

### 3. As zeólitas

#### 3.1. Origem

As zeólitas naturais têm a sua origem na precipitação dos fluidos contidos nos poros, nas ocorrências hidrotermais ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, actividade dos iões e pressão parcial da água são factores determinantes na formação dos diferentes tipos de zeólitas (Luz, 1994).

Existem seis ambientes geológicos onde as zeólitas têm maior incidência: salino ou lagos alcalinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos (Mumpton, 1973; Clifton, 1987; Luz 1994).

Segundo Luz (1994), Rezende (1997) e Mumpton (1999), nas últimas décadas têm ocorrido diversas investigações sobre zeólitas, como demonstram os artigos e livros publicados anualmente. Devido às suas características físicas e químicas, as utilizações destes minerais são muito diversificadas, embora as principais sejam:

- a. Utilização como substrato artificial para plantas;
- b. Agente solubilizador de apatite para adubação fosfatada das culturas;
- c. Condicionador de solos agrícolas;
- d. Utilização na produção de fertilizantes de libertação lenta;

- e. Formulações de herbicidas, insecticidas e fungicidas;
- f. Descontaminação de metais pesados, nomeadamente Cu, Cr, Pb e Zn e isótopos radioactivos ( $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Cr}^{137}$ );
- g. Suplemento na alimentação animal;
- h. Tratamento de resíduos orgânicos;
- i. Preservação de frutas, grãos e sementes;
- j. Produção de adubos organo-minerais.

É importante, apresentar as principais características e propriedades das zeólitas naturais que motivam a sua utilização na agricultura, assim como os mecanismos que possibilitam o aumento da eficiência de utilização dos fertilizantes naturais.

Segundo as estimativas do United States Geological Survey, a produção anual mundial de zeólitas naturais está entre 2,5 e 3 milhões de toneladas (Virta, 2007).

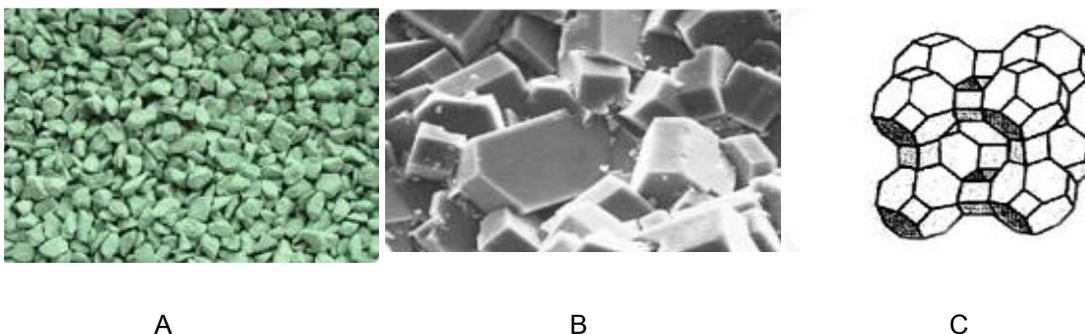
De acordo com Virta (2007), aproximadamente 57,400 toneladas de zeólitas naturais foram comercializadas em 2007 nos Estados Unidos, enquanto em 2006 esse valor foi de 55,900 toneladas. As utilizações da zeólita foram, por ordem decrescente, as seguintes: alimentação animal, cama para animais domésticos, tratamento de água, aplicações em horticultura (condicionador de solo e substrato), absorvente de óleos, catalisador de fungicidas e insecticidas, absorvente de gases (nomeadamente em locais

confinados onde se procede à criação de animais), tratamento de efluentes e aquacultura. Os três primeiros usos corresponderam aproximadamente a 70% do total comercializado. As zeólitas mais exploradas a nível mundial são a clinoptilolita (Fig. 4A), mordenita, heulandita e a phillipsita (Virta, 2007).

