



Cinza de carvão como fonte de níquel⁽¹⁾.

Bruna Wurr Rodak⁽²⁾; Douglas Siqueira Freitas⁽²⁾; Geraldo Jânio Eugênio de Oliveira Lima⁽³⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da e Votorantim Metais S. A. e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

⁽²⁾ Doutorando(a) bolsista da CAPES; Universidade Federal de Lavras (UFLA); Lavras, Minas Gerais (MG); brunawurrrodak@hotmail.com; ⁽³⁾ Diretor do Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental (CAMPO); ⁽⁴⁾ Professor titular do Departamento de Ciência do Solo; UFLA.

RESUMO: O níquel (Ni) foi inserido recentemente na legislação de fertilizantes e ainda são escassos produtos comerciais fonte desse micronutriente. A cinza de carvão é um subproduto da geração de energia da metalurgia e devido suas características pode ser uma alternativa na fertilização e correção dos solos, bem como fonte de Ni. O objetivo foi verificar o conteúdo de Ni das cinzas leve (CL) e pesada (CP) oriundas do processo de geração de energia em caldeira a coque de petróleo, bem como verificar sua adequabilidade de utilização agrícola e ambiental de acordo com a legislação. Os teores totais de Ni em dez amostras de cada cinza foram determinados pelo método USEPA 3050-B e uma amostra, de cada uma das cinzas, foi caracterizada em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos foram analisados por meio de estatística descritiva e avaliados pela legislação vigente do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Os teores médios de Ni na CL e CP foram de 525,975 e 769,86 mg kg⁻¹, respectivamente. O processo de obtenção das cinzas influencia diretamente os teores desse micronutriente. Ambas as cinzas enquadram-se na categoria de corretivo de acidez e sodicidade e podem ser fonte de Ni. Estudos futuros sobre a forma química do Ni nas cinzas e eficiência agrônômica são necessários para adequação do produto.

Termos de indexação: legislação, corretivo, resíduo.

INTRODUÇÃO

O micronutriente Ni é constituinte estrutural da enzima urease que desdobra a uréia [CO(NH₂)₂] hidroliticamente em amônia (NH₃) e dióxido de carbono (CO₂) no tecido vegetal (Eskew et al., 1983; 1984; Brown et al., 1987), além de participar do processo de fixação biológica de nitrogênio (FBN), pois é cofator da enzima hidrogenase (Evans et al., 1987). Recentemente, o Ni foi inserido na legislação brasileira de fertilizantes na Instrução Normativa N° 05, de 23 de fevereiro de 2007 (MAPA, 2015) e ainda são escassos produtos comerciais fonte desse micronutriente.

A cinza de carvão, um subproduto - resíduo - oriundo da produção de energia a partir de carvão, tem sido considerada uma problemática ambiental, principalmente devido conter altos teores de metais potencialmente tóxicos, como o Ni (Pandey & Singh, 2010; Singh et al., 2010). No entanto, tais cinzas apresentam elevados conteúdos de macronutrientes, com destaque para cálcio (Ca) e magnésio (Mg), geralmente nas formas de sulfato, óxidos e hidróxidos (Mittra et al., 2005; Jala & Goyal, 2006; Basu et al., 2009; Skousen et al., 2013; Ram & Masto, 2014; Shaheen et al., 2014), característica essa que possibilita sua utilização na agricultura visando a correção do solo e como fonte de suplementação nutricional as plantas (Jala & Goyal, 2006; Mittra et al., 2005). Com tudo, ressalta-se que seu emprego esta condicionado aos teores de metal pesado estabelecidos pela legislação.

Dentro desse contexto, o objetivo foi verificar o conteúdo de Ni de duas cinzas oriundas do processo de geração de energia em caldeira a coque de petróleo, utilizado na metalurgia de Ni pela empresa Votorantim Metais Níquel S. A. Bem como verificar sua adequabilidade de utilização agrícola e ambiental de acordo com a legislação.

