZ + B = BZ + A \quad (3)$$

onde A representa os cátions da fase zeolítica, Z que são trocados pelos cátions B da solução, que devem estar em excesso quando começa a troca. Quando o ponto de equilíbrio ocorre, significa que todos os íons A , originalmente presentes na zeólita Z , foram substituídos pelos íons B da fase aquosa.

Há duas particularidades importantes para reações de troca iônica: a troca equivalente entre íons (equivalência de cargas elétricas) e uma predileção de cada material por íons distintos (OLIVEIRA, 2006). Para zeólitas de cinza de carvão, a troca de átomos de Si por átomos de Al durante o processo de síntese zeolítica pelo método hidrotérmico alcalino, resulta na formação de um produto com estrutura

aniônica que é compensada por íons do agente de ativação (Na^+ para NaOH ou K^+ para KOH) utilizado na síntese. Os íons neutralizam as cargas negativas da estrutura do material zeolítico formado e podem ser trocados por outros íons metálicos em solução aquosa (IZIDORO, 2013). Essa propriedade físico-química pode sofrer influência de diferentes variáveis, dentre elas: tamanho e carga do cátion, natureza, concentração e ânion associado ao cátion em solução, pH e temperatura da solução e estrutura cristalina de zeólita (MELO, 2009). A Tabela 3 apresenta valores de capacidade de troca catiônica teóricos de algumas fórmulas químicas de estruturas zeolíticas.

Tabela 3 – Capacidade de troca catiônica teórica de zeólitas.

| Zeólita | Fórmula Química | CTC _{teórica} (meq.g ⁻¹) |
|----------------|---|---|
| Chabazita-K | $\text{K}_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}].12\text{H}_2\text{O}$ | 5,00 |
| NaP1 | $\text{Na}_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{22}).12\text{H}_2\text{O}]$ | 4,70 |
| Merlinoíta | $\text{K}_5[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}].22\text{H}_2\text{O}$ | 3,75 |
| Philipsita | $(\text{Na}_6\text{K}_6)(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}).20\text{H}_2\text{O}$ | 3,87 |
| Modernita | $(\text{Na}_8)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}).24\text{H}_2\text{O}$ | 2,29 |
| Clinoptilolita | $(\text{NaK}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{96}).24\text{H}_2\text{O}$ | 2,16 |

Fonte: PAPROCKI, 2009; RIBEIRO e RODRIGUES, 2010.

3.3.2.4 Morfologia

A morfologia da cinza e do material zeolítico sintetizado podem ser identificadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens que são formadas pela microscopia eletrônica de varredura são de fácil interpretação, pois apresentam aparência tridimensional e ampliação de até 900.000 vezes. Nesta técnica, um feixe de elétrons é irradiado na área a ser analisada que interage com a superfície da amostra, resultando na emissão de uma série de radiações (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). As radiações emitidas geram um sinal capaz de produzir imagens de alta resolução da topografia da superfície e da variação da composição química. Elementos químicos de maior número atômico originam mais elétrons retroespalhados que elementos de menor número atômico (CASUCCIO e JANOCKO, 1983).

3.3.2.5 Avaliação da Área Superficial

A área superficial específica de materiais porosos pode ser determinada pela técnica de BET, que utiliza o modelo de isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Esta é, portanto, empregada em diversas áreas, tais como: cosméticos, aeroespacial, agricultura, indústria química e de alimentos, entre outros. O método se baseia na técnica volumétrica de adsorção física (fisissorção) de um gás inerte, geralmente, nitrogênio gasoso (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2010).

O procedimento usual é feito pela adsorção manométrica do gás, isto é, observa-se a diferença de pressão do gás inicial (p_0) e a pressão (p) durante a fisissorção. O cálculo da área superficial específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de gás necessária para recobrir com uma monocamada a superfície do adsorvente. São realizadas várias medidas, nas quais certo volume conhecido de gás é introduzido no sistema, espera-se o equilíbrio ser atingido e faz-se a determinação da pressão. Dessa forma, é possível gerar um tipo de isoterma de adsorção do nitrogênio no material poroso analisado. Em seguida, a área superficial específica é calculada com base nos dados de capacidade de monocamada e área ocupada por cada molécula de nitrogênio (SING, 2001).

3.4 Aplicações: Uso de Zeólitas na Agricultura

Estudos de síntese de zeólitas vêm sendo reportados na literatura há algum tempo, bem como sua variedade de aplicações. A aplicação da zeólita natural, clinoptilolita na agricultura é estudada desde 1980. Na última década, zeólitas potássicas obtidas da cinza de carvão vem ganhando destaque para o melhoramento de solos (LUZ, 1995; FERRET, 2004; LI *et al.*, 2014; TORQUETI, 2015). As zeólitas apresentam três fatores que lhe conferem interesse agrônomo como capacidade de troca de cátions, capacidade de retenção de água e captura de íons. Como existem vários tipos de zeólitas ocorrem variações nas suas propriedades físicas e químicas e, conseqüentemente, nas possibilidades de aplicações (BERNARDI *et al.* 2008).

Assim, as zeólitas podem ser aplicadas na agricultura como condicionador de solos agrícolas, descontaminação de metais pesados (cobre (Cu), cromo (Cr),

chumbo (Pb), zinco (Zn), etc.) e de isótopos radioativos (Sr90, Cs137), formulação de herbicidas, inseticidas e fungicidas, preservação de frutas, grãos e sementes, produção de adubos organominerais, produção de fertilizantes de liberação lenta, substrato artificial para cultivo de plantas e suplemento na alimentação animal (POLAT *et al.*, 2004; REHÁKOVÁ *et al.*, 2004; BERNARDI *et al.*, 2008; ANDRADE *et al.*, 2011; WERNECK *et al.*, 2012; RECH, 2012; WU *et al.*, 2013; GIACOMINI, 2014). Dentre estas aplicações, destaca-se a utilização isolada de zeólitas ou em conjunto com fertilizantes como condicionantes de solos agrícolas.

Os fertilizantes fazem parte dos principais insumos agrícolas e são fundamentais para repor ao solo elementos subtraídos em cada colheita, o que resulta em uma melhor produtividade do cultivo das plantas. No entanto, os nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, os macronutrientes, nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), e os micronutrientes presentes nos fertilizantes são facilmente lixiviados do solo para os corpos hídricos, causando assim uma série de danos ambientais, como a contaminação do lençol freático.

Em vista disso, as zeólitas têm grande potencial de uso na agricultura, seja em condições de campo ou na formulação de substratos agrícolas (HARLAND; LANE; PRICE, 1999), pois este mineral pode aumentar no solo não somente a retenção de água disponível para as plantas como também a de nutrientes, tais como o potássio e o nitrogênio, o que estimularia o crescimento das plantas (LUZ, 1995; LEGGO, 2000; BERNARDI *et al.*, 2007; BERNARDI *et al.*, 2008b). Outras formas possíveis de utilização seria nos cultivos zeopônicos, salientando ainda seu potencial de atuar na redução de odores liberados em ambientes agrícolas (BERNARDI *et al.*, 2007; BERNARDI *et al.*, 2008a).

Desta maneira, as zeólitas podem ser aplicadas para liberação de nutrientes condicionados à estrutura zeolítica durante sua sintetização ou em conjunto com fertilizantes para a retenção de nutrientes presentes nestes, pois os minerais da família das zeólitas são importantes condicionantes de nutrientes e ainda apresentam elevada capacidade de retenção de umidade, fator muito positivo para épocas com climas de déficit hídrico, o que favorece o crescimento das plantas (BARBOSA *et al.*, 2014).

As zeólitas apresentam elevada capacidade de adsorção/troca iônica (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Assim, a aplicação destas em conjunto com

fertilizantes, no plantio de vegetais, aumenta a retenção de nutrientes do fertilizante na zona radicular da planta, que resulta no aumento do tempo de residência destes elementos no solo, e proporciona às plantas o consumo lento de nutrientes e absorção destes de acordo com seu metabolismo, ao longo do cultivo.

Os íons NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ são incompatíveis entre si segundo a geoquímica, e isso significa que eles apresentam uma maior mobilidade, ou seja, entram e saem com facilidade das estruturas porosas, sendo facilmente lixiviados. Logo, seus elétrons acabam sendo perdidos por se situarem longe do núcleo atômico. Os elementos alcalinos e alcalinos terrosos apresentam propriedades de alta reatividade, formam ligações iônicas (geralmente fracas) e são solúveis justamente pela disposição de suas eletrosferas (KLEIN e DUTROW, 2012).

Além disso, utilizar zeólitas como fertilizantes/condicionadores de solos apresentam vantagens ecológicas uma vez que a liberação dos nutrientes é lenta e as mesmas apresentam pouco ou quase nada de toxicidade para o solo e agrega valor comercial a um resíduo (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004). A Tabela 4 resume alguns trabalhos reportados pela literatura que utilizam zeólitas naturais e sintéticas visando o uso na agricultura.

Tabela 4 – Aplicações de zeólita como fertilizantes na agricultura.

| Autor | Zeólita | Aplicação |
|--------------------------------|---|--|
| Bansiwal <i>et al.</i> (2006) | Zeólita comercial A com superfície modificada por hexadeciltrimetilamônia e enriquecida com KH_2PO_4 . | Liberação lenta de P no solo. |
| Li <i>et al.</i> (2014) | Merlinoíta sintetizada a partir de cinza de carvão chinês pelo método convencional com KOH. | Liberação lenta de K para produção de girassol. |
| Park <i>et al.</i> (2005) | Zeólita NaP1 sintetizada por irradiação de microondas a partir de Si e Al. NH_4NO_3 foi incluído na estrutura zeolítica através de forno eletrônico. | Liberação lenta de N em solução simulando o solo. |
| Li (2003) | Zeólita natural clinoptilolita com superfície modificada por hexadeciltrimetilamônia e enriquecida com KNO_3 . | Fertilizante de lenta liberação de N para produção de milho. |
| Bernardi <i>et al.</i> (2015) | Zeólita natural do tipo estilbita-Ca enriquecida com KNO_3 . | Fertilizante composto de N e K para crescimento de alface visando à redução de $\text{NO}_3\text{-N}$ na matéria seca. |
| Sepaskhah <i>et al.</i> (2010) | Zeólita natural clinoptilolita | Liberação lenta de N e retenção H_2O no solo visando a produção de arroz em regiões semiáridas. |
| Bernardi <i>et al.</i> (2010a) | Zeólita natural do tipo estilbita em conjunto com uréia. | Retenção de N no solo visando à produção de aveia. |
| Bernardi <i>et al.</i> (2010b) | Zeólita natural do tipo estilbita enriquecida com H_3PO_4 , KNO_3 e K_2HPO_4 . | Liberação lenta de N, P, K em culturas sucessivas de alface, tomate, arroz e capim-andropogon. |
| Bhardwaj <i>et al.</i> (2012) | Zeólitas clinoptilolita e montmorilonita sintetizadas hidrotermicamente e com superfície modificada por brometo de hexadeciltrimetilamônia e dioctadecildimetilamônia enriquecidas com NH_4NO_3 . | Liberação lenta de N em solução simulando o solo. |
| Ferret (2004) | Zeólita sintetizada hidrotermicamente com KOH | Liberação lenta de K visando à produção de aveia. |
| Wu <i>et al.</i> (2013) | Zeólita natural e vermiculita | Retenção de K por vermiculita e zeólita na retenção de desse nutriente. |

3.4.1 Potássio

O potássio está entre os dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, devido sua reatividade e afinidade com outros elementos não ocorre em sua forma elementar (SKINNER, 1996). Este elemento pode ser encontrado de forma natural, em rochas de feldspato potássico, muscovita e leucita, que contêm de 10 a 20% de K_2O . Entretanto, existem minerais que apresentam maiores teores de potássio em sua constituição como a silvita (KCl) e a carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) que são mais utilizados por apresentarem uma maior concentração de K^+ . Uma característica desse cátion é a alta mobilidade, logo, pode ser facilmente lixiviado e dependendo do tipo de solo a perda pode aumentar como ocorre em solos arenosos (MALAVOLTA, 1985; ALFARO *et al.*, 2004)

O íon K^+ apresenta uma grande importância para a agricultura, por ser um dos três nutrientes essenciais para o crescimento das plantas junto com os elementos fósforo e nitrogênio (NASCIMENTO e LOUREIRO 2004). Mais de 95% da produção mundial de potássio é para a produção de fertilizantes, sendo que os outros 5% são destinados à produção de detergentes, sabões, vidros especiais entre outros. Há dois sais que geralmente são os mais utilizados como fonte de potássio, o cloreto de potássio (contendo 60 a 62 % de K_2O) e o sulfato de potássio (contendo 50 a 52% de K_2O) (NASCIMENTO e MIRANDA, 2015).

Segundo Boyer (1991), os fertilizantes que fornecem potássio são geralmente lixiviados, mas esse quadro pode ser revertido se esse macronutriente for fixado através de sítios de troca disponíveis no solo. Para a otimização dos modos de aplicação e minimização das perdas, se torna indispensável o conhecimento de formas de retenção desse nutriente (KIEHL, 1981). Esse cátion pode ser encontrado de quatro formas, ou seja, em solução, na fase trocável, na fase fixa e em estrutura minerais (JALALI, 2006). No solo são encontradas pequenas frações na fase solúvel quando comparada com as outras fases. Depois da forma solúvel, a fase trocável é a que se torna mais acessível para as plantas, pois se encontra em argilas e também pode ser retida pelas cargas negativas da matéria orgânica. O K^+ que se encontra nos minerais, como feldspato e carnalita são liberados lentamente, quando sofrem o intemperismo químico (SHARPLEY, 1989; WERLE *et al.*, 2008).

A fração coloidal (argila) influencia as propriedades do solo por apresentar grande área superficial específica e densidade de carga elevada, conferindo a essa fração alta reatividade química. A matéria orgânica do solo é produzida a partir da decomposição dos resíduos vegetais e animais, sendo formada por compostos de carbono em vários graus de associação com as outras fases do solo. Além de ser fonte de nutriente, a matéria orgânica também apresenta cargas de superfície que contribui para o aumento da CTC do solo e, devido à sua alta reatividade, regula a disponibilidade de vários micronutrientes, bem como a atividade de elementos fitotóxicos como Al^{3+} e Mn^{2+} e elementos-traço em solos ácidos.