### 3.2. Constituição

Desde a descoberta até à actualidade, as zeólitas foram consideradas como um dos grupos de minerais mais abundantes sobre a terra. Estão identificadas mais de 50 espécies naturais, sendo a clinoptilolita a mais representativa, tanto nos solos como nos sedimentos (Ming e Dixon, 1987).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos (Fig.4B) hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas (Fig. 4C), formadas por tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , de constituição  $TO_4$  (T=Si, Al, B, Ge, P, Co...), ligados entre si por átomos de oxigénio (Luz, 1994; Luna e Schuchardt, 2001). Quando os anéis de tetraedros se unem, compõem um sistema de canais, de cavidades e de poros.



**Fig. 4.** A - Fertisol, produto comercial da Cp. B - Fotografia ao microscópio da Cp. C - Representação gráfica da clinoptilolita (Cp). (Zeotech International Co., 2008).

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula  $TO_4$ , T representa Si ou o Al.

A fórmula química por célula unitária é:  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot m H_2O$ ,  
onde:

- M é o catião de valência n, m é o número de moléculas de água e (x+y) é o número de tetraedros por célula unitária.

Considerando a carga trivalente do alumínio em particular, os tetraedros de  $AlO_4$  induzem cargas negativas na estrutura das zeólitas.

As zeólitas são catalisadoras eficientes porque a aproximação “forçada” entre moléculas reagentes, sob a influência dos fortes potenciais hidrostáticos existentes no interior das cavidades e dos poros, provoca um abaixamento da energia de activação necessária ao fenómeno da catálise (Luz, 1994; Luna e Schuchardt, 2001).

A carga negativa do arranjo aniónico de Al – O - Si é compensada por catiões de troca, como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ , que vão ocupar posições específicas nas cavidades e canais do aglomerado zeolítico. Segundo Reháková (2004), as zeólitas são compostos de inclusão. Nestes a substituição parcial de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  resulta num excesso de carga negativa que é compensada por catiões alcalinos e alcalino-terrosos.

A estrutura de canais e cavidades interligadas confere às zeólitas inúmeras características vantajosas, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade (Quadro 2) e grande volume de vazios (quando desidratada); estabilidade da estrutura cristalina; elevada capacidade de troca catiónica;

canais uniformes (mesmo desidratada); capacidade de retenção de gases e vapores e propriedades catalíticas (Vaughan, 1978; Ming e Mumpton, 1989).

A facilidade em reter e libertar água e catiões sem alterar a sua estrutura (Mumpton, 1999; Kithome *et al.*, 1999), promovendo a adsorção e a troca de iões, proporciona o seu uso potencial, no campo e como substrato (Harland *et al.*, 1999).

**Quadro 2.** Fórmulas e propriedades de algumas espécies de zeólita (Embrapa, 2008).

Zeólita	Fórmula	Volume vazio* (%)	Dimensão dos canais (Å)	Estabilidade térmica	CTC** (meq.g <sup>-1</sup> )
Analcima	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ).122H <sub>2</sub> O	18	2,6	Alta	4,54
Chabazita	(Na <sub>2</sub> ,Ca) <sub>6</sub> (Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> ).40H <sub>2</sub> O	47	3,7 X 4,2	Alta	3,81
Clinoptilolita	(Na <sub>4</sub> K <sub>4</sub> )(Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O	39	3,9 x 5,4	Alta	2,54
Erionita	(Na,Cas,K) <sub>9</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ).27H <sub>2</sub> O	35	3,6 X 5,2	Alta	3,12
Faujasita	Na <sub>58</sub> (Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>384</sub> ).27H <sub>2</sub> O	47	7,4	Baixa	3,39
Ferrierita	(Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).18H <sub>2</sub> O	39	4,3 x 5,5 3,4 X 4,8	Baixa	2,33
Heulandita	Ca <sub>3</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O	28	4,0 x 5,5 4,4 X 7,2 4,1 x 4,7	Alta	2,91
Laumontita	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> ).16H <sub>2</sub> O	31	4,6 X 6 , 3	Baixa	4,25
Mordenita	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O	47	2,9 X 5,7 6,7 X 7,0	Alta	2,29
Phillipsita	(Na,K) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> ).20H <sub>2</sub> O	50	4,2 X 4,4 2,8 X 4,8 3,3	Alta	3,87
Estilbita	(CaO) <sub>0.82</sub> (Na <sub>2</sub> O) <sub>0.19</sub> (K <sub>2</sub> O) <sub>0.15</sub> (MgO) <sub>0.56</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.30</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0.11</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.85</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.7</sub>				2,5

\*Determinado pelo conteúdo de água. \*\* Capacidade de troca catiônica.