MATERIAL E MÉTODOS

A CL e CP são materiais secundários obtidos em fases distintas de um processo de geração de energia da empresa Votorantim Metais Níquel S. A., situada no Acampamento Macedo, Zona Rural, no município de Niquelândia, Goiás (GO). A geração de energia consiste na calcinação de uma mistura de coque de petróleo, calcário e areia. Obtendo como produto final - resíduo - sulfatos, óxidos e hidróxidos de Mg e principalmente de Ca, além de traços de metais pesados advindos do coque.

No período de 20 de outubro a 7 de novembro de 2014 foram coletadas amostras de CL e CP durante o processo de geração de energia da caldeira da metalurgia, a coleta foi realizada em dias intercalados totalizando dez amostras de cada cinza.

O teor total de Ni foi quantificado nas amostras pelo método USEPA 3050-B (USEPA, 1998) no laboratório de Caracterização de Resíduos Sólidos do Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental

(CAMPO). Uma amostra de cada cinza foi caracterizada em MEV no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), Departamento de Fitopatologia (DFP) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Para observação no MEV (Zeiss EM 109) as amostras secas foram alocadas sob fita adesiva dupla-face previamente fixada em *stubs* de alumínio, posteriormente foram recobertas com ouro.

Os resultados obtidos foram analisados por meio de estatística descritiva e avaliados quando a adequabilidade de utilização agrícola e ambiental considerado as legislações vigentes para a produção e o comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes do MAPA (2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor médio total de Ni na CL foi de 525,975 mg kg⁻¹ enquanto a CP apresentou teor médio maior de 769,86 mg kg⁻¹ (**Tabela 1**). Esses teores se enquadram aos relatados na literatura, principalmente pra CL, onde se observa variações entre 6,3 a 4.300 mg kg⁻¹ (**Tabela 2**). As diferenças consideráveis nos valores das cinzas, quando comparadas a outros trabalhos, deve-se a natureza e características inerentes do coque e calcário, bem como do processo de produção distintos.

Os maiores teores de Ni verificados na CP em comparação a CL deve-se provavelmente a processo de obtenção, pois a separação das cinzas ocorrem em função de suas densidades, 0,82 e 1,64 g cm⁻³ para CL e CP, respectivamente. A CL é arrastada e resfriada por uma corrente de ar, juntamente com gases residuais oriundos da queima, enquanto, a CP por sedimentação no leito da caldeira, sendo retirada por rosca transportadora e resfriada nessa etapa. Portanto, a CP possui uma granulometria mais grosseira (**Figura 1 e 2**).

Embasado nas características físicas e químicas, as cinzas se tratam de um calcário calcinado em mistura com sulfatos, que poderiam, a priori, ser enquadradas como corretivo de acidez e sodicidade do solo, condicionador de subsuperfície, fonte de macronutrientes secundários e micronutrientes - fertilizante mineral complexo. Entretanto, segundo a legislação vigente não cumpriram as exigências estabelecidas nos dois últimos casos.

A Instrução Normativa N° 27, de 5 de junho de 2006, estipula o teor de 175 mg kg⁻¹ como limite máximo admitido para o metal Ni para condicionadores do solo, logo, ambas as cinzas estudadas excedem esse teor, conseqüentemente, não cumprindo as exigências estabelecidas para produtos dessa natureza.

Em relação aos fertilizantes minerais complexos,

a Instrução Normativa N° 05, define-os com um produto formado de dois ou mais compostos químicos, resultante da reação química de seus componentes, contendo dois ou mais nutrientes, logo, o processo de obtenção das cinzas poderia inviabilizar sua adequação como fertilizante, uma vez que, a areia adicionada no final do processo não reage quimicamente com os demais compostos.

Tabela 1 - Estatística descritiva dos teores de níquel (Ni) na cinza pesada (CP) e cinza leve (CL) (mg kg⁻¹).

Especificação	CL	CP
Menor valor	497,05	421,6
Maior valor	565,7	1.105,9
Amplitude	68,65	684,3
Média	525,975	769,86
Mediana	519,3	823,1
Moda	-	-
Desvio padrão	24,084	216,978
Variância	580,08	47.079,79
Coef. Variação ⁽¹⁾	4,579	28,184

Método de quantificação USEPA 3050-B.

Tabela 2 - Compilação de teores de níquel (Ni) (mg kg⁻¹) na cinza leve (CL) e cinza pesada (CP).