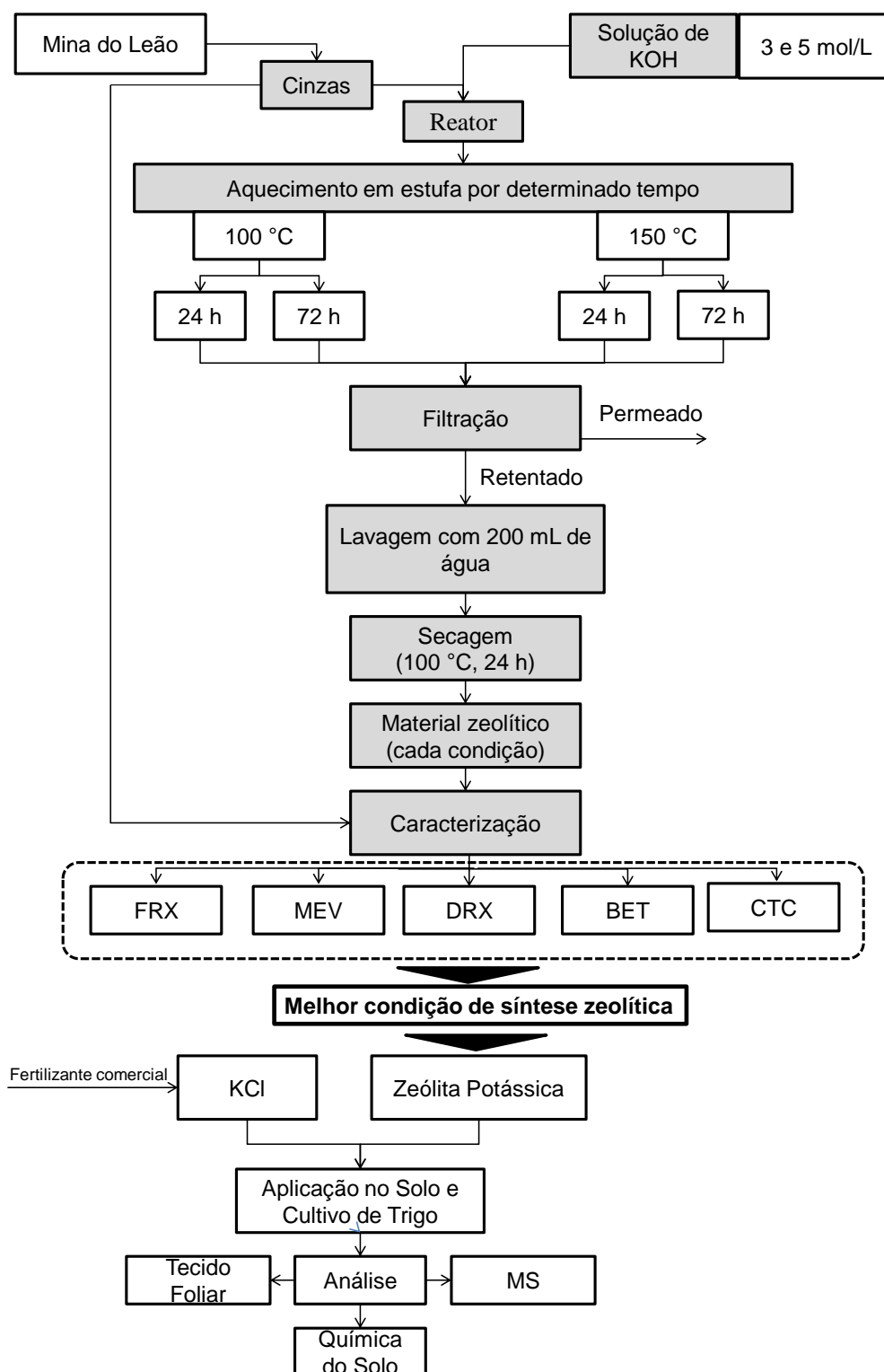
As propriedades de troca de cátions no solo são conferidas pelo excesso de cargas negativas nos colóides. A capacidade de troca catiônica (CTC) permite reter cátions no solo e liberar lentamente para a solução do solo para que as plantas possam absorver os nutrientes. Há duas propriedades que determinam a energia de atração entre a solução do solo e os colóides para que ocorra a troca de cátions, ou seja, a carga elétrica, responsável pela retenção dos nutrientes essenciais no solo, pois quanto maior a valência, maior será a energia de ligação ao colóide, e a do raio hidratado, relacionada à hidratação do íon, pois quanto mais hidratado, menor será a força de adsorção. Logo, existe uma preferência, definida como série liotrópica, de retenção de cátions no solo: cálcio (Ca^{2+}) > magnésio (Mg^{2+}) > potássio (K^+) > amônio (NH_4^+) > sódio (Na^+). Como consequência, a baixa energia de retenção do K^+ aos colóides do solo resulta numa maior lixiviação (KAMINSKI; VOLKWEISS; BECKER, 1989; RAIJ, 1991; MEURER, 2000).

Nesse sentido, destaca-se o estudo de zeólitas potássicas advindas de cinzas de carvão como um fertilizante para uso em cultivo de plantas e/ou condicionadores de solo. As zeólitas quando comparadas aos fertilizantes comerciais para aplicação no cultivo de plantas apresentam vantagens como: uma estrutura estável, liberação mais lenta de nutrientes para as plantas, diminuição das perdas por lixiviação, alta capacidade de retenção de água, entre outros (LUZ, 1995; TORQUETI, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados bem como as metodologias aplicadas para o desenvolvimento do presente estudo. O trabalho foi dividido em duas etapas, sendo que na primeira foi realizada a síntese de zeólita potássica a partir de cinza de carvão utilizando o tratamento hidrotérmico em meio alcalino. Este estudo foi realizado no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A segunda etapa consistiu na aplicação da zeólita potássica sintetizada de cinza de carvão no cultivo de trigo em vasos em casa de vegetação na Embrapa Pecuária Sul localizada no município de Bagé/RS. A Figura 4 apresenta um fluxograma com as etapas envolvidas no processo de síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão e na aplicação do material sintetizado em casa de vegetação.

Figura 4 – Fluxograma do processo de síntese e aplicação de zeólitas no cultivo de trigo.



4.1 Matéria-Prima

Para a síntese de zeólitas foram utilizadas amostras de cinzas leves de carvão provenientes de combustor piloto de leito fluidizado operando com carvão da Mina do Leão, localizada no Rio Grande do Sul. As cinzas do carvão, conforme Figura 5, foram obtidas em um único lote de 4 kg e acondicionadas em sacos plásticos, sem pré-tratamento.

Figura 5 – Cinza proveniente do combustor piloto de leito fluidizado da Mina do Leão.



4.2 Síntese de Zeólita

Para a síntese zeolítica foi adotada a metodologia convencional, através do tratamento hidrotérmico em meio alcalino, com base nos trabalhos desenvolvidos por Querol *et al.* (1995) e Ferret (2004). A razão solução/cinza foi mantida constante em 6 mL g^{-1} , de acordo com as conversões de cinza em zeólita obtidas pelos autores acima citados. Primeiramente, misturou-se uma determinada massa de hidróxido de potássio (marca Dinâmica, 85 %) em 100 mL de água destilada, a fim de se obter uma solução alcalina com determinada concentração e, após completa dissolução, adicionou-se a cinza. A mistura foi inserida em reatores cilíndricos com carcaça de aço-inox e recipiente interno de teflon com volume de 150 mL (Figura 6). Em seguida, os reatores foram colocados em estufa da marca DeLeo (modelo A4SED), de modo a alcançar a temperatura requerida para que ocorresse a reação de síntese durante determinado tempo. Nesta etapa, três variáveis foram

consideradas: concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação. Por fim, a mistura foi filtrada e lavada com 200 mL de água destilada. O material sintetizado foi seco em uma estufa a 100 °C por 24 h.

Figura 6 – Reator de aço inox e copo de teflon utilizado nos experimentos.



As condições experimentais e as variáveis, concentração molar da base (C_{KOH}), temperatura (T) e tempo (t) de reação, utilizadas para a síntese das zeólitas deste estudo estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições experimentais para a zeólita.

| Ensaio | C_{KOH} (mol.L ⁻¹) | T (°C) | t (h) |
|--------|---|--------|-------|
| 1 | 3 | 100 | 24 |
| 2 | | 150 | |
| 3 | | 100 | 72 |
| 4 | | 150 | |
| 5 | 5 | 100 | 24 |
| 6 | | 150 | |
| 7 | | 100 | 72 |
| 8 | | 150 | |

4.3 Caracterização da Cinza e Zeólitas

As amostras de cinza e de zeólitas obtidas a partir das diferentes condições de síntese estudadas foram submetidas a análises de caracterização física, química e mineralógica, as quais serão descritas a seguir.

4.3.1 Composição Química

A composição química das cinzas e das zeólitas foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), segundo o método ASTM D 4326 2003, sob pastilha fundida com tetraborato de lítio e utilizando padrões de cinza volantes de carvão SRM 2689, 2690 e 2691 NIST 1994 para padronização do equipamento WD-FRX modelo RIX 3100 marca Rigaku Dengui. As análises de composição química foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, Porto Alegre (RS).

Com os resultados de composição química da cinza e das amostras sintetizadas foi possível quantificar as perdas de óxido de silício e de alumínio para a solução residual após o tratamento hidrotérmico alcalino. As perdas de óxido de silício e alumínio ocorrem na etapa de filtração, onde há a separação entre o retentado, composto pelo material sólido sintetizado, e o permeado, solução residual de KOH composta por todo material dissolvido durante a síntese. As perdas dos compostos precursores de zeólitas para a solução residual foram avaliadas a partir de uma determinada massa de cinza através da Equação 4,

$$\text{Perda de Composto} = \left(\frac{m_{\text{cinza}} * X - m_{\text{zeólita}} * X'}{m_{\text{cinza}} * X} \right) * 100\% \quad (4)$$

onde m_{cinza} (g) é a massa da cinza de carvão utilizada para o tratamento hidrotérmico alcalino, X (%) é o teor de SiO_2 ou Al_3O_2 determinados pela técnica de FRX na cinza, $m_{\text{zeólita}}$ (g) é a massa de zeólita formada depois do tratamento hidrotérmico e X' (%) é o teor dos componentes SiO_2 ou Al_3O_2 obtidos pela técnica de FRX nos produtos.

4.3.2 Composição Mineralógica

As fases cristalinas presentes nas amostras e os tipos de zeólitas formadas em cada condição experimental estudada foram identificadas através da técnica de difração de raios-X (DRX). Esta análise foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, Porto Alegre (RS) e, utilizou-se o equipamento da marca Rigaku Dengui, modelo D-Max 2000, com radiação Cu K α gerada a 30 kV e 15 mA. Com o auxílio do software Jade Plus 9 e do banco de dados de padrões de difração JCPDS 2010 foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de zeólitas.

4.3.3 Morfologia

A morfologia das amostras pode ser identificada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento da marca Carl Zeiss, modelo EVO50. As amostras foram dispostas em suportes de alumínio, com fita adesiva de carbono, sendo feita a metalização com uma película de ouro. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.3.4 Área Superficial Específica

A área superficial das amostras foi determinada através da adsorção de N₂ líquido como descrito na técnica de BET, foi utilizado o equipamento Micromeritics, modelo Tristar II 3020 Kr situado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo por 12 horas para remoção da umidade.

4.3.5 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca de íons das zeólitas obtidas a partir de cinza de carvão foi determinada a partir do método da simples troca, em que os íons K⁺ das

estruturas das zeólitas foram trocados pelos íons NH_4^+ de soluções puras de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). O método consistiu em utilizar 0,5 g de zeólitas em 50 mL de uma solução de acetato de amônio 0,1 M por 24 h sob agitação (agitador marca Marconi modelo MA160), sendo em seguida filtrada. A concentração de íons NH_4^+ antes e após o contato com o material zeolítico foi determinada por cromatografia iônica através da metodologia registrada ASTM D7503 – 10. Este procedimento foi realizado na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, Porto Alegre (RS).

A capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas por unidade de massa de cinza processada, foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$\text{CTC} = \frac{(C_0 - C_f) * V_{\text{solução}}}{m_{\text{sólido}} * \text{MM}} \quad (5)$$

onde C_0 é a concentração inicial de íons NH_4^+ (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de íons NH_4^+ (mg L^{-1}), $V_{\text{solução}}$ é o volume da solução (L), $m_{\text{sólido}}$ é a massa de material sólido (g) e o MM é a massa molar do NH_4^+ (g mol^{-1}).

4.4 Aplicação de Zeólita em Cultivos de Trigo em Casa de Vegetação

A zeólita obtida na melhor condição de síntese, determinada a partir do tipo de zeólita formada (DRX) e pela análise de capacidade de troca catiônica (CTC), foi aplicada como fertilizante de liberação de potássio no cultivo de trigo. Para efeito comparativo realizaram-se cultivos de trigo com o fertilizante comercial, cloreto de potássio (KCl), que contém em torno de 60 % de K_2O , para que fosse possível fazer uma relação entre os mesmos.

Os cultivos em casa de vegetação foram realizados com o plantio de sementes de trigo (*Triticum aestivum* L.) em apenas um tipo de solo. O solo utilizado nos experimentos foi coletado no município de Bagé/RS. É um Luvissole Háplico Órtico típico, pouco profundo, imperfeitamente drenado e com horizonte B textural que apresenta boa fertilidade natural, com alta CTC e alta saturação de bases. Uma amostra foi submetida à análise química completa no Laboratório de Solos da UFRGS. O solo foi seco ao natural, passado por uma peneira de 4 mm.

Posteriormente, 1000 g de solo foi acondicionado em saco plástico e disposto em vaso cilíndrico de PVC com um volume de 1 dm³ (Figura 7).

A Tabela 6 apresenta a caracterização química do solo utilizado para o desenvolvimento do trabalho.

Figura 7 – Vaso utilizado para os cultivos de trigo.



Tabela 6 – Caracterização química do solo.

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

*MO é a matéria orgânica, Sat da CTC é a saturação dos cátions.

A semente de trigo (Figura 8) utilizada nos experimentos foi a variedade BRS 327. É uma variedade de porte alto com 95 cm. Apresenta um ciclo precoce de 80 dias para o espigamento e 131 dias para maturação, com uma produtividade média de 7.300 kg/ha (EMBRAPA, 2010).

Figura 8 – Semente de trigo (*Triticum aestivum* L.).

A condução dos experimentos na casa de vegetação teve início no dia 4 de abril de 2016. Os tratamentos para o cultivo de trigo foram realizados de acordo com a Tabela 7 e os ensaios foram realizados em quintuplicata, resultando em um total de 35 ensaios.

Tabela 7 – Recomendação de doses de K e quantidades aplicadas de KCl e de zeólita potássicas ao solo para os cultivos de trigo.

| Tratamento | % | Doses de K ₂ O | | Doses de K |
|------------|------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| | | kg ha ⁻¹ | mg dm ⁻³ | mg dm ⁻³ |
| KCl | 50* | 50 | 25 | 13,0 |
| | 100* | 100 | 50 | 25,9 |
| | 150* | 150 | 75 | 37,5 |
| Zeólita | 50* | 214,3 | 107,1 | 13,0 |
| | 100* | 428,6 | 214,3 | 26,3 |
| | 150* | 642,8 | 321,4 | 39,0 |

*Valores percentuais da dose máxima de K₂O recomendada para esse tipo de solo na aplicação de sementeira de trigo 60 kg ha⁻¹.

Os experimentos foram conduzidos em 5 blocos e os 7 tratamentos distribuídos aleatoriamente dentro de cada bloco. A adubação foi calculada com referência nas recomendações para a cultura de trigo (*Triticum aestivum* L.) do Manual de Adubação e Calagem para os estados do RS e SC (CQFS - RS/SC, 2004) e através do resultado da análise de solo.