### 3.3. Utilização agrícola

As três propriedades de maior relevância destes minerais são a elevada capacidade de troca catiônica, a alta capacidade de retenção de água nos canais e a elevada capacidade de captura de iões, que lhe conferem grande

aptidão para utilização na agricultura. As zeólitas são usadas em culturas zeônicas, nas quais as plantas são cultivadas em substrato artificial, composto pelo mineral concentrado zeolítico misturado com rochas fosfatadas, funcionando como um sistema de libertação gradual e renovável de nutrientes para as plantas (Bernardi *et al.*, 2008).

Segundo Luz (1995), há mais de 500 anos que o Japão usa a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura, pois a capacidade de troca catiónica das zeólitas favorece a retenção pelo solo de nutrientes como o potássio e o azoto. Por outro lado, devido à sua alta capacidade de retenção de água, também é utilizada neste país para aumentar a água disponível do solo.

As zeólitas adicionadas aos fertilizantes actuam ao nível da retenção de nutrientes e ainda melhoram algumas características físicas e químicas do solo. A presença de clinoptilolita aumenta a retenção de nutrientes na zona radical, permitindo a utilização pelas plantas no momento mais necessário. Consequentemente, melhora a eficiência do uso de fertilizantes, reduzindo as perdas por lixiviação, especialmente de N e de K, intensificando o crescimento das plantas (Flanigen e Mumpton, 1981; Mumpton, 1999).

Segundo Reháková (2004), a estrutura da clinoptilolita natural é ideal para processos de troca iónica, absorção e adsorção. Devido à sua estrutura e propriedades, este material natural, inerte e não tóxico pode ser usado como um transportador libertando lentamente os fertilizantes, bem como outros

agroquímicos, fármacos e desinfectantes. A zeólita natural pode ainda ser utilizada para melhorar as propriedades físicas dos solos e para o tratamento de solos contaminados, removendo possíveis contaminantes do solo tais como metais pesados e outros compostos tóxicos.

Por se tratar de um material não tóxico, ecologicamente vantajoso e acessível, as zeólitas naturais, adaptam-se bem aos usos agrícolas actuais, tal com a agricultura biológica, para a qual o Fertisol está certificado.

As zeólitas naturais são transportadoras (“carriers”) apropriadas para vários adubos. Os nutrientes são libertados de forma gradual, não só no primeiro ano da cultura, mas também no segundo e seguintes. Muito importante é também a capacidade de hidratação e desidratação das zeólitas que podem ser utilizadas para melhorar o equilíbrio de água no solo, especialmente no cultivo de hortícolas sensíveis à humidade, na vinha, fruteiras e ornamentais. É ecologicamente vantajoso pois compostos activos e nutrientes são lavados no solo de forma lenta e gradual. Em caso de chuvas torrenciais que não são libertados para o solo de uma só vez e, portanto, não há poluição dos aquíferos ou dos rios vizinhos (Bekkum, 1991).

### 3.3.1. Efeito nas características do solo

#### 3.3.1.1. Físicas

O uso de condicionadores do solo, como a clinoptilolita (Quadro 3.), representa uma alternativa para aumentar a capacidade de retenção de água e de nutrientes nos solos arenosos. O conceito de condicionadores é descrito como a aplicação de materiais aos solos para modificar favoravelmente propriedades físicas adversas, tais como baixa capacidade de retenção de água e excessiva permeabilidade (Stewart, 1975).

A clinoptilolita actua melhorando a eficiência do uso de água através do aumento da capacidade de retenção de água no solo e conseqüentemente da sua maior disponibilidade às espécies vegetais (Maloupa *et al.*, 1992).