Teores	Referência
Cinza leve	
6,3 a 4.300	
15	
13	
44,2	Shaheen et al. (2014)
204,8	
88	
48	
35 a 76	Li et al. (2014)
48,9	Sing & Agrawal (2010)
10 a 3.000	Haynes (2009)
13 a 296,2	Gupta et al. (2002)
10,5 a 242	Yunusa et al. (2006)
50,4	Dahl et al. (2002)
Cinza pesada	
26 a 31	
38,33	
19,46 a 39,43	Kisku et al. (2012)
33,23	Sushil & Batra (2006)
35,65	Bhangare et al. (2011)
39,43	Mandal & Sinha (2014)
27,2	

Portanto, a CL e CP se enquadrariam apenas como corretivo de acidez ou sodicidade do solo, uma vez que para essa categoria de insumo, a Instrução Normativa N° 27, não estipula teor limite para o Ni. Ressalta-se, contudo, que devido os altos



teores quantificados desse metal nas cinzas estudos adicionais sobre a forma química do Ni nas cinzas, composto químico solúvel ou não, são de extrema importância para compreensão do comportamento desse metal, bem como a realização de experimentos visando comprovar sua eficiência agrônômica.

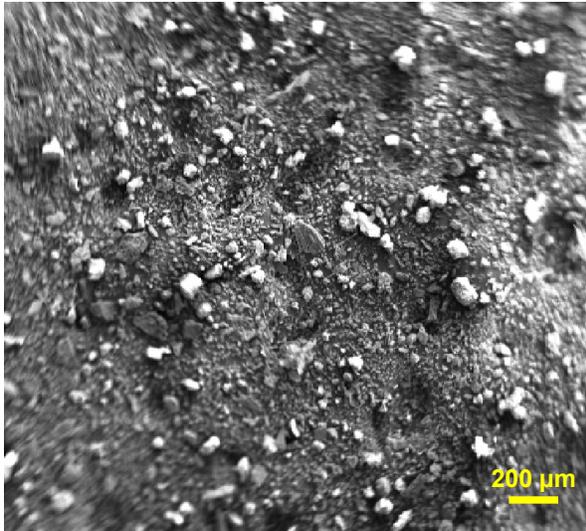


Figura 1 - Cinza leve (CL) com aumento de 67x em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

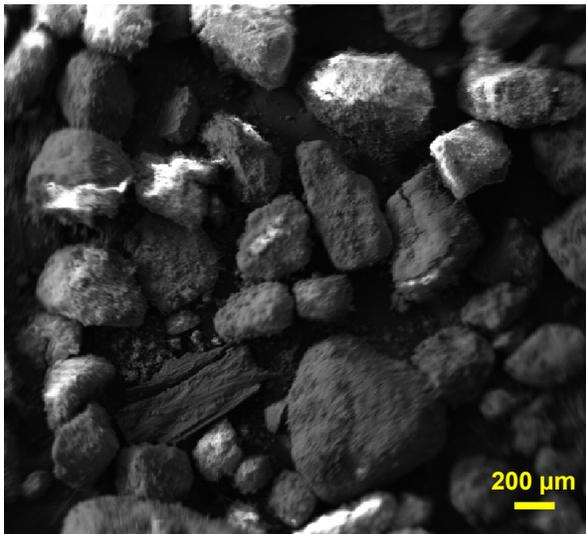


Figura 2 - Cinza pesada (CP) com aumento de 67x em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

CONCLUSÕES

Os teores médios de Ni na CL e CP foram de 525,975 e 769,86 mg kg⁻¹, respectivamente. O processo de obtenção das cinzas influencia

diretamente nos teores desse micronutriente. Ambas as cinzas enquadram-se na categoria de corretivo de acidez e sodicidade do solo segundo legislação vigente e podem ser fonte de Ni. Estudos futuros da forma química do Ni nas cinzas e eficiência agrônômica são necessários para adequação do produto.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFLA, CAPES, CNPq, FAPEMIG, FAPEG, CAMPO e a Votorantim Metais S. A.