Considerando que a dose de K_2O recomendada para aplicação em linha de semeadura é de 60 kg ha^{-1} (CQFS - RS/SC, 2004), as doses definidas representaram 50 %, 100 % e 150 % desse limite de referência para o KCl. O tratamento para a zeólita consistiu também em três tratamentos com doses de 50 %, 100 % e 150 %, visto que a zeólita apresenta um teor de 14 % de K_2O . O limite de referência do K_2O utilizado pode ser visto na Tabela 7. Todos os vasos foram corrigidos quanto à adubação de fósforo. Foi utilizado o fertilizante superfosfato triplo (42 % de P solúvel em água) e a dosagem utilizada foi de 100 % da recomendação.

Os fertilizantes foram incorporados no solo e 10 sementes de trigo foram semeadas. Após as plântulas emergirem, foi realizado um desbaste no qual resultou duas plantas por vaso. As irrigações foram feitas fornecendo água suficiente para o desenvolvimento da planta. Inicialmente a quantidade de água foi calculada por pesagem dos vasos, correspondendo aproximadamente 100 mL de água por vaso semanalmente.

O experimento foi conduzido por um período de 59 dias, o corte foi realizado no dia 3 de Junho de 2016, as plantas foram separadas, identificadas e colocadas em saco de papel para a secagem em estufa. Os solos também foram separados, identificados e acondicionados em sacos plásticos para a análise química completa.

4.5 Determinação de Matéria Seca da Parte Aérea e das Raízes

Para cada tratamento utilizado foi determinada a quantidade de matéria seca que as plantas de trigo produziram. Para isso, a parte aérea das plantas foi separada, identificada, pesada e colocada em saco de papel para a secagem em estufa de circulação forçada de ar a uma temperatura de 65°C até atingir peso constante, para a determinação da matéria seca. O mesmo procedimento também foi realizado para quantificar o peso das raízes desse cultivar (MALAVOLTA, 1997; EMBRAPA, 2010).

4.6 Análises de Tecido Foliar e Solo

Depois de obter o peso do material seco, o mesmo foi moído até passar na peneira de malha 40 e acondicionado em saco de papel. A determinação dos

macronutrientes P, K, Ca e Mg foi realizada a partir da digestão do extrato da planta com $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ conc. + mistura de digestão (TEDESCO *et al.*, 1995; GIANELLO *et al.*, 2005). Os teores de macronutrientes foram expressos em % (m/m), sendo que essa análise foi realizada no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As amostras dos 35 solos, após cultivo de trigo, foram acondicionadas em sacos plásticos e submetidas à análise química completa no Laboratório de Solos da UFRGS. A metodologia utilizada consiste em determinar o P e K através da extração pelo método Mehlich-1 segundo o Manual de Adubação e Calagem (2004).

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

Neste capítulo estão expostos os resultados obtidos nos experimentos realizados no presente trabalho. Primeiramente se encontra a caracterização físico-química da cinza de carvão e dos materiais sintetizados e posteriormente a seleção da melhor condição de síntese. Por fim, são apresentados os resultados da aplicação da zeólita como fertilizante potássico.

5.1 Caracterização Físico-Química

5.1.1 Composição Química

A Tabela 8 apresenta a composição química determinada por fluorescência de raios-X da cinza de carvão e dos materiais sintetizados.

Tabela 8 – Composição química da cinza de carvão da Mina do Leão resultante da combustão em leito fluidizado e das amostras sintetizadas nas diferentes condições.

| Composição Química | Teor (%) | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Cinza | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| SiO ₂ | 59,50 | 51,10 | 47,70 | 48,0 | 41,00 | 50,20 | 48,00 | 48,50 | 42,2 |
| Al ₂ O ₃ | 24,20 | 20,20 | 16,50 | 16,80 | 19,90 | 19,30 | 16,00 | 16,50 | 19,40 |
| CaO | 1,69 | 1,37 | 1,03 | 1,11 | 1,21 | 1,28 | 0,95 | 1,07 | 1,16 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,27 | 2,54 | 1,94 | 2,07 | 2,49 | 2,27 | 2,00 | 2,08 | 2,39 |
| K ₂ O | 1,45 | 8,38 | 14,3 | 12,5 | 16,9 | 10,0 | 14,6 | 13,2 | 16,9 |
| MgO | 0,62 | 0,40 | 0,30 | 0,31 | 0,53 | 0,38 | 0,38 | 0,29 | 0,48 |
| P ₂ O ₅ | 0,06 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| Na ₂ O | 0,08 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0,07 | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,07 |
| TiO ₂ | 0,82 | 0,86 | 0,74 | 0,73 | 0,73 | 0,84 | 0,72 | 0,73 | 0,71 |
| SO ₃ | 0,36 | 0,11 | 0,08 | 0,13 | 0,09 | 0,15 | 0,08 | 0,09 | 0,08 |
| *PF (1000 °C) | 8,00 | 14,98 | 17,30 | 18,20 | 17,10 | 15,51 | 17,20 | 17,40 | 16,60 |

*onde: PF representa perda ao fogo e os números as condições de síntese, nas quais, 1 (3 mol/L, 100 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 3 (3 mol/L, 100 °C e 72 h); 4 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 5 (5 mol/L, 100 °C e 24 h); 6 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 7 (5 mol/L, 100 °C e 72 h); 8 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

Como pode se observar na Tabela 8, aproximadamente 84 % da massa total do material é composta por óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃), sendo

estes dados importantes a serem determinados e avaliados nas cinzas de carvão, pois esses elementos são componentes precursores à formação de zeólitas. Como o resultado da soma dos óxidos de silício, alumínio e ferro é maior que 70 % e o teor de $\text{SO}_3 < 5 \%$, a cinza se enquadra na classe F da classificação da ASTM C618-08 e possui características pozolânicas. Essa propriedade pode ser atribuída ao alto teor de sílica (SiO_2) contido na cinza, permitindo a reação com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). As elevadas concentrações desses dois componentes (SiO_2 e Al_2O_3) na cinza de carvão favorecem a síntese de zeólitas a partir desse resíduo, sendo, portanto, um destino que minimiza os impactos causados pela disposição inadequada de cinza no meio ambiente.

A partir da análise química da cinza é possível identificar algumas impurezas presentes nesse material como Fe_2O_3 , que age de forma negativa na formação de material zeolítico, podendo diminuir o potencial de matéria prima da cinza e como consequência reduzir a formação de zeólitas. Segundo Umaña-Peña (2002) e Ríos *et al.* (2009), a presença do óxido de ferro faz com que ocorra a diminuição da cristalização das zeólitas e dificulta a dissolução do silício e alumínio no meio reacional durante a síntese, uma vez que este tem preferência por ocupar a superfície das partículas de cinza, dificultando o processo difusivo entre a cinza e o meio.

O teor da perda ao fogo (PF) da cinza volante apresenta um valor de 8 %, o que indica a presença de material orgânico, ou seja, a presença de carbono que não foi queimado durante o processo de combustão do carvão.

As zeólitas sintetizadas neste trabalho apresentaram como os componentes majoritários os óxidos de silício, alumínio e potássio. No entanto, se observa nas amostras sintetizadas uma redução nos teores dos óxidos de silício e alumínio e um aumento do óxido de potássio quando comparadas com a cinza. A redução dos componentes pode estar relacionada com o processo hidrotérmico alcalino de síntese das zeólitas, pois há uma dissolução dos óxidos de silício e alumínio na solução, na qual uma parte é convertida em material zeolítico e outra permanece em solução, que é separada do material sintetizado por filtração, o que resulta na redução desses compostos nas zeólitas formadas em comparação com a cinza (FERRET, 2004; ZEN, 2016). O aumento dos teores de óxido de potássio está

diretamente relacionado à sua incorporação na estrutura do material durante o tratamento hidrotérmico alcalino, indicando a formação de material zeolítico potássico. É possível observar nos dados de K_2O da Tabela 8, que o tempo de síntese também influenciou nos teores de potássio, pois quando se avalia o aumento do tempo de 24 para 72 h nas condições com a mesma concentração da solução alcalina, 3 M ou 5 M, é possível observar que houve um aumento nos valores de K_2O . Pode-se verificar também que a temperatura influencia na incorporação do potássio no material sintetizado, visto que na maior temperatura (150 °C) houve uma maior incorporação de potássio no produto formado. A variável concentração da solução alcalina não apresentou influência nesses resultados. As zeólitas apresentaram valores satisfatório de K_2O se compararmos com os teores encontrados para uma rocha potássica localizada em Poço de Caldas que contém em torno de 12,6 % de óxido de potássio (JUNIOR *et al.*, 2006).

O aumento dos valores da perda ao fogo a 1000 °C para os produtos sintetizados foram superiores ao obtido para a cinza, fato que evidencia a formação de zeólitas, devido à incorporação de água na estrutura zeolítica formada (FERRET, 2004).

Utilizando os teores de SiO_2 e Al_2O_3 determinados por FRX, tanto para a cinza quanto para as amostras sintetizadas (Tabela 8) foi possível realizar o balanço de massa do processo hidrotérmico alcalino para a solução conforme pode ser observado na Tabela 9. Assim, a avaliação das perdas dos óxidos de silício e alumínio do processo de síntese puderam ser calculadas através da Equação 4 que se encontra no subitem 4.3.1 dos materiais e métodos.

Tabela 9 – Perda de SiO_2 e Al_2O_3 para a solução durante a síntese zeolítica hidrotérmica em relação a cinza precursora.

| Componentes (%) | Ensaio | | | | | | | |
|-----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| SiO_2 | 14,53 | 5,59 | 9,18 | 20,04 | 11,81 | 0,68 | 2,91 | 14,01 |
| Al_2O_3 | 16,93 | 19,71 | 21,84 | 4,57 | 16,64 | 18,60 | 18,79 | 2,80 |
| Total | 31,46 | 25,30 | 31,07 | 24,61 | 28,45 | 19,28 | 21,7 | 16,81 |

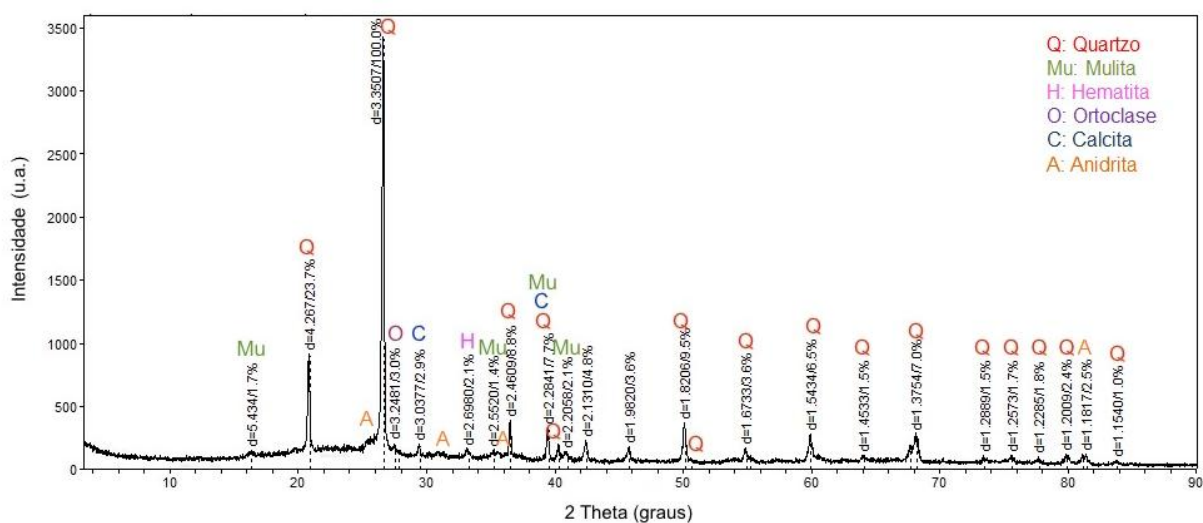
*Ensaio: 1 (3 mol/L, 100 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 3 (3 mol/L, 100 °C e 72 h); 4 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 5 (5 mol/L, 100 °C e 24 h); 6 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 7 (5 mol/L, 100 °C e 72 h); 8 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

Observa-se na Tabela 9, que em todas as condições de síntese estudadas, certa quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 da cinza permaneceu em solução ao final dos tratamentos hidrotérmicos alcalinos. A Tabela 9 também mostra que nas condições experimentais onde foi utilizado o menor tempo e/ou a menor temperatura ainda têm possibilidade de converter cinzas em zeólitas, pois o teor de Al ainda é alto podendo nuclear a formação de zeólitas (FERRET, 2004), diferente do que ocorre na condição de 150 °C e 72 h, onde o Al já se encontra com teores baixos. Para temperaturas e tempos maiores deve ocorrer apenas um rearranjo das estruturas e um maior grau de cristalinidade final da zeólita formada. Assim sendo o que sobra de Si é intrínseco à fonte de silício e alumínio utilizada, bem como da zeólita que pode ser formada (relação Si/Al da cinza é maior que a da zeólita formada). Portanto, deve restar no mínimo em torno de 16,28 % das cinzas de carvão em solução neste processo utilizando esta matéria prima.

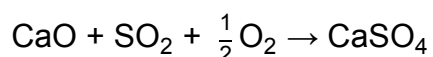
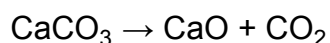
5.1.2 Composição Mineralógica

A composição mineralógica da cinza utilizada no presente estudo foi determinada por difração de raios-X (DRX), conforme mostra o difratograma da Figura 9.

Figura 9 – Difratograma de raios-X da cinza de carvão.



Conforme se observa na Figura 9, o quartzo (SiO₂) é a principal fase mineralógica cristalina presente na cinza proveniente da combustão do carvão da Mina do Leão em reator de leito fluidizado. Também se pode identificar a presença de hematita (Fe₂O₃), anidrita (CaSO₄), ortoclase (KAlSi₃O₈), mulita (Al₆Si₂O₁₃) e calcita (CaCO₃) sendo, geralmente, essas fases as mais encontradas em cinzas. A presença do composto mineral anidrita é resultado da dessulfuração interna utilizada na queima do carvão. O calcário (CaCO₃), por sua vez, é inserido durante a queima, com a finalidade de diminuir as emissões de SO_x para o meio ambiente como mostra as reações a seguir (CRNKOVIC *et al.*, 2004; ROCHA JUNIOR, 2012).



No processo de combustão do carvão em leito fluidizado, no qual se utilizam temperaturas na faixa de 800 a 950 °C, algumas fases cristalinas como quartzo e hematita se mantêm presentes na cinza gerada, sendo que os argilossilicatos são degradados formando mulita (VASSILEV *et al.*, 1995; GHIGGI, 2013).

Na Tabela 10 são apresentadas as fases cristalinas determinadas a partir da análise mineralógica de difração de raios-X nas diferentes amostras sintetizadas. Ressalta-se que em todas as amostras foram identificadas fases zeolíticas. Os difratogramas de todos os ensaios experimentais se encontram no Anexo A.