Issa *et al.* (2001), destacaram que a alta produtividade obtida no ensaio que realizaram com gerberas, foi devido à presença de zeólita no substrato, que conferiu não só o aumento da capacidade troca catiónica, mas também melhorou a gestão da água.

Bernardi *et al.* (2004), confirmaram que solos muito arenosos, com baixa capacidade de agregação de partículas, condicionada pelos baixos teores de argila e de matéria orgânica, muito susceptíveis à erosão beneficiaram de aumentos de 10%, 38% e 67 % na quantidade de água disponível em relação à testemunha, respectivamente, com a adição das doses de 3,3%, 6,7% e 10% de zeólita ao solo.

Quadro 3. Composição e propriedades da clinoptilolita. (Adaptado de Reháková et al., 2004)

<b>Composição Mineral</b>			
Clinoptilolita	84%	Plagioclase	3-4%
Cristobalita	8%	Rutilo	0,1-0,3%
Argila	4%	Quartzo	vestígios
<b>Composição Química</b>			
SiO <sub>2</sub>	65,0-71,3%	MgO	0,6-1,2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5-13,1%	Na <sub>2</sub> O	0,2-1,3%
CaO	2,7-5,2%	TiO <sub>2</sub>	0,1-0,3%
K <sub>2</sub> O	2,2-3,4%	Si/Al	4,8-5,4%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7-1,9%		
<b>Propriedades Físicas</b>			
Temperatura de fusão	1340°C	Porosidade	24-32%
Resistência à compressão	33Mpa	Diâmetro dos poros	0.4 nm (4 Å)
Peso específico	2200-2440 kg/m <sup>3</sup>	Densidade relativa	70%
Peso volumico	1600-1800 kg/m <sup>3</sup>	Brilho	70%
Cor	verde-cinza	Dureza Mohs	1,5-2,5
Odor	inodoro	pH	6,8-7,2
<b>Propriedades Troca iônica</b>			
Troca total	Ca <sup>+2</sup> 0,64–0,98 mol/kg	K <sup>+</sup> 0,22–0,45 mol/kg	
	Mg <sup>+2</sup> 0,06–0,19 mol/kg	Na <sup>+</sup> 0,01–0,19 mol/kg	
Capacidade de troca parcial NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	min 0,70 mol/kg		
Capacidade de troca total NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,2–1,5 mol/kg		
<b>Selectividade</b>			
Cs <sup>+</sup> > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Pb <sup>2+</sup> > K <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Ba <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup> ; Zn <sup>2+</sup>			

### 3.3.1.2. Químicas

As zeólitas actuam ao nível da eficiência da utilização de nutrientes pelas culturas, por exemplo ao nível do aumento da disponibilidade de P dos fosfatos, no melhor aproveitamento do N (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e na redução das perdas por lixiviação dos catiões de troca (especialmente K<sup>+</sup>).

Existem diversos processos que interferem na dinâmica do azoto no solo, como a lixiviação, imobilização-mobilização, nitrificação, desnitrificação e

mineralização. Estes processos provocam grandes alterações na disponibilidade deste nutriente para as plantas. Por isso, o conhecimento e avaliação das perdas de fertilizante azotado aplicado no solo são essenciais para estabelecer estratégias visando aumentar a eficiência e minimizando o impacto ambiental. As perdas podem ocorrer por erosão, lixiviação de nitratos, volatilização de amoníaco ou desnitrificação. A quantidade de N perdido por volatilização, após aplicação de ureia sobre a superfície do solo, pode atingir níveis de 80% do N aplicado (Cabezas *et al.*, 1997). Essas perdas variam muito em função das condições de clima e de solo, ao nível do teor de argila, matéria orgânica e capacidade de troca catiónica do solo (Bouwmeeter *et al.*, 1985, citado por Cabezas *et al.*, 1997). É possível reduzi-las adicionando zeólitas aos fertilizantes, uma vez que a clinoptilolita controla a retenção e libertação de  $\text{NH}_4^+$ . O princípio de acção da zeólita na conservação do  $\text{NH}_4^+$  faz-se através da diminuição da concentração do elemento na solução pela troca de catiões. Além de reter grandes quantidades de ião amónio, o mineral ainda interfere no processo de nitrificação (Komarneni, 1997). Assim, é de esperar que a mistura de zeólitas com a ureia aumente a eficiência desta fonte de azoto.