REFERÊNCIAS

BASU, M.; PANDE, M.; BHADORIA, P. B. S. & MAHAPATRA, S. C. Potential fly-ash utilization in agriculture: a global review. *Progress in Natural Science*, 19:1173-1186, 2009.

BHANGARE, R. C.; AJMAL, P. Y.; SAHU, S. K.; PANDIT, G. G. & PURANIK, V. D. Distribution of trace elements in coal and combustion residues from five thermal power plants in India. *International Journal of Coal Geology*, 86:349-356, 2011.

BROWN, P. H.; WELCH, R. M. & CARY, E. E. Nickel: a micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiology*, 85(3):801-803, 1987.

DAHL, O.; PÖYKIÖ, R. & NURMESNIEMI, H. Concentrations of heavy metals in fly ash from a coal-fired power plant with respect to the new Finnish limit values. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 10:87-92, 2008.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M. & CARY, E. E. Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher-plants. *Science*, 222(4624):621-623, 1983.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M. & NORVELL, W. A. Nickel in higher plants: further evidence for an essential role. *Plant Physiology*, 76(3):691-693, 1984.

EVANS, H. J.; HARKER, A. R.; PAPEN, H.; RUSSELL, S. A.; HANUS, F. J. & ZUBER, M. Physiology, biochemistry and genetics of the uptake hydrogenase in rhizobia. *Annual Review of Microbiology*, 41:335-361, 1987.

GUPTA, D. K.; RAI, U. N.; TRIPATHI, R. D. & INOUHE, M. Impacts of fly-ash on soil and plant responses. *Journal of Plant Research*, 115:401-409, 2002.

HAYNES, R. J. Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites - challenges and research needs. *Journal of Environmental Management*, 90:43-53, 2009.

JALA, S. & GOYAL, D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production: a review. *Bioresource Technology*, 97:1136-1147, 2006.



KISKU, G. C.; YADAV, S.; SHARMA, R. K. & NEGI, M. P. S. Potential environmental pollution hazards by coal based power plant at Jhansi (UP) India. *Environmental Earth Sciences*, 67:2109-2120, 2012.

LI, J.; ZHUANG, X.; FONT, O.; MORENOB, N.; VALLEJO, V. R.; QUEROLB, X. & TOBIAS, A. Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 265:242-252, 2014.

MANDAL, A. K. & SINHA, O. P. Review on current research status on bottom ash: an Indian prospective. *Journal of the Institution of Engineers (India): Series A*, 95(4):277-297, 2014.

MITTRA, B. N.; KARMAKAR, S.; SWAIN, D. K. & GHOSH, B. C. Fly ash - a potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system. *Fuel*, 84:1447-1451, 2005.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Legislação. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/fertilizantes/legislaacao>>. Acesso em: 8 abr. 2015.

PANDEY, V. C. & SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 136:16-27, 2010.

RAM, L. C. & MASTO, R. E. Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews*, 128:52-74, 2014.

SHAHEEN, S. M.; HOODA, P. S. & TSADILAS, C. D. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements - a review. *Journal of Environmental Management*, 145:249-267, 2014.

SINGH, A. & AGRAWAL, S. B. Response of mung bean cultivars to fly ash: Growth and yield. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73:1950-1958, 2010.

SINGH, R. P.; GUPTA, A. K.; IBRAHIM, M. I. & MITTAL, A. K. Coal fly ash utilization in agriculture: its potential benefits and risks. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9:345-358, 2010.

SKOUSEN, J.; YANG, J. E.; LEE, J. S. & ZIEMKIEWICZ, P. Review of fly ash as a soil amendment. *Geosystem Engineering*, 16:249-256, 2013.

SUSHIL, S. & BATRA, V. S. Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India. *Fuel*, 85:2676-2679, 2006.

USEPA. Method 3050 B. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/in dex.htm>>. Acesso em: fev. 2015.

YUNUSA, I. A. M.; EAMUS, D.; DESILVA, D. L.; MURRAY, B. R.; BURCHETT, M. D.; SKILBECK, G. C. & HEIDRICH, C. Fly-ash: An exploitable resource for management of Australian agricultural soils. *Fuel*, 85:2337-2344, 2006.