Tabela 10 – Fases cristalinas identificadas nas amostras sintetizadas por difração de raios-X.

| Ensaio* | T (°C) | t (h) | C _{KOH} (mol/L) | *Fases Cristalinas |
|---------|--------|-------|-----------------------------|--------------------|
| 1 | 100 | 24 | 3 | Q, M e C |
| 2 | 150 | | | M |
| 3 | 100 | 72 | | Q, M e C |
| 4 | 150 | | | M |
| 5 | 100 | 24 | 5 | Q, M e C |
| 6 | 150 | | | M |
| 7 | 100 | 72 | | Q, M e C |
| 8 | 150 | | | M |

*onde: Q (Quartzo), M (Merlinoíta) e C (chabazita-K).

Analisando os ensaios 1 e 5; 2 e 6; 3 e 7; 4 e 8, onde a temperatura e o tempo de síntese foram mantidos constantes, com variação apenas na concentração molar da solução alcalina de 3 para 5 M de KOH, se pode notar que o aumento da concentração não influenciou nos tipos de zeólitas formadas, pois nas duas condições de síntese foram formados materiais zeolíticos compostos por merlinoíta ($K_x[Si_xAl_xO_{64}]23H_2O$) e/ou chabazita-K ($K_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}]12H_2O$).

O tempo de reação também não apresentou influência na formação de zeólitas, pois, mantendo constante a concentração do KOH e a temperatura e variando o tempo entre 24 e 72 h é possível perceber que as mesmas zeólitas foram formadas, exemplo disso são os ensaios 1 e 3.

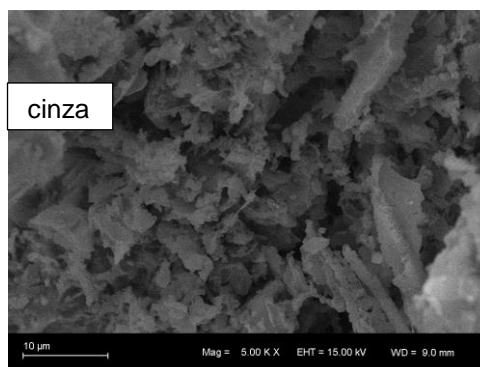
Nos ensaios experimentais (1, 3, 5 e 7), realizados na temperatura de reação de 100 °C foram obtidos dois tipos de zeólitas, a merlinoíta e a chabazita-K, independente do tempo de reação e da concentração da solução de KOH. É possível observar também que a fase cristalina quartzo não foi dissolvida. Segundo Ferret (2004) e Cardoso (2012), durante a síntese zeolítica de cinza de carvão na temperatura de 100 °C, o quartzo não é totalmente dissolvido em zeólitas devido à saturação do meio líquido reacional com Si e Al, resultante da dissociação preferencial do material amorfo presente nas cinzas.

Na temperatura de reação de 150 °C para todas as condições de tempo e concentração da solução alcalina estudadas (ensaios 2, 4, 6 e 8) foram obtidos materiais zeolíticos com apenas uma fase zeolítica identificada, a zeólita merlinoíta. Além disso, também se pode observar que a fase cristalina quartzo foi totalmente degradada nesta temperatura de síntese, o que pode resultar em maior conversão zeolítica. Com esses resultados a variável temperatura influencia diretamente no processo de formação de zeólitas e na diminuição da presença de quartzo no material sintetizado.

5.1.3 Morfologia

Na Figura 10 está apresentada a imagem de MEV da cinza obtida na combustão do carvão da Mina do Leão em leito fluidizado.

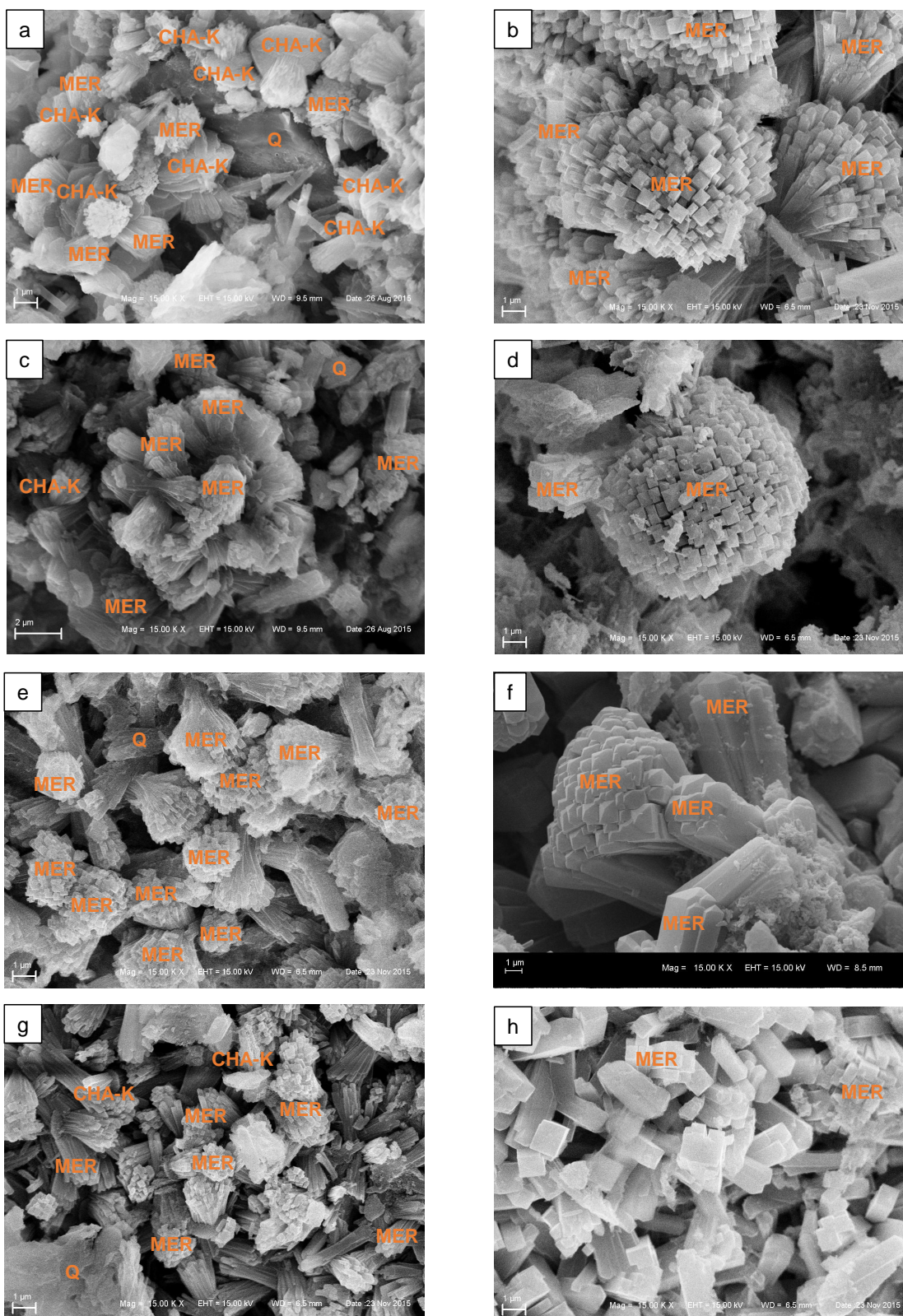
Figura 10 – Micrografias da cinza com aproximação de 5000 X.



De acordo com Izidoro (2013), as cinzas de carvão apresentam morfologias compostas por partículas irregulares e de tamanhos variados, isso se deve aos diferentes estados físicos da sílica presente nas amostras, o mesmo é observado no presente estudo na micrografia da cinza, ou seja um aglomerado de partículas compactadas de diferentes tamanhos e formas. As características do carvão do qual é originada a cinza e as condições de combustão deste carvão nas usinas termelétricas determinam a morfologia das partículas de cinzas (ROHDE *et al.*, 2006).

Na Figura 11 estão apresentadas as micrograficas de MEV das zeólitas sintetizadas no presente estudo, onde se pode observar as estruturas das fases zeolíticas determinadas através da análise de difração de raios-X.

Figura 11 – Micrografias das zeólitas sintetizadas (a) ensaio 1 (b) ensaio 2 (c) ensaio 3 (d) ensaio 4 (e) ensaio 5 (f) ensaio 6 (g) ensaio 7 (h) ensaio 8, com aproximação de 15000 X



*Ensaio: 1 (3 mol/L, 100 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 3 (3 mol/L, 100 °C e 72 h); 4 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 5 (5 mol/L, 100 °C e 24 h); 6 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 7 (5 mol/L, 100 °C e 72 h); 8 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

A zeólita merlinoíta (MER) apresenta em sua forma um feixe radial de barras de seção transversal quadrada, às vezes fechados em esferas. A chabazita K (CHA-K) exibe uma forma reticular com bordas imperfeitas, chamadas de amanditas. Estas estruturas são caracterizadas por planos de cristalização bem definidos já reportados na literatura (HOLLER e WIRSGING, 1985; QUEROL *et al.*, 1997; UMAÑA, 2002; FERRET, 2004).

5.1.4 Área Superficial Específica

Os resultados de área superficial específica da cinza e das amostras sintetizadas, obtidos pela técnica de BET, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de área superficial da cinza de carvão e dos produtos dos oito ensaios realizados.

| Ensaio* | Área Superficial (m ² /g) |
|---------|--------------------------------------|
| 1 | 20,72 |
| 2 | 19,70 |
| 3 | 27,91 |
| 4 | 24,24 |
| 5 | 24,01 |
| 6 | 23,37 |
| 7 | 17,66 |
| 8 | 32,48 |
| Cinza | 14,57 |

*Ensaio: 1 (3 mol/L, 100 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 3 (3 mol/L, 100 °C e 72 h); 4 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 5 (5 mol/L, 100 °C e 24 h); 6 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 7 (5 mol/L, 100 °C e 72 h); 8 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

Analisando a Tabela 11, observa-se que a área superficial específica das amostras aumentou no mínimo 1,21 vezes em relação à área da matéria-prima utilizada, a cinza de carvão. O aumento da área superficial depois do tratamento hidrotérmico em meio alcalino, torna o material zeolítico promissor para ser utilizado como adsorvente. Através dos resultados obtidos é possível notar que o tratamento hidrotérmico alcalino foi efetivo, com valores entre 17,66 e 32,48 m² g⁻¹, os quais estão de acordo com os resultados reportados na literatura por Cama *et al.* (2005), Fungaro *et al.* (2005), Algoufi e Hammed (2014), Zen (2016) entre outros.

5.1.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Tabela 12 apresenta a capacidade de troca catiônica da cinza de carvão e dos materiais zeolíticos sintetizados.

Tabela 12 – Capacidade de troca catiônica das cinzas de carvão e das zeólitas sintetizadas.

| Amostras* | CTC (meq.g ⁻¹) |
|-----------|----------------------------|
| 1 | 2,23 |
| 2 | 2,25 |
| 3 | 1,61 |
| 4 | 1,23 |
| 5 | 2,81 |
| 6 | 2,62 |
| 7 | 2,45 |
| 8 | 2,54 |
| Cinza | 0,60 |
| NaP1 | 4,72 |

*Ensaio: 1 (3 mol/L, 100 °C e 24 h); 2 (3 mol/L, 150 °C e 24 h); 3 (3 mol/L, 100 °C e 72 h); 4 (3 mol/L, 150 °C e 72 h); 5 (5 mol/L, 100 °C e 24 h); 6 (5 mol/L, 150 °C e 24 h); 7 (5 mol/L, 100 °C e 72 h); 8 (5 mol/L, 150 °C e 72 h).

De acordo com a Tabela 12, é possível notar um aumento de no mínimo 2,1 vezes do CTC das zeólitas sintetizadas em relação a cinza de carvão utilizada. Este fato era esperado, uma vez que as zeólitas apresentam maior quantidade de microporos em sua estrutura. Os valores maiores de CTC encontrados para as zeólitas em comparação com as cinzas, favorecem a aplicação das mesmas como adsorventes de baixo custo e como fertilizante de liberação de potássio (FERRET, 2004; FUNGARO e BORRELY, 2012; WU *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014; ZEN, 2016).

Conforme pode ser visto na Tabela 12, os resultados do CTC das amostras 2, 4, 6 e 8, ensaios onde foi identificada apenas uma fase zeolítica, merlinoíta, os valores encontrados foram de 2,25, 1,23, 2,62 e 2,54 meq g⁻¹, respectivamente. Estes valores estão na mesma faixa ou superiores aos valores de CTC reportados na literatura para essa mesma zeólita (QUEROL *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2014; FONT *et al.*, 2015). A amostra 6 apresentou uma melhor capacidade de troca catiônica

quando comparada com as amostras 2,4 e 8.

O maior valor de CTC obtido foi da amostra 5 (5 M de KOH, 100 °C e 24 h), porém para a segunda etapa do trabalho, aplicação da zeólita sintetizada em cultivos de trigo, essa condição não é interessante, pois apresenta mais de uma fase cristalina.

O valor encontrado para a zeólita comercial NaP1 se encontra de acordo com os dados reportados na literatura por Rayalu *et al.* (2006), onde o valor de CTC encontrado foi de $4,7 \text{ meq g}^{-1}$, o que mostra que a metodologia utilizada para determinar a capacidade de troca catiônica é válida para outros tipos de zeólitas.

Depois da caracterização utilizando as técnicas de DRX, MEV e CTC, dos diversos materiais sintetizados nas diferentes condições, a amostra 6 foi selecionada para ser utilizada na segunda etapa deste trabalho, ou seja aplicação da zeólita sintetizada a partir da cinza de carvão proveniente da combustão do carvão da Mina do Leão em cultivos de trigo.

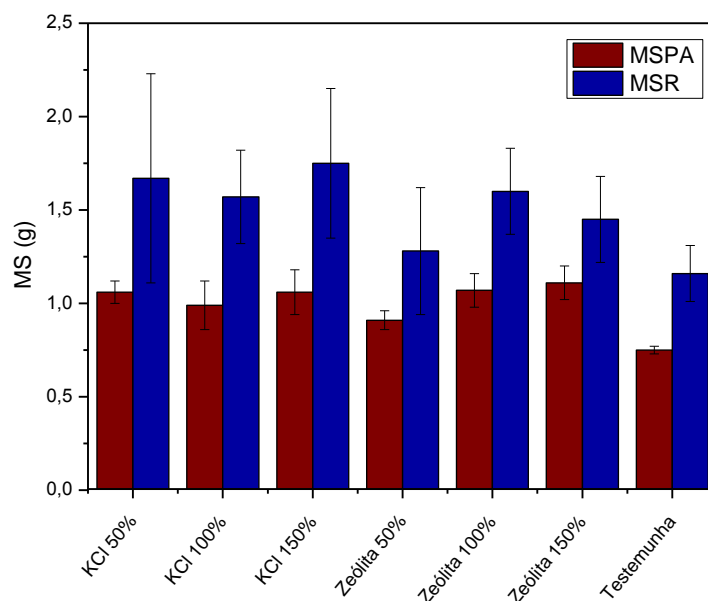
5.2 Aplicação de Zeólita em Cultivos de Trigo em Casa de Vegetação

A fim de avaliar o potencial de utilização das zeólita potássicas preparadas no presente estudo, em cultivos de trigo em casa de vegetação, foram realizados alguns ensaios conforme descrito a seguir.