Mumpton (1984), observou que o processo de adsorção de metais é influenciado pela natureza da zeólita, ou seja, é fundamental que se conheça a sua composição química, capacidade de troca catiónica (CTC), tamanho dos poros e outras características. A grande CTC deve-se ao desequilíbrio de

cargas que a leva a atrair o catião mais próximo, de forma a manter a neutralidade (Luz, 1995).

Um ensaio conduzido por Jha e Hayashi (2009), concluiu que a CTC teórica da clinoptilolita é de cerca de 2,16 meq/g, e que permite a troca de azoto com o sódio e potássio. Esta CTC tem sido “aproveitada” de forma eficaz para a agricultura, onde a clinoptilolita é saturada com  $\text{NH}_4^+$  e depois incorporada no solo antes das culturas. Age como um adubo de libertação lenta, permitindo às plantas extrair o ião amónio sequestrado na clinoptilolita. A maior parte do  $\text{NH}_4^+$  sequestrado na zeólita está indisponível para as bactérias nitrificantes por causa do tamanho reduzido dos poros (4 - 5 Ångström (Å)) da estrutura cristalina.

A capacidade de troca catiónica da zeólita varia em função da relação entre Sílica e o Alumínio (Si/Al). É expressa em função do número de catiões por unidade de massa ou volume, disponível para troca. A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies activas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a capacidade de troca catiónica (Luz, 1995).

A composição química das zeólitas é caracterizada por variações na relação Si /Al, bem como na composição dos catiões de troca. A razão Si/Al varia entre 4 e 5,5 e os minerais com baixo teor em sílica são normalmente enriquecidos com cálcio, enquanto os que possuem elevado teor em sílica são na maioria enriquecidos com potássio, sódio e magnésio (Çulfaz, 2003).

Geralmente as zeólitas com baixa relação Si/Al têm maior capacidade de troca, embora existam algumas exceções, devido à presença de impurezas ou variações na composição do mineral (Breck, 1984).

O projecto desenvolvido por Dyer e White (1999), consistiu em descrever as propriedades termodinâmicas em processos de troca entre a clinoptilolita e os catiões  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Através deste, foi possível provar que as zeólitas com elevada razão Si/Al, possuem carga estrutural relativamente elevada (Collela, 1996) e preferência por catiões de maior valência e de raio iónico menor, pelo facto de existir uma distância menor entre os aniões ( $\text{AlO}_2$ ) adjacentes da estrutura zeolítica (Bosco *et al.*, 2004). A Heulandite, por exemplo, possui o mesmo tipo de rede cristalina que a clinoptilolita, mas tem o cálcio como catião dominante, ao invés do sódio ou potássio, logo, tem características diferentes em termos de retenção de catiões.

Inglezakis *et al.* (2003), afirmou que as zeólitas naturais tendem a elevar a acidez da solução. Como é natural, esta sofre alterações durante a troca iónica quando os iões  $\text{H}^+$  alternam com os catiões presentes na estrutura da zeólita. Assim, durante o processo de troca iónica, a acidez altera-se, não só, devido à absorção de  $\text{H}^+$  pela clinoptilolita, mas também devido à absorção de catiões metálicos, que têm a tendência de originar soluções ácidas. O intervalo em que varia a acidez quando ocorre a troca iónica deve ser rigorosamente especificado. Desta forma, concluiu-se que a selectividade da clinoptilolita para os catiões metálicos depende da acidez inicial da solução.

Para Inglesakis *et al.* (2001), a ligação entre a selectividade e a normalidade da solução é bem conhecida. Quando os catiões presentes inicialmente no mineral têm valências diferentes dos catiões inicialmente presentes na solução, como é o caso mais comum, a selectividade do mineral tende para iões de maior valência e aumenta com o aumento da diluição. Por outro lado, quando os iões têm a mesma valência, a tendência para que ocorram trocas é muito pequena.

