

## FLOGOPITITO DA BAHIA COMO FONTE DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA BRASILEIRA

Adriana de A. Soeiro da Silva<sup>1,2</sup>, Sílvia C.A. França<sup>1</sup>, Célia M. Ronconi<sup>2</sup>, João A. Sampaio<sup>1</sup>, Adão B. da Luz<sup>1</sup>, & Diego de S. da Silva<sup>1,2</sup>.

### RESUMO

Em decorrência de ser um país agrícola, o uso de fertilizantes no Brasil tem se intensificado com o passar dos anos com o objetivo de aumentar a produtividade agrícola nacional. Como consequência pode-se observar um déficit na balança comercial de minerais industriais. Considerando-se especificamente a questão do potássio, a situação brasileira é ainda mais preocupante. Em 2008 a produção de potássio no Brasil não ultrapassou 10% da demanda nacional. Com base neste cenário é de extrema importância a busca e o desenvolvimento de fontes alternativas de potássio. Nesse trabalho, um estudo de caracterização química e mineralógica é proposto para avaliar a aplicação de um flogopitito da Bahia, rocha rica em potássio, como fonte alternativa para a obtenção deste insumo. Para a elucidação estrutural da rocha foram utilizadas técnicas como a difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Por outro lado, para a caracterização química a técnica de fluorescência de raios X foi aplicada. Pelas técnicas descritas anteriormente foi possível determinar que o flogopitito da Bahia possui um teor de 8,26% de K<sub>2</sub>O que é devido a presença de um mineral fonte de potássio chamado flogopita. Verificou-se também que a rocha é rica em magnésio (17,5%) que é outro nutriente de alta importância para as plantas. A presença de magnésio é corroborada pela presença de talco na composição mineralógica do flogopitito. Com a intenção de avaliar o grau de disponibilidade do potássio na estrutura do material, ensaios de liberação de potássio foram desenvolvidos com ácido nítrico, cítrico e oxálico, soluções padrão para este tipo de análise.

Palavras-chave: Potássio, flogopitito, agrominerais

### ABSTRACT

Brazil is one of the most important agricultural world's producers. Therefore, the use of fertilizers in Brazil has to increase to improve the country's agricultural production. However, the domestic fertilizers production is insufficient to attend this sector and, as a consequence, there will be an increase on deficit of commercial balance of the mineral sector. In Brazil the production of potassium fertilizers is troubling. In 2008, were produced just 10% of the domestic demand. Based

<sup>1</sup> CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia  
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro – Brasil  
E-mail: asoeiro@cetem.gov.br

<sup>2</sup> UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Instituto de Química,  
Departamento de Química Inorgânica.  
Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

on this scenario the study of alternative source of potassium will be welcome. On the nature there are a lot of minerals that contain a high grade of potassium and the mica is the most important group of these minerals because of the large type of rocks that contain them. The phlogopite is a silicate that contains high grade of potassium in the interlayer positions. The goal of this work is a study of the chemical and mineralogical properties of the phlogopite, a rock that contains phlogopite (mineral from the micas group), as an alternative source of potassium to be used in the Brazilian agriculture. The mineralogical characterization of the rock was run using X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy and the results show that it has around 8.26%  $K_2O$ . It was possible to observe that the rock contains also a high grade of magnesium (17.5%) due to the presence of talcum. In order to evaluate the availability of potassium on this material, kinetics studies were carried out using acid solutions (nitric, citric and oxalic solutions).

Key-words: Potassium, phlogopite, agrominerals

## 1. INTRODUÇÃO

O potássio é um macronutriente essencial para o crescimento das plantas e de essencial importância no controle da atividade enzimática (van STRAATEN, 2007). Atua não só na síntese de proteínas, de carboidratos e da adenosina trifosfato (ATP), mas também na regulação osmótica, manutenção de água por meio da abertura e fechamento dos estômatos e na resistência das plantas a incidência de pragas (ERNANI, 2007). É um importante nutriente para culturas como cana-de-açúcar, batatas, frutas e cereais. *Pelas suas dimensões e carga iônica, tem tendência a concentra-se nas fases finais da