5.2.1 Determinação de Matéria Seca, Análise do Solo e Tecido Foliar

Os resultados de massa de matéria seca da parte aérea (MSPA) e das raízes (MSR) produzidas pelas plantas de trigo cultivadas em vasos em casa de vegetação são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Resultados de matéria seca da parte aérea (MSPA) e das raízes (MSR) de plantas de trigo cultivadas sem adição de fertilizante (testemunha) e com adição de fertilizante (KCl e zeólita potássicas).



Em todos os tratamentos em que houve adição de potássio, tanto incorporado pelo fertilizante comercial KCl quanto pela zeólita merlinoíta, a massa de matéria seca da parte aérea das plantas de trigo aumentou em relação à testemunha. Segundo Rosolen *et al.* (2010), quanto maior a quantidade de potássio disponível no solo, maior será sua disponibilidade para as plantas, obtendo-se uma maior produção de matéria seca. Este fato explica a produção de menos matéria seca da parte aérea para a testemunha em relação aos demais tratamentos.

A menor quantidade de matéria seca na parte aérea da planta na testemunha demonstra a importância de se adubar o solo com potássio, independente se o mesmo apresenta esse nutriente naturalmente, conforme pode ser visto na Tabela 6. Esses resultados estão ligados com o esgotamento de potássio na forma trocável no solo e estão de acordo com os resultados encontrados por Kaminski *et al.* (2007) e Rosolen *et al.* (2012), os quais demonstram que a capacidade de suprimento deste nutriente para as plantas apresenta uma maior dependência com o potássio adicionado ao solo, antes do plantio, do que com o potássio que se encontra naturalmente disponível no solo.

Conforme pode ser observado na Figura 12, a massa seca da parte aérea das plantas de trigo foi semelhante nos tratamentos com KCl e com a zeólita merlinoíta.

A produção de matéria seca nas raízes não apresentou diferença quando se comparam todas as amostras (testemunha e com os tratamentos utilizados KCl e zeólitas potássicas).

A Figura 13 mostra em ordem aleatória todos os cultivos de trigo com os tratamentos de KCl e de zeólitas e os cultivos sem tratamento que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 13 – Cultivo de trigo com adição de KCl, zeólita e testemunha em ordem aleatória.



Com base nos resultados de massa seca apresentados na Figura 12 e na Figura 13 é possível observar que a adição de zeólita potássica como fertilizante de liberação do mesmo não inibiu o crescimento dos cultivos de trigo.

Na Tabela 13 se encontram os resultados da análise química do solo testemunha e do solo com os seis tratamentos utilizados (KCl e zeólita), após o cultivo de trigo.

Tabela 13 – Resultados da análise química dos solos tratado, KCl e zeólita, e sem tratamento (testemunha) e de potássio consumido pelas plantas após os cultivos de trigo.

| Amostra de solo | pH | | P (mg dm ⁻³) | | K (mg dm ⁻³) | | Consumo de K (mg dm ⁻³) (%) | |
|-----------------|-------|---------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---|----------|
| | Antes | Após | Antes | Após | Antes | Após | Após | |
| Zeólita 50% | | 5,8±0,1 | | 12,8±1,5 | 139,0±0,1 | 45,8±3,3 | 93,3±3,2 | 67,1±2,4 |
| Zeólita 100% | 5,9 | 5,8±0,0 | 41,5 | 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% | | 5,7±0,1 | | 13,0±1,8 | 139,1±0,5 | 43,0±2,7 | 96,1±2,9 | 69,1±2,0 |
| KCl 100% | 5,9 | 5,8±0,1 | 41,5 | 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 |
| Testem.* | 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 |

*Testem. = testemunha.

Vale destacar que inicialmente, o solo continha 12,0 mg dm⁻³ de P. No solo, foi adicionado, na forma de grânulos, mais 29,5 mg dm⁻³ de P. Totaliza-se, assim, um valor de 41,5 mg dm⁻³ de P, conforme a recomendação máxima do Manual de Adubação e Calagem (2004), para o solo antes do cultivo. As quantidades de K adicionadas aos solos tratados foram obtidas a partir da soma das dosagens de K contidas em 50, 100 e 150 % de KCl e de zeólitas (com base na dosagem máxima de K recomendada, conforme apresentado no item 4.4 dos Materiais e Métodos) à 126 mg dm⁻³ de K, que já estavam presentes no solo inicialmente.

Os valores de pH mostraram-se muito semelhantes em relação ao solo inicial, não sendo influenciado nem pela adição de zeólita nem pelo sal de potássio.

Os resultados das análises de solo (Tabela 13) realizadas após os cultivos de trigo apresentaram uma diminuição das doses de potássio e fósforo em todos os tratamentos testados quando comparados com a análise de solo inicial (Tabela 6). Isso é esperado, pois esses nutrientes se deslocam para a solução do solo para serem absorvidos pelas raízes das plantas.

A quantidade de K consumida pelas plantas foi similar tanto para a testemunha quanto para os tratamentos utilizando 50 e 100 % de zeólita e 50, 100 e 150 % do adubo mineral KCl. A quantidade de potássio consumida pelos cultivos de trigo utilizando o tratamento 150 % de zeólita foi menor, 62,0 %, em relação á todos os tratamentos. Esse menor consumo pode ser o primeiro indício de que possa ocorrer uma liberação mais lenta de potássio para a solução do solo e, conseqüentemente, para o consumo das plantas. Essa quantidade de potássio não utilizada em um primeiro momento pode ser absorvida pelas plantas de trigo no decorrer do cultivo, em tempos superiores ao testado neste trabalho (59 dias). Além disso, a quantidade de potássio que não foi consumida pela planta durante o cultivo permanece no solo e pode ser consumida em uma nova semeadura.

Os teores de macronutrientes como fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), presentes no tecido foliar do trigo após o cultivo, se encontram na Tabela 14.

Tabela 14 – Teores de macronutrientes absorvidos no tecido vegetal do trigo após o cultivo em vasos.

| 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.

De acordo com o Manual de Adubação e Calagem para os estados do RS e SC (2004), os valores encontrados na Tabela 14 dos macronutrientes para a cultura de trigo estão na faixa de suficiência para o tecido foliar.

Os macronutrientes K, Ca e Mg apresentam uma relação entre si, pois há uma competição entre eles pelos sítios de absorção pelas plantas, de modo que absorção de um pode estar sendo beneficiada pela redução de outro (SALVADOR;

CARVALHO; LUCCHESI, 2001; BATISTA e MONTEIRO, 2010). Como pode ser visto na Tabela 14, para a testemunha e para todos os tratamentos utilizados, o potássio foi o mais absorvido no tecido foliar, seguido de cálcio e magnésio, corroborando com as observações feitas por Büll, Villas Bôas e Nakagawa (1998), Andreotti *et al.* (2000) e Oliveira *et al.* (2001). Além disso, a absorção preferencial de potássio está associada diretamente ao fato de este ser um cátion monovalente e de menor grau de hidratação quando comparado com os íons bivalentes cálcio e magnésio, seguindo a série liotrópica (PRADO, 2008; SILVA e TREVIZAN, 2015).

Foi possível verificar que os teores de fósforo e magnésio para cada tratamento foram próximos, sabendo que existe uma sinergia entre esses dois nutrientes (LANGE, 2007). Esses valores estão relacionados com o fato das doses de adubação fosfórica para todos os tratamentos e testemunha serem as mesmas.

Os dados apresentados na Tabela 14 mostram ainda que a quantidade de K absorvida pela parte aérea das plantas de trigo foi maior para os tratamentos utilizando zeólita 100 % e KCl 100 e 150 % quando comparado à testemunha. O aumento da absorção de K no tecido vegetal pode ter ocorrido porque, as plantas não têm o mecanismo capaz de regular a absorção de potássio. Por isso, as plantas absorvem quantidades superiores à sua necessidade metabólica, sendo que esse potássio normalmente é armazenado nas organelas das células, caracterizando um consumo de luxo (KIST, 2005; MARSCHENER, 1986). No entanto, nos cultivos realizados com zeólita 150 % o teor de potássio absorvido no tecido foliar da planta de trigo foi menor em relação aos outros tratamentos. Todavia, esse potássio consumido pode ter sido absorvido pelas raízes e não transportado para o tecido foliar.

É possível notar através desses resultados referentes à absorção do elemento potássio nas plantas de trigo que não houve diferença significativa estatisticamente entre o uso de zeólita 100 % e os três tratamentos com o adubo comercial (KCl).

Observa-se ainda que a adubação com zeólita 100 % nas plantas de trigo foi a que mais absorveu potássio ao comparar-se com as outras doses de zeólitas utilizadas. O fertilizante KCl não apresentou diferença significativa entre as doses aplicadas de 50 %, 100 % e 150 %.

Com todos os resultados obtidos na avaliação do nutriente potássio é possível notar que a zeólita merlinoíta liberou potássio para a solução do solo a fim de que a planta pudesse absorvê-lo, comportando-se assim como um fertilizante.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, se pode concluir que foi possível a síntese de zeólitas potássicas, pelo tratamento hidrotérmico em meio alcalino, a partir da cinza de carvão e aplicação do produto sintetizado como fertilizante para liberação de potássio em cultivos de trigo.

Os componentes majoritários presentes na cinza de carvão foram os óxidos de silício e alumínio, teores determinados através da técnica de FRX, sendo estes os precursores na formação de material zeolítico, o que confere a esse resíduo potencial para ser utilizado para síntese zeolítica.

A síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão pelo método hidrotérmico com solução de KOH, dentro das condições experimentais estudadas neste trabalho, favoreceu a formação de material zeolítico em todos os experimentos realizados. Sendo que nas sínteses realizadas a 100 °C se obteve as zeólitas merlinoíta e chabazita-K e nas realizadas a 150 °C foi possível à obtenção de um produto sintetizado formado por apenas uma fase zeolítica, a merlinoíta. Ainda, os ensaios realizados na maior temperatura apresentaram produtos sem a presença de quartzo, pois este foi degradado e apenas uma fase zeolítica foi identificada por DRX, o que indica a influência da variável temperatura de síntese nos produtos zeolíticos obtidos.

O material zeolítico obtido na condição de síntese a 150 °C, tempo de reação de 24 h e concentração da solução de KOH de 5 M, foi definido para ser aplicado como fertilizante potássico em cultivos de trigo. Uma vez que apresentou apenas uma fase zeolítica identificada, merlinoíta, em um menor tempo de reação e um maior CTC de 2,62 meq g⁻¹, perante às outras condições de síntese que se identificou apenas merlinoíta.

A zeólita merlinoíta obtida a partir da cinza da combustão de carvão pode ser usada como fertilizante que libera K no solo durante o cultivo de trigo, pois apresentou uma boa eficiência de liberação do nutriente para as plantas quando comparado ao fertilizante mineral potássico mais aplicado na agricultura, KCl. Os resultados comprovam que a zeólita não inibiu o crescimento das plantas de trigo e o potássio foi liberado para o solo atingindo o objetivo proposto.

A produção de massa seca da parte aérea das plantas de trigo foi semelhante nos tratamentos com KCl e com a zeólita merlinoíta. Em relação à testemunha houve diferença na produção utilizando fertilizantes potássicos como zeólita e KCl, e isso mostra a importância da adubação com potássio mesmo em solos que não apresentem baixo teor de K.

A produção de massa seca das raízes adubadas com zeólita potássica 100 % e KCl 150 % foi maior quando comparada à testemunha.

Os resultados de consumo de potássio pelas plantas se mostraram similares na testemunha, zeólitas 50 e 100 % e KCl 50, 100 e 150%. Diferentemente do que ocorreu para o tratamento utilizando zeólita 150 %, onde houve um menor consumo de potássio pela planta e uma maior disposição de potássio no solo. Esse resultado pode ser um indicativo de que a zeólita potássica pode ser um fertilizante de lenta liberação de K.

Na análise do tecido foliar do trigo foi possível observar que a zeólita 100 % foi a que mais absorveu K em relação às zeólitas 50 e 150 %, ou seja, o uso da quantidade de K recomendada é suficiente para suprir as necessidades da planta de trigo. Além disso, a absorção do potássio no tecido foliar do trigo cultivado em solo com adição de zeólita 100 % não apresentou diferença significativa em relação aos resultados obtidos com KCl (50, 100 e 150 %). Isso mostra que as zeólitas potássicas sintetizadas de cinza de carvão podem ser uma alternativa com potencial para serem aplicadas como fertilizante de liberação de potássio.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho e do ponto de vista ambiental, esse estudo demonstra a importância do uso do resíduo gerado durante a combustão do carvão, cinza, como matéria-prima para obtenção de um produto de maior valor agregado, zeólitas potássicas, e aplicação como fertilizante em cultivos de trigo, auxiliando com a redução dos impactos ambientais causados pela disposição inadequada deste resíduo no ambiente.

7 TRABALHOS FUTUROS

Visando dar continuidade à pesquisa realizada nesta dissertação de mestrado, sugere-se:

- sintetizar zeólitas em diferentes condições utilizando a cinza da Mina do Leão e da Mina de Candiota;
- utilizar água do abastecimento público e hidróxido de potássio comercial como base para o tratamento hidrotérmico alcalino;
- caracterizar as amostras obtidas no processo utilizando as técnicas de FRX, DRX, BET, MEV e CTC;
- realizar um teste de lixiviação do K;
- utilizar outras espécies de plantas para o cultivo em casa de vegetação, além do trigo;
- utilizar um solo com deficiência em potássio para o cultivo do trigo a fim de confirmar os dados experimentais obtidos;
- realizar um experimento mais longo na casa de vegetação para o cultivo do trigo, utilizando volumes maiores de vasos;
- realizar um experimento de campo utilizando zeólita potássica para o cultivo de trigo;
- realizar um experimento utilizando zeólitas como fertilizante potássico e plantas nativas da região;
- realizar um estudo da viabilidade econômica do processo de obtenção de zeólitas a partir das cinzas de carvão mineral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. Carvão Mineral. In:_____. **Atlas da Energia Elétrica no Brasil**. Brasília: ANEEL, cap. 9, p. 129-141, 2005.
- AGUIAR, M. R. M.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AHMARUZZAMAN, M. A Review on the Utilization of Fly Ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.
- ALDAHRI, T. *et al.* Synthesis of Zeolite Na-P from Coal Fly Ash by Thermo-Sonochemical Treatment. **Fuel**, v. 182, p. 494-501, 2016.
- ALFARO, M. A.; JARVIS, S. C.; GREGORY, P. J. Factors Affecting Potassium Leaching in Different Soils. **Soil Use and Management**, p.20, n. 2, p. 182-189, 2004.
- 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. Standard Test Method for Measuring the Exchange Complex and Cation Exchange Capacity of Inorganic Fine-Grained Soils. ASTM D7503 – 10, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM C618 – 08. 2008
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by X-ray Fluorescence. ASTM D4326 – 04. 2003.
- ANDRADE, J. C. R. A. *et al.* Nitrato de Amônio Ocluído em Zeólita 4A: Lixiviação e Absorção de Nitrogênio no Cultivo de Milho. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1562-1568, 2011.
- ANDREOTTI, M.; SOUZA, E. C. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; RODRIGUES, J. D.; BÜLL, L. T. Produção de Matéria Seca e Absorção de Nutrientes pelo Milho em Razão da Saturação por Bases e da Adubação Potássica. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 12, p. 2437-2446, 2000.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

AZZOLINI, M. **Restauração Ecológica de Áreas Impactadas por Cinzas de Carvão Mineral: Contribuição da Mamona (*Ricinus Communis* L.) e Respostas da Espécie a Metais Pesados**. 195 f. Tese (Doutorado em Botânica) – Programa de Pós-Graduação em Botânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BAGATINI, M. C. et al. Estudo da Flexibilidade das Cinzas de Carvões em Função da Composição Química e Mineralógica. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 3, n 4, p. 52-58, 2007.