De outro estudo de selectividade realizado por Inglezakis *et al.* (2003), surgiu a seguinte série:  $Pb^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  utilizando soluções de um, dois, e quatro componentes, para clinoptilolita natural. Além disso, o efeito da clinoptilolita na acidez das soluções foi examinado em conjunto com o efeito da acidez sobre a absorção de metais pesados pela clinoptilolita. Por isso, podemos supor que a presença de clinoptilolita no solo, a médio/longo poderá acidificá-lo. Este aspecto será relevante em solos cujo pH é elevado devido à acumulação de sais (salinização), ou seja, a aplicação de clinoptilolita tende a promover um abaixamento do pH bem com a retenção de parte do sódio que a origina.

Cada zeólita, dependendo da sua composição e relação Si/Al, tem a sua série de selectividade. Por exemplo, para uma clinoptilolita rica em sódio foi deduzida a seguinte série de selectividade (Inglesakis *et al.*, 2001):

$Pb^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Na^+ > Pb^{2+} > NH_4^+ > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > CO_2^+$ . No entanto, alguns dados para outra clinoptilolita natural também

estão disponíveis. Segundo Inglesakis *et al.* (2003), a série de selectividade observada foi a seguinte:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Cs^{2+} > Ni^{2+}$ .

### 3.3.2. Influência em algumas culturas

Bernardi *et al.* (2008), avaliaram o efeito da adição de um concentrado de zeólitas enriquecido com N, P e K, usado como substrato de cultivo para *Citrus limonia* Obsbeck (limão chinês), até aos 90 dias. Os resultados indicaram que a adição de 6,2 g por vaso, desse concentrado, 70% de zeólita natural com  $KNO_3$  e 30% de zeólita natural acidificada misturada com apatite, aumentou significativamente as produções de matéria seca das folhas, do caule e raízes, matéria seca total e também a altura e diâmetro do caule.

Junrungreang *et al.* (2002), demonstraram os efeitos benéficos da mistura de zeólita ( $250 \text{ kg ha}^{-1}$ ) com NPK 15:15:15 ( $625 \text{ kg ha}^{-1}$ ), na Tailândia, com cultura de cana do açúcar, aumentando a produtividade de 66 para  $90 \text{ t ha}^{-1}$ .

Bernardi (2005), realizou um trabalho com o objectivo de avaliar e relacionar a produção e teores de N, P e K na alface, utilizando 20, 40, 80 e 160 g zeólitas/vaso enriquecidas com  $H_3PO_4$ / apatite,  $KNO_3$  e  $KH_2PO_4$ , além de uma testemunha com solução nutritiva. Avaliou a produção de alface e os teores de N, P e K no tecido da parte aérea. A alface cultivada com zeólita enriquecida com fontes de fósforo apresentou maior produção, mas qualidade visual semelhante à alface testemunha, cultivada apenas com solução nutritiva.

Houve correlações significativas entre os teores de N e os atributos sensoriais, cor e tamanho, assim como nos teores de P e no tamanho das plantas.

Segundo Tsadilas e Argyropoulos (2005), além da aplicação de clinoptilolita (Cp) ter aumentado a produção total de trigo, (matéria seca da palha e grão) em 52% (de 21,1 g/vaso na testemunha para 32,0 g/vaso com tratamento com 60 t ha<sup>-1</sup> de Cp), a sua influência foi superior na produção de grão relativamente à produção de palha.

A adição de clinoptilolita resultou ainda no aumento do nível de absorção de N total, cerca de 141% (de 156 mg/vaso na testemunha, para 376 mg/vaso do tratamento com 60 ton de Cp). No caso da palha, o aumento foi de 133% (de 125 mg/vaso na testemunha, a 291 mg/vaso no tratamento com 60 t ha<sup>-1</sup> de Cp), enquanto para o grão foi de 126% (de 31 mg/vaso na testemunha, para 70 mg/vaso no tratamento com 60 t ha<sup>-1</sup> de Cp), resultando assim, num uso mais eficiente da adubação azotada. A dose de aplicação óptima de Cp foi estimada em 15 t ha<sup>-1</sup>.