BANSIWAL, A. K. et al. Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4773–4779, 2006.

BARBOSA, S. M. et al. Potencialidade de Uso de Zeólitas na Atenuação do Déficit Hídrico em Latossolo do Cerrado. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 35, n. 4, p. 2357-2368, 2014.

BATISTA, K.; MONTEIRO, F. A. Variação dos Teores de Potássio Cálcio e Magnésio em Capim-Marandu Adubado com Doses de Nitrogênio e de Enxofre. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 34, p. 151-161, 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.

BELMONTE, E. P. **Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo**. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BEREKAA, M. M. Nanotechnology in Food Industry; Advances in Food processing, Packaging and Food Safety. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 4, n. 5, p. 345-357, 2015.

BERNARDI, A. C. C. et al. Nitrogen, Potassium, and Nitrate Concentrations of Lettuce Grown in a Substrate with KNO₃-Enriched Zeolite. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 46, n. 7, p. 819–826, 2015.

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, 2010b.

BERNARDI, A. C. C.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. DE M. Produção de matéria seca, extração e utilização de nitrogênio em aveia adubada com uréia em mistura com zeólita. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 85, n. 1, p. 53–60, 2010a.

BERNARDI, A. C. *et al.* **Potencial de Uso de Zeólitas na Agropecuária**. 1. ed. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008.

BERNARDI, A. C. C. *et al.* Adição de zeólita para redução da volatilização de amônia em solo fertilizado com uréia. **Circular Técnica**, São Carlos, v. 55, p. 1-4, 2007.

BESSA, R. A. *et al.* Filmes de amido e de amido/zeólita aplicados no recobrimento e conservação de goiaba (*Psidium guajava*). **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2190-2201, 2015.

BHARDWAJ, D. *et al.* Synthesis and Surfactant Modification of Clinoptilolite and Montmorillonite for the Removal of Nitrate and Preparation of Slow Release Nitrogen Fertilizer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 292–300, 2012.

BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilization of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1-23, 2012.

BÖER, S. C. **Adsorção de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Industriais, a partir da Síntese da Zeólita Na-P1 de Cinzas Pesadas de Carvão**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Programa de Pós-Graduação de Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração, Centro Universitário La Salle, Canoas, 2013.

BOYER, J. **O Potássio nos Solos Tropicais**. Instituto da Potassa, São Paulo, p. 1-6, 1991.

BRAGA, A. C.; MORGON, A. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BROACH, R. W. Zeolites. In: Ullman, F. *et al.* **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

BRUNO, M. **Utiliza de Zeólitas Sintetizadas a partir das Cinzas de Carvão na Remoção de Corante em Água**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

BUKHARI, S. S. *et al.* Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, v. 140, p. 250-266, 2015.

BULL, L. T.; VILLAS BÔAS, R. L.; NAKAGAWA, J. Variações do Balanço Catiônico do Solo Induzidas pela Adubação Potássica e Efeitos na Cultura do Alho Vernalizado. **Scientia Agricola**, v.55, n. 3, 1998.

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.

CASUCCIO, G. S.; JANOCKO P. B. The Use of Scanning Electron Microscopy in Environmental Studies. **Journal of the Air Pollution Control Association** v. 33, n. 10, p. 937-943, 1983.

CARDOSO, A. M. **Síntese Integrada em Condições Brandas de Zeólitas 4A e NaP1, a partir de Cinzas de Carvão, para Uso em Detergente e Descontaminação Ambiental**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARDOSO, A. M. *et al.* Integrated Synthesis of Zeolites 4A and Na–P1 Using Coal Fly Ash for Application in the Formulation of Detergents and Swine Wastewater Treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 69-77, 2015b.

CARDOSO, A. M. *et al.* Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59-67, 2015a.

CHEN, Y. *et al.* Pure zeolite Na-P and Na-X prepared from coal fly ash under the effect of steric hindrance. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 7, p. 2018-2025, 2016.

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

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.

DERKOWSKI, A. *et al.* Properties and Potencial Applications of Zeolitic Materials Produced from Fly Ash Using Simple Method of Synthesis. **Powder Technology**, v. 166, n. 1, p. 47-54, 2006.

EGGER, S. *et al.* Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 9, p. 2973-2976, 2009.

EL-MOGAZI, D.; LISK, D. J.; WEINSTEIN, L. H. A review of physical, chemical and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 74, p. 1-37, 1998.

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.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balço Energético Nacional 2014: Ano Base 2015**. Rio de Janeiro: EPE, 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.

FONT, O. *et al.* Synthesis of K-zeolites from fly ash for the ammonium and phosphorous uptake from urban waste water treatment plants. In: World of Coal Ash Conference, 6., 2015, Nashville. **WOCA Agenda and Abstracts**. Nashville: Ash Library, 2015.

FORMOSO, M. L. L. *et al.* Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.

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.; BRUNO, M. Utilização de Zeólitas Sintetizadas a partir da Cinza de Carvão para a Remoção de Azul de Metileno em Água. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 1, n.1, p. 49-63, 2009.

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.

FUNGARO, D.; FLUES, M. S.; CELEBRONI, A. P. Estabilização de Solo Contaminado com Zinco Usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização da Zeólita Preparada a partir da Cinza Residuária do Carvão como Adsorvedor de Metais em Água. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p.1081-1085, 2002.

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.

GIACOMINI, A. D. **Uso de zeólitas naturais para mitigar a volatilização de amônia na fase inicial da compostagem de dejetos líquidos de suínos**. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

GIANELLO, C. *et al.* **Análises de Solos, Plantas e Outros Materiais**. 3. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 2005.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd ed. New York: Springer US, 2003.

GOMES, A. J. P. **Carvão do Brasil. Turfa Agrícola: Geologia, Meio Ambiente e Participação Estratégica na Produção de Eletricidade no Sul do Brasil**. 1. ed. Porto Alegre: EST, 2002.

GOTTARDI, G. The Genesis of Zeolites. **European Journal of Mineralogy**, v.1, p.479-489, 1989.

GUAN, Q. *et al.* Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1643-1649, 2009.

HARLAND, J.; LANE, S.; PRICE, D. Further experiences with recycled zeolite as a substrate for the sweet pepper crop. **Acta Horticulturae**, v. 481, p. 187-194, 1999.

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.

HORN, M. B. **Remoção de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Química e Troca Iônica com Zeólita NaP1**. 83 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.

- INADA, M. *et al.* Synthesis of Zeolite From Coal Fly Ashes with Different Silica–Alumina Composition. **Fuel**, v. 84, n. 2-3, p. 299-304, 2005.
- IZQUIERDO, M. T. *et al.* NO Removal in the Selective Catalytic Reduction Process Over Cu and Fe Exchanged Type Y Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash. **Energy Sources**, v. 38, n. 9, p. 1183-1188, 2016.
- IZIDORO, J. C. **Síntese e Caracterização de Zeólita Pura Obtida a partir de Cinzas de Carvão**. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- JALALI, M. Kinetics of Non-Exchangeable Potassium Release and Availability in some Calcareous Soils of Western Iran. **Geoderma**, v. 135, p. 63-71, 2006.
- JANSEN, J. C. The Preparation of Oxide Molecular Sieves: Synthesis of Zeolites. In: Jacobs P. A. *et al.* **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. cap. 5A, p. 175-229.
- JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Resource recovery from coal fly ash waste: An Overview Study. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 2, p. 167-175, 2008.
- JI, X. *et al.* Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 1-7, 2015.
- KAMINSKI, J. *et al.* Depleção de Formas de Potássio do Solo Afetada por Cultivos Sucessivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, n. 5, p. 1003-1010, 2007.
- KAMINSKI, J.; VOLKWEISS, S. J.; BECKER, F.C. **Anais do II Seminário sobre corretivos da acidez do solo**. Santa Maria: UFSM/Departamento de Solos, p. 224, 1989.
- KERR, G.T. Synthetic Zeolites. **Scientific American**, v. 261, n. 1, p. 100-109, 1989.
- KIEHL, E. J. Preparo de Composto na Fazenda. **Casa da Agricultura**, v.3, n. 3, p. 6-9, 1981.
- 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.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

LACERDA, L. V. **Síntese e Caracterização de Zeólita Tipo Sodalita Obtidas a partir da Cinza de Carvão Mineral Utilizado na Usina Termoelétrica 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.

LEE, J. et al. Antimicrobial Packaging of Raw Beef, Pork and Turkey Using Silver-Zeolite Incorporated into the Material. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 2382-2386, 2011.

LEGGO, P. J. An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance. **Plant and Soil**, The Hague, v. 219, n. 1-2, p. 135-146, 2000.

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.

LI, Z. Use of Surfactant-Modified Zeolite as Fertilizer Carriers to Control Nitrate Release. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, p. 181-188, 2003.

LIN, L. Synthesis of Zeolite/hydrous Metal Oxide Composites from Coal Fly Ash as Efficient Adsorbents for Removal of Methylene Blue from Water. **Internacional Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 32-40, 2016.

LORGOUILLOUX, M. G. *et al.* Conversion of Coal Fly Ashes into Faujasite Under Soft Temperature and Pressure Conditions: Influence of Additional Silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, n. 1-2, p. 41-49, 2010.

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

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de Corantes Reativo Remazol Vermelho RB de Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinza de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com *Daphnia Similis***. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010a.

MAGDALENA, C. P. *et al.* Aplicação de Zeólita de Cinzas de Carvão na Remoção de Azo Corantes Reativos de Solução aquosa. **2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**, 2010b.

MALAVOLTA, E. **Avaliação do Estado Nutricional das Plantas. Princípios e Aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, p. 319, 1997.

MEURER, E.J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre. Genesis. 2000. p. 174.

MALAVOLTA, E. Potassium Status of Tropical and Subtropical Region Soils. In: MUNSON, R.D. **Potassium in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 1985, p.163-200.

MARRECO, J. M.; PEREIRA, A.; TAVARES, M. E. Perspectivas para a Geração Termelétrica a Carvão. **Revista Brasileira de Planejamento Energético**, v. 12, n. 2, p. 1-10, 2006.

MATTIGOD, S. V. *et al.* Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: I. Review of the major elements. **Journal of Environmental Quality**, v. 19, p. 188-201, 1988.

MELO, C. R. **Síntese de Zeólita Tipo 5ª a partir de Caulin para Adsorção de Metais Pesados de Soluções Aquosas**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicas 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.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira**: Exercício de 2015. Brasília: MME, 2016.

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.

MUSYOKA, N. M. *et al.* Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash Using Mine Waters. **Mineral Engineering**, v. 53, p. 9-15, 2013.

NASCIMENTO, M.; LOUREIRO, F. E. L. **Fertilizantes e Sustentabilidade: O Potássio na Agricultura Brasileira, Fontes e Alternativas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

NASCIMENTO, R. L.; MIRANDA, L. A. **Exploração de Potássio no Brasil**. Brasília: Consultoria Legislativa, 2015.

- OLIVEIRA, C. R. **Adsorção-Remoção de Íons de Sulfato e Isopropilxantato em Zeólita Natural Funcionalizada**. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- OLIVEIRA, F. A.; CARMELLO, Q. A. C.; MASCARENHAS, H. A. A. Disponibilidade de Potássio e suas Relações com Cálcio e Magnésio em Soja Cultivada em Casa de Vegetação. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 2, p. 329-335, 2001.
- PAGE, A. L.; ELSEEWI, A. A.; STRAUGHAN, I. R. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. **Residue Reviews**, v. 71, p. 83-120, 1979.
- PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de Cinzas de Carvão Visando sua Utilização na Descontaminação de Drenagem Ácida de Mina**. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- PARK, M. *et al.* Characteristics of Nitrogen Release from Synthetic Zeolite Na-P1 Occluding NH₄NO₃. **Journal of Controlled Release**, v. 106, n. 1-2, p. 44–50, 2005.
- 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.
- POLAT, E. *et al.* Use of Natural Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture. **Journal of Fruit and Ornamental Plant Research**, v. 12, Special ed., 2004.
- PRADO, R. M. **Nutrição das Plantas**. São Paulo: Ed. Unesp, p. 407, 2008.
- QUANTACHROME INSTRUMENTS. Disponível em: <http://www.quantachrome.com>. Acessado em: 02/06/2015.
- QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.
- QUEROL, X. *et al.* Synthesis of Zeolites From Fly Ash Coal at Pilot Scale. Examples of Potential Applications. **Fuel**, v.80, n. 6, p. 857-865, 2001.
- 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 by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. **Fuel**, v. 74, n. 8, p. 1226-1231, 1995.

- RAIJ, B. VAN. **Fertilidade do Solo e Adubação**. São Paulo: Ceres/POTAFOS, 1991.
- RAYALU, S. S. *et al.* Fly Ash Based Zeolite Analogues: Versatile Materials for Energy and Environment Conservation. **Catalysis Surveys**, v. 10, n. 2, 2006.
- RECH, I. **Produção e avaliação da eficiência de ureia enriquecida com aditivos para o controle da liberação do nitrogênio**. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Programa de Pós-Graduação Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.
- REHÁKOVÁ, M. *et al* Agricultural and Agrochemical Uses of Natural Zeolite of the Clinoptilolite Type. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 6, p. 397-404, 2004.
- RHIM, J. W., HONG, S. I., PARK, H. W., Ng, P.K.W. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5814-5822, 2006.
- RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas do Tipo do Cation Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 5-6, p. 42-46, 2010.
- RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. A Comparative Study of Two Methods for the Synthesis of Fly Ash Coal – Based Sodium and Potassium Type Zeolites. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1403-1416, 2009.
- 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.
- ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil**. Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, 2016.
- ROHDE, G. M. *et al.* **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil. Aspectos Técnicos e Ambientais**. Ed. Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), Porto Alegre, v. 1, p. 202, 2006.
- ROSOLEN, C. A.; VICENTINI, J. P. T. M. M.; STEINER, F. Suprimento de Potássio em Função da Adubação Potássica Residual em um Latossolo Vermelho do Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 5, p.1507-1515, 2012.