Experiências conduzidas em ensaios de campo por Reháková *et al.* (2004), utilizando Zeomix, um adubo composto, com adição de clinoptilolita, aplicando doses de 300 kg por hectare em trigo de Inverno ao longo de três anos conduziram à estabilização da produção em 4,0 toneladas por hectare, com teor de glúten 26%. A mesma equipa de investigadores estudou ainda a aplicação de doses de 400 kg ha<sup>-1</sup> em colza de Inverno, 300 kg ha<sup>-1</sup> em cevada, e 350 kg ha<sup>-1</sup> em beterraba, atingindo produções de 3,5 toneladas na

primeira, parâmetros de qualidade do malte considerados excelentes e um teor proteico de 11% na cevada e no caso do açúcar proveniente da beterraba, o teor aumentou para valores entre 16% e 18%.

A dinâmica de libertação dos nutrientes, em fertilizantes aos quais foi adicionada clinoptilolita foi também estudada pela mesma equipa. Para este fim, foi cultivada cevada de Primavera (*Hordeum vulgare*), paralelamente em vasos com fertilizantes enriquecidos com zeólita e vasos com adubo padrão (azoto, fósforo e potássio). Numa fase inicial, o crescimento foi mais lento, observando-se a libertação gradual dos nutrientes no fertilizante com zeólita. Nos primeiros dias as plantas em vasos com fertilizantes padrão cresceram mais rapidamente quando comparados àquelas com adubação com zeólita. A libertação gradual de nutrientes no fertilizante com clinoptilolita foi confirmada pelos valores inferiores de biomassa nas diferentes partes da planta, acima do solo, especialmente na primeira fase de crescimento, em relação ao padrão (NPK). Por outro lado, o conteúdo em matéria seca, especialmente nas raízes, foi superior com a zeólita. Daqui concluiu-se que a biomassa resultante da cevada, após o uso de fertilizantes com zeólita, atinge um índice de colheita mais favorável, provando que a utilização deste tipo de fertilizantes tem uma influência positiva na condução de assimilatos para órgãos da planta determinantes para a produção da cultura.

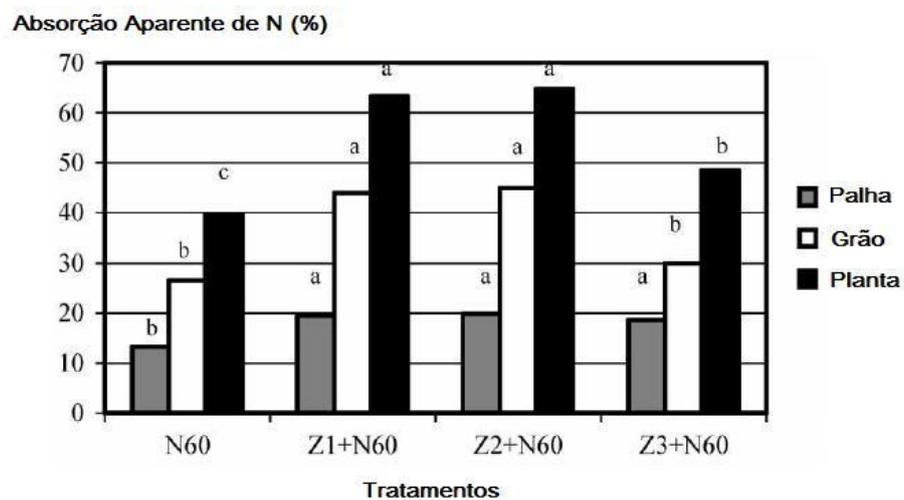
Outras conclusões avançadas pelo mesmo estudo, confirmam mais uma vez a libertação gradual de nutrientes, principalmente o azoto, e são baseadas

nos seguintes factos: na fase de formação da espiga, o teor de azoto foi menor (5,6%) com o adubo enriquecido do que com o adubo padrão (8,9%). Na fase de formação do caule a cevada com menor teor de azoto afixa menos, no entanto muitos dos filhos, que são espigas potenciais, não originam espigas produtivas. A densidade de biomassa não é excessivamente densa, o que reduz a susceptibilidade a fungos e decisivamente o fertilizante enriquecido com zeolita leva a melhores resultados produtivos (Reháková, 2004).

### **3.3.3. Influência na cultura do arroz**

Kavoosi (2007) estudou o efeito da aplicação de clinoptilolita num campo de arroz no Irão a partir da utilização de três níveis 8, 16 e 24 toneladas por hectare, que foram incorporados no solo com adição de 60 kg ha<sup>-1</sup> de azoto na forma de ureia e sem adição de azoto. Os resultados obtidos demonstraram um efeito positivo significativo dos tratamentos sobre a produção de palha, grão e taxa de afixamento do arroz. Todos os níveis de clinoptilolita com azoto apresentaram um aumento significativo na produção de grão relativamente aos tratamentos sem azoto e testemunha (sem azoto e sem clinoptilolita). A adição da Clinoptilolita (Cp) levou também a um aumento considerável do potássio disponível no solo e a sua absorção pela palha do arroz. A menor absorção de azoto pela planta (40%) foi obtida através da aplicação de 60 kg N ha<sup>-1</sup>, enquanto a aplicação de 8 e 16 t ha<sup>-1</sup> de clinoptilolita aumentaram a absorção

aparente de N até 65% (Fig. 5). Kavoosi (2007), também verificou que a aplicação de zeólita melhorou a eficiência de utilização do azoto (Fig. 6).



N60 – 60 kg ha<sup>-1</sup> N

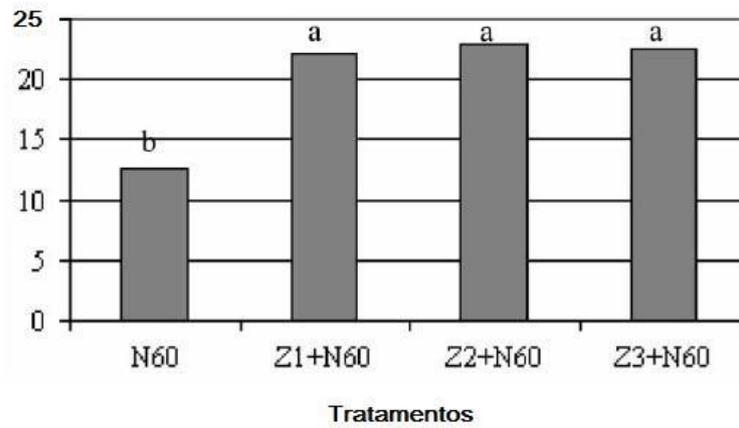
Z1+N60 – 8 t ha<sup>-1</sup> de Cp. + 60 kg ha<sup>-1</sup> N

Z2+N60 – 16 t ha<sup>-1</sup> de Cp. + 60 kg ha<sup>-1</sup> N

Z3+N60 – 24 t ha<sup>-1</sup> de Cp. + 60 kg ha<sup>-1</sup> N

**Fig. 5.** Absorção aparente de N (%) no grão, palha, e planta. As colunas com a mesma letra não são significativas ao nível de 5% (Kavoosi, 2007).

**Eficiência de utilização do azoto  
(Kg grão / kg N aplicado)**



N60 – 60 kg ha<sup>-1</sup> N

Z1+N60 – 8 t ha<sup>-1</sup> de Cp. + 60 kg ha<sup>-1</sup> N

Z2+N60 – 16 t ha<sup>-1</sup> de Cp. + 60 kg ha<sup>-1</sup> N

Z3+N60 – 24 t ha<sup>-1</sup> de Cp. + 60 kg ha<sup>-1</sup> N

**Fig. 6.** Eficiência de utilização de azoto (kg grão kg<sup>-1</sup> N aplicado). As colunas com a mesma letra não são significativas ao nível de 5% (Kavoosi, 2007).