- ROSOLEN, C. A. *et al.* Potassium leaching as affected by soil texture and residual fertilization in tropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 41, p. 1934-1943, 2010.
- SEPASKHAH, A. R.; BARZEGAR, M. Yield, Water and Nitrogen-Use Response of Rice to Zeolite and Nitrogen Fertilization in a Semi-arid Environment. **Agricultural Water Management**, v. 98, n. 1, p. 38-44, 2010
- SHARPLEY, A.N. Relationship Between Soil Potassium Forms and Mineralogy. **Soil Science Society of American Journal**, v. 53, n. 4, p. 1023-1028, 1989.
- SILVA, M. L. D.; TREVIZAM, A. R. **Interação Iônica e seus Efeitos na Nutrição das Plantas**. Informações Agrônomicas, n. 149, p. 1-7, 2015.
- SING, K. The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterisation of Porous Materials. **Colloids and Surfaces**, v. 187-188, p. 3-9, 2001.
- SKINNER, B. J. **Recursos Minerais da Terra**. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.
- TEDESCO, M. J. *et al.* **Análises de Solo, Plantas e Outros Materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995.
- 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 Cinzas Volantes de Centrales Termoeléctricas 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.
- WANG, J. *et al.* Supercritical Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash for Mercury Removal from Coal Derived Gas. **Fuel Processing Technology**, v. 136, p. 96-105, 2015.
- WASEM, A. Adsorção de Nitrogênio Amônia de Efluentes Industriais pela Zeólita Na-P1 Sintetizada a partir da Cinza Pesada de Carvão Mineral. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 193-202, 2015.
- WDOWIN, M. *et al.* Experimental Study of Mercury Removal from Exhaust Gases. **Fuel**, v. 128, p. 451–457, 2014.
- WEI, L.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; ZU, Z. Synthesis of Highly Selective Zeolite Topology Molecular Sieve for Adsorption of Benzene Gas. **Solid State Sciences**, v. 16, p. 39-44, 2013.

- WERLE, R.; GARCIA, R.A.; ROSOLEM, C.A. Lixiviação de Potássio em Função da Textura e da Disponibilidade do Nutriente no Solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 6, p.2297-2305, 2008
- WERNECK, C. G. *et al.* Volatilização de Amônia Proveniente de Ureia com Zeólita Natural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 3, p. 466-470, 2012.
- 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.
- VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência de Materiais**. 13. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.
- VASSILEV, S. V.; MENENDEZ, R. Phase-Mineral and Chemical Composition of Coal Fly Ashes as a Basis for their Multicomponent Utilization. 4. Characterization of Heavy Concentrates and Improved Fly Ash Residues. **Fuel**, v. 84, p. 973-991, 2005.
- VASSILEV, S. V. *et al.* Influence of Mineral and Chemical Composition of Coal Ashes on their Fusibility. **Fuel**, v. 45, p. 25-51, 1995.
- YASSUE-CORDEIRO, P. H. *et al.* Desenvolvimento e caracterização de filmes compósitos de quitosana e zeólitas com prata. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 5, p. 492-502, 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.

ANEXO A

Difratogramas das zeólitas sintetizadas, com identificação dos picos das principais fases apresentadas.

Figura 14 – Difratograma referente ao ensaio 1.

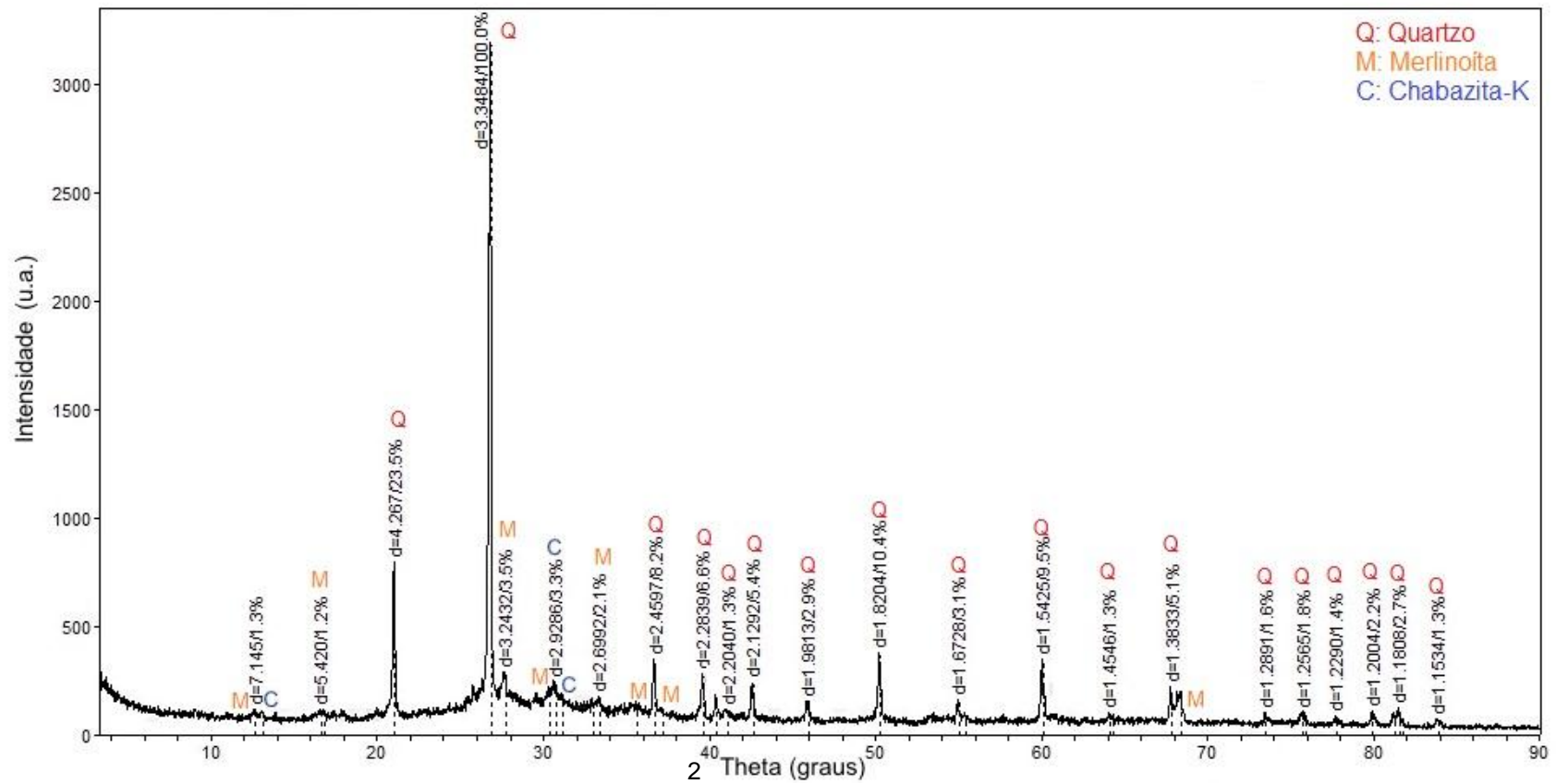


Figura 15 – Difratoograma referente ao ensaio 2.

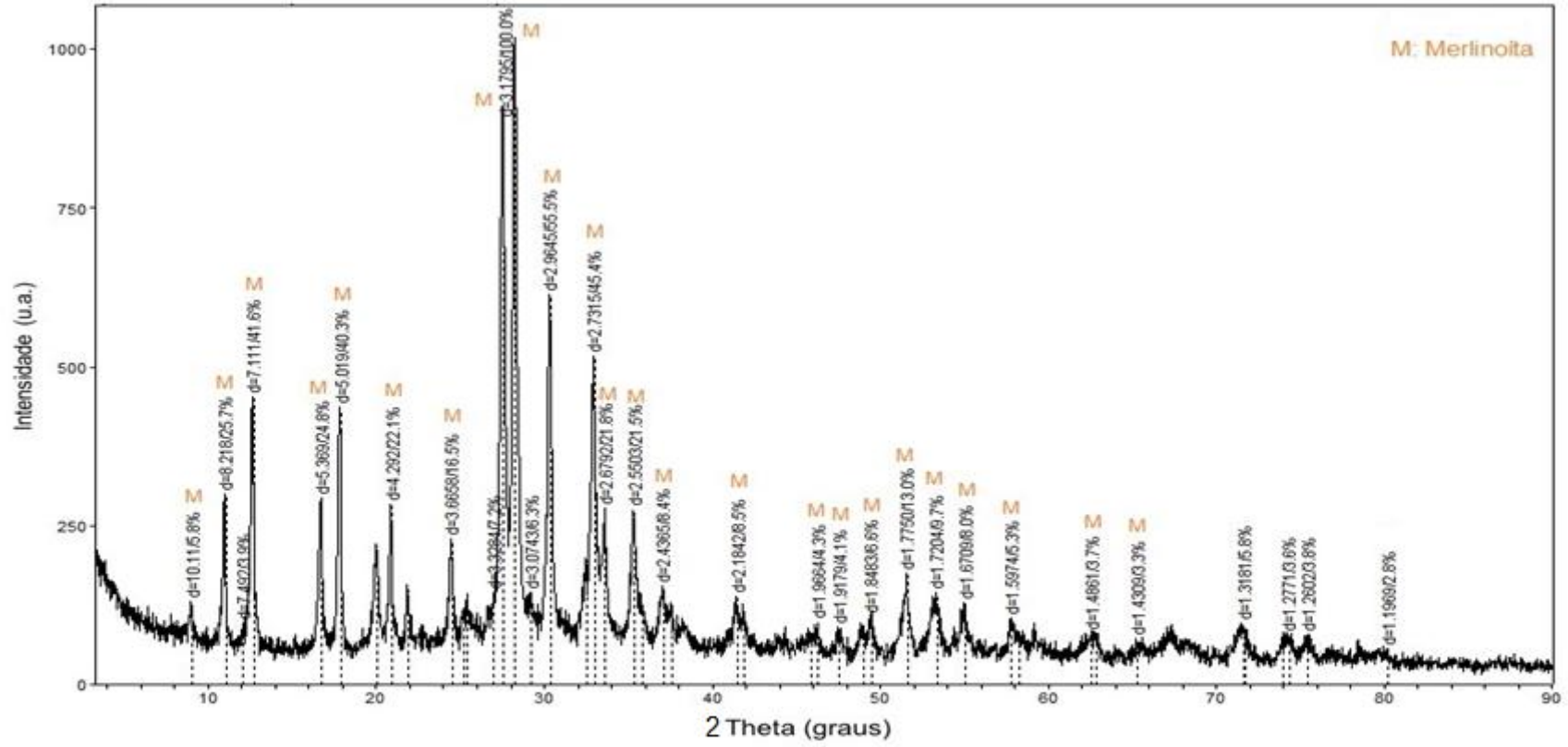


Figura 16 – Difratoograma referente ao ensaio 3.

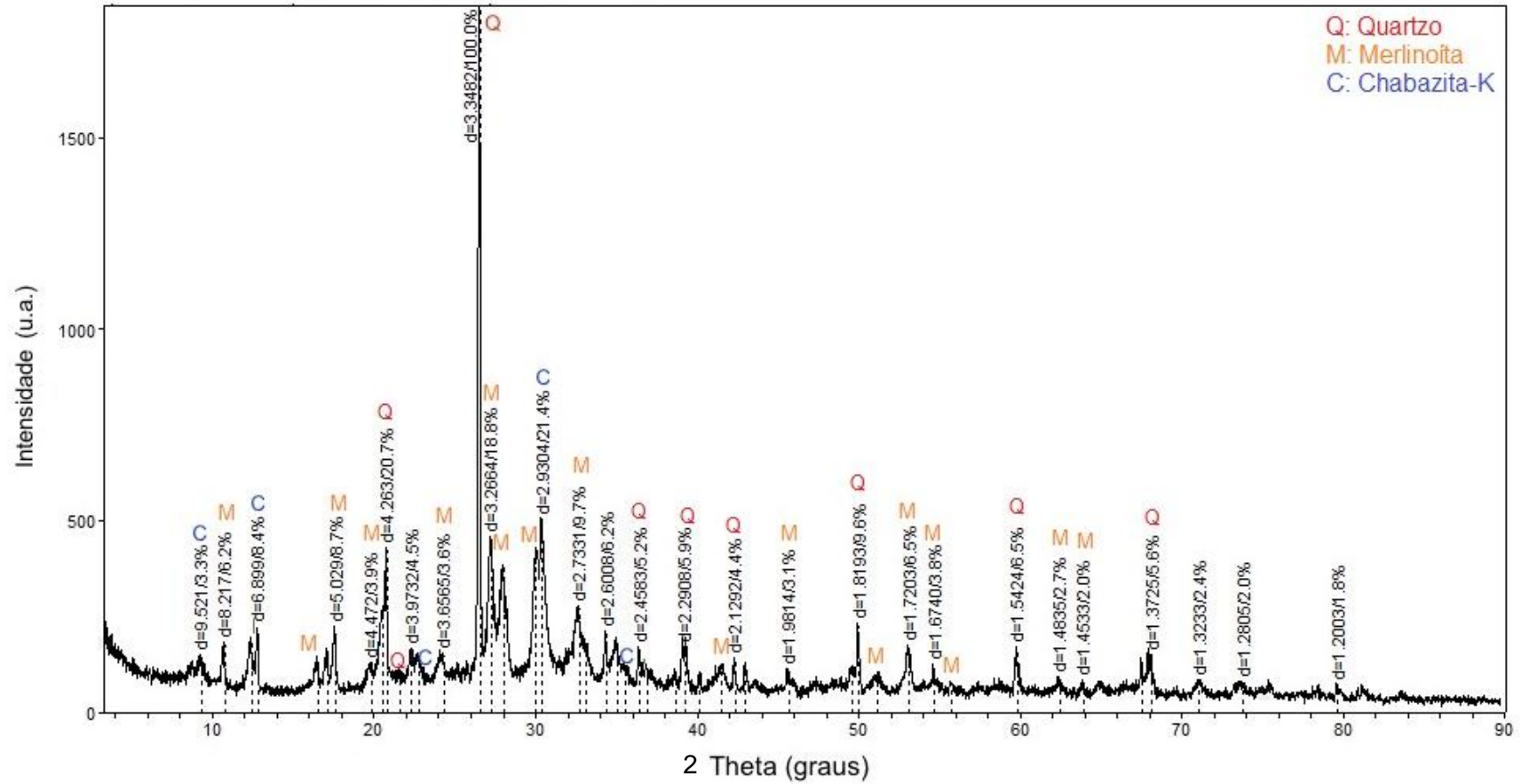


Figura 17 – Difratoograma referente ao ensaio 4.

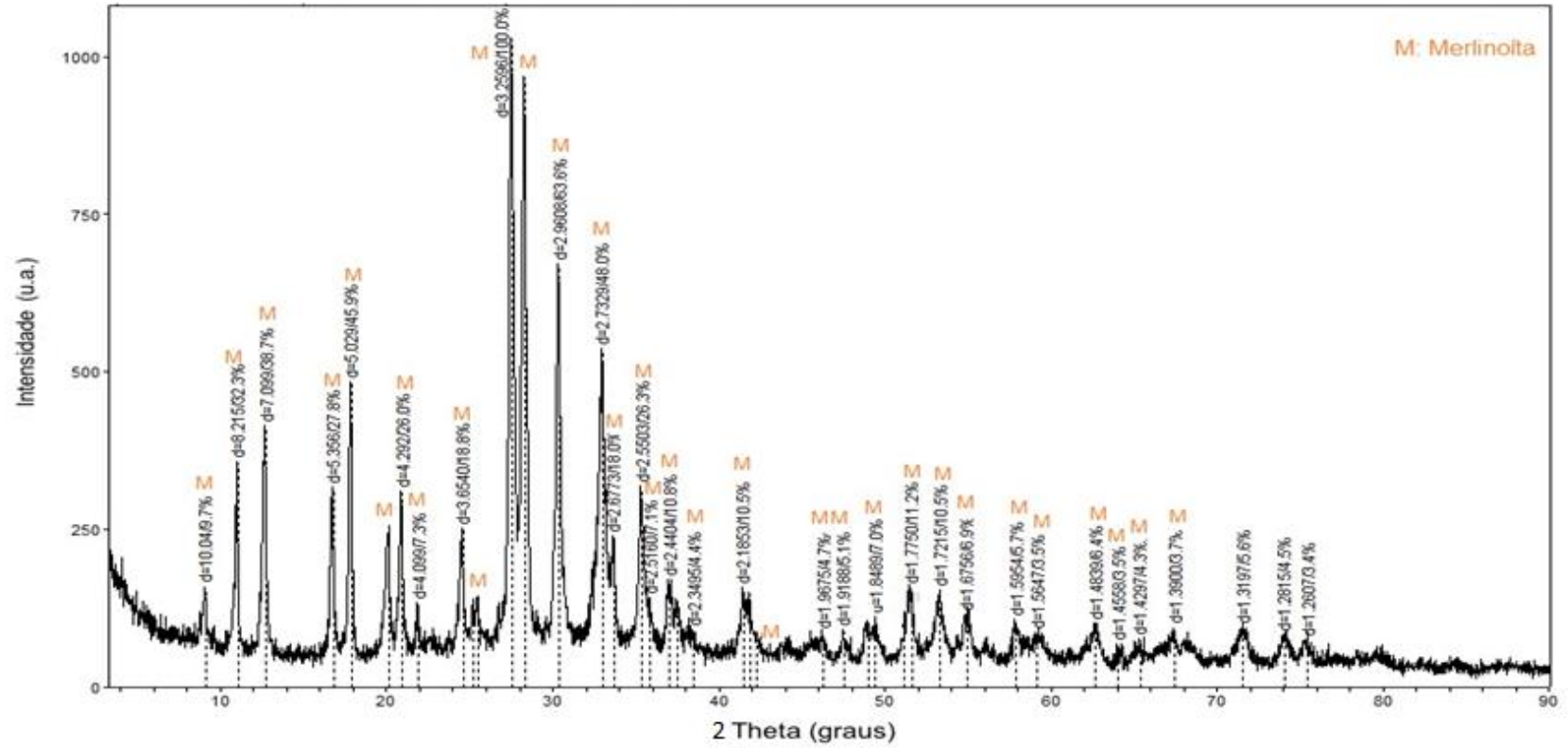


Figura 18 – Difratoograma referente ao ensaio 5.

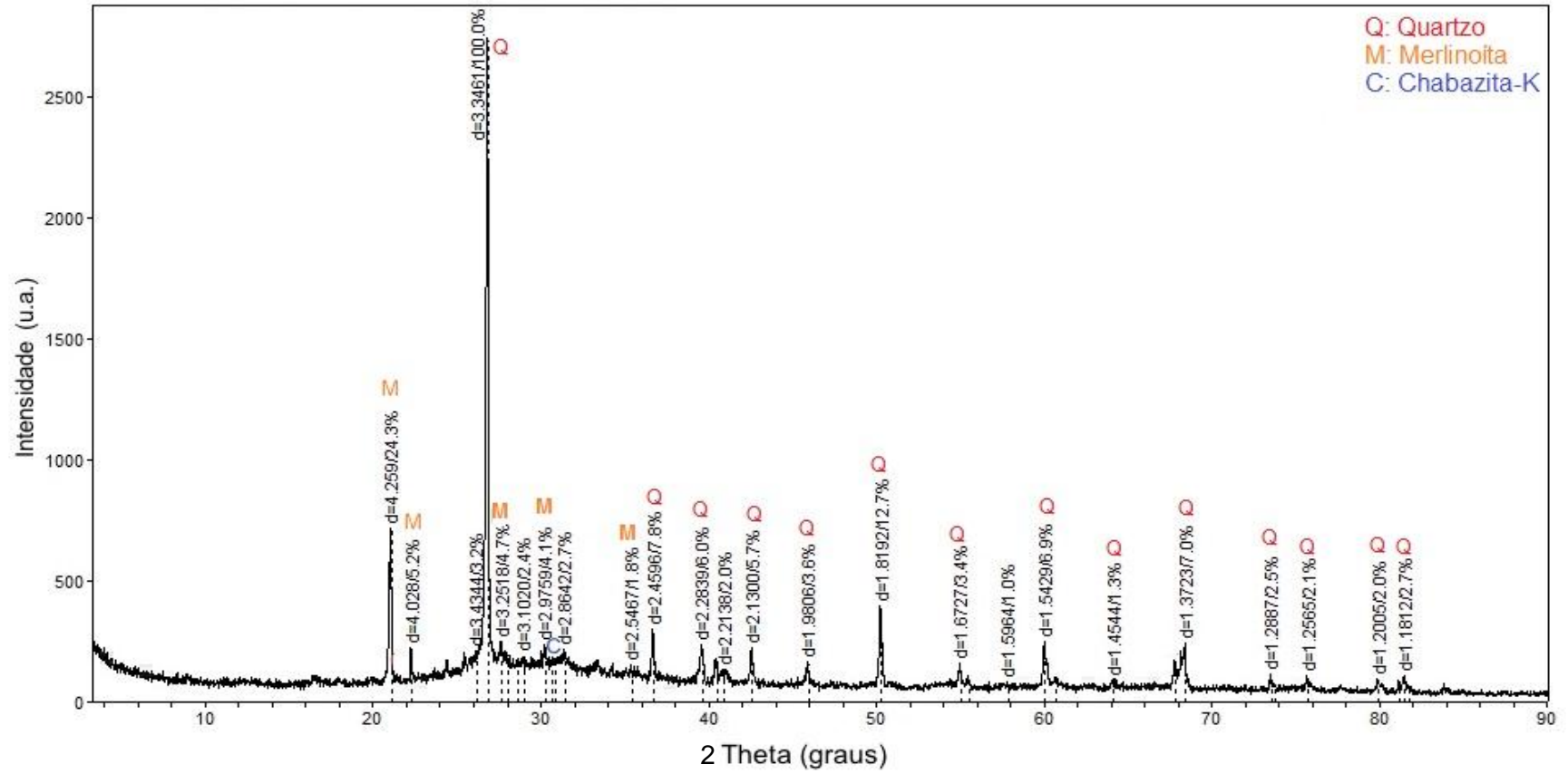


Figura 19 – Difratoograma referente ao ensaio 6.

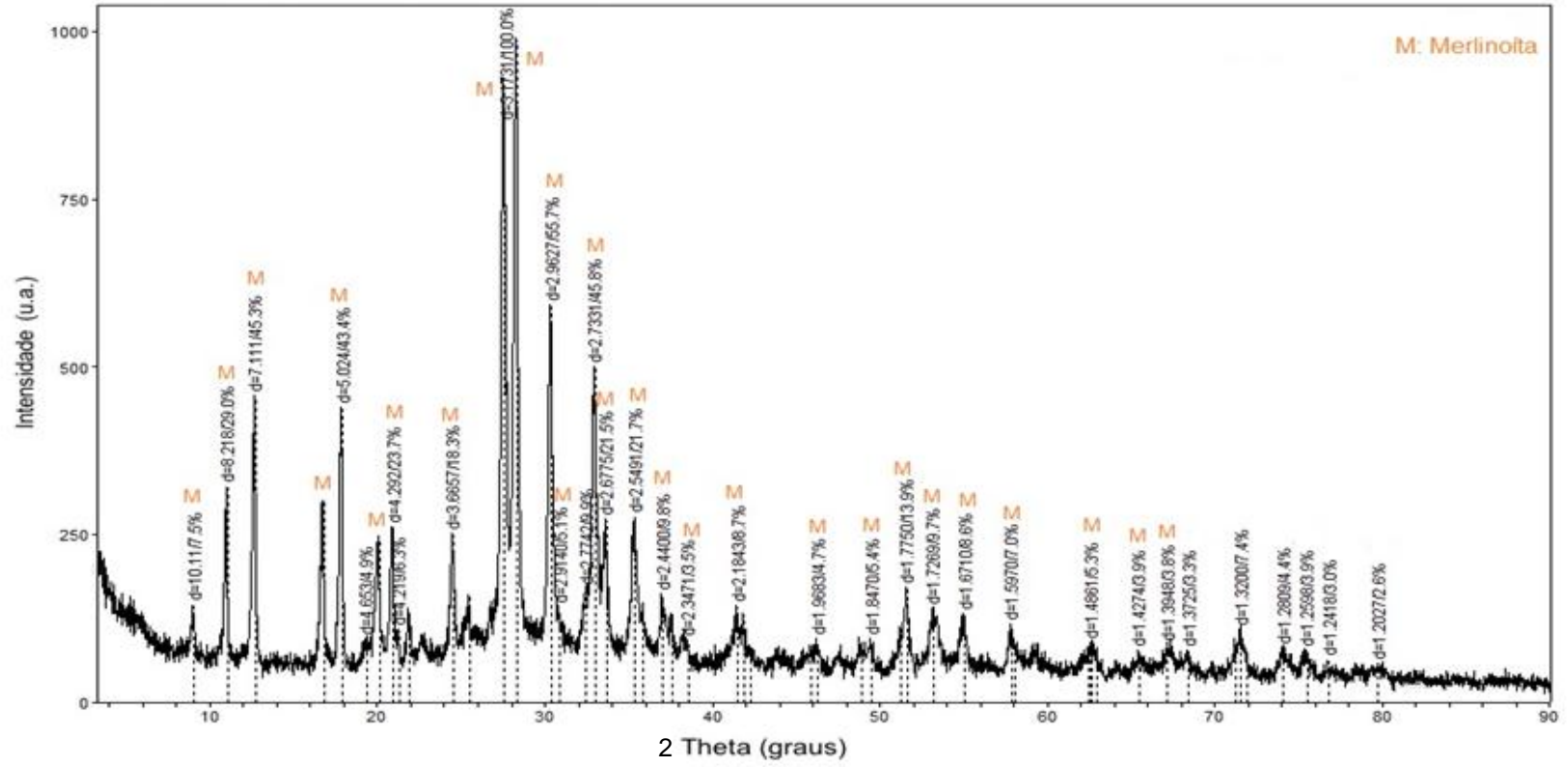


Figura 20 – Difratoograma referente ao ensaio 7.

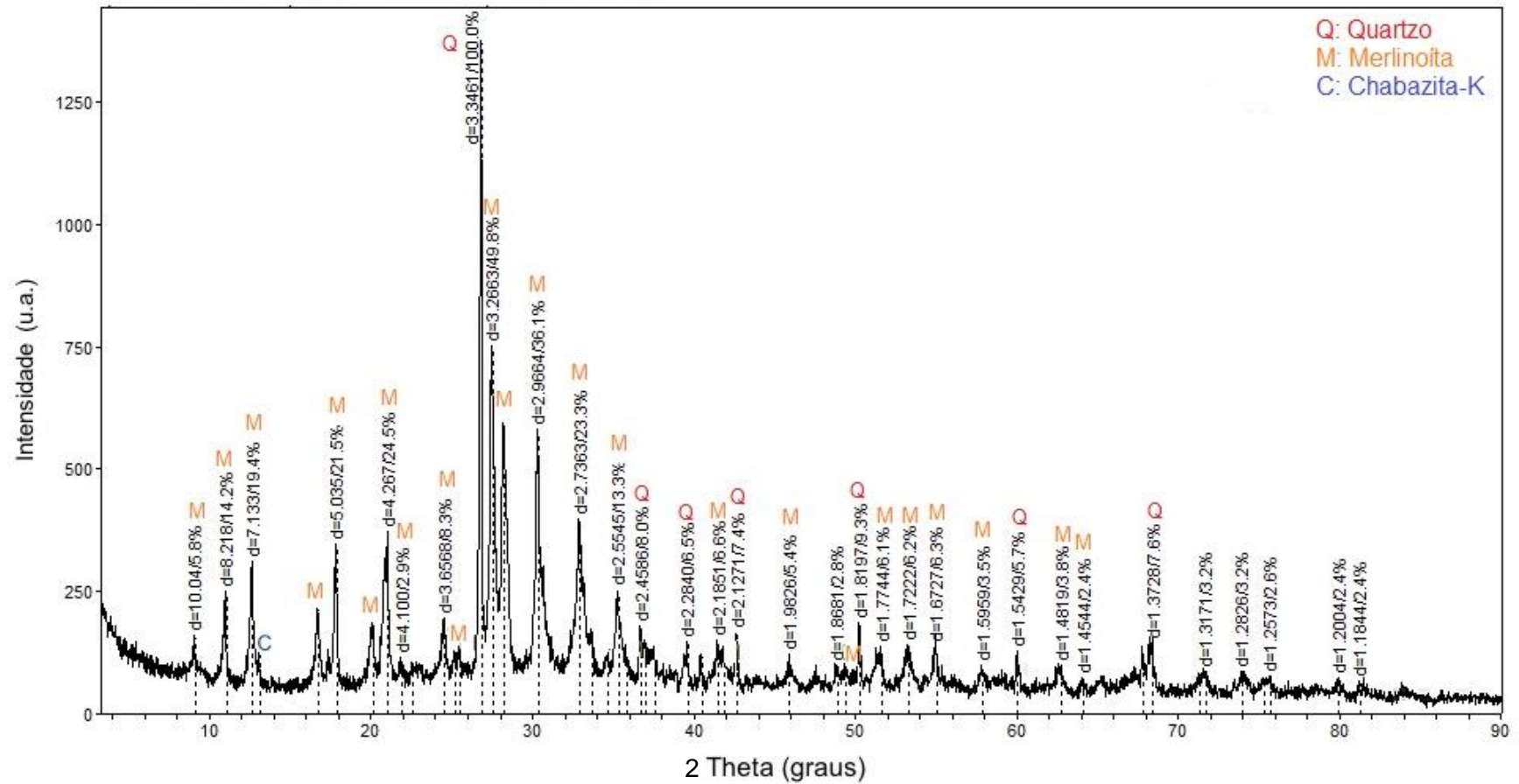


Figura 21 – Difratoograma referente ao ensaio 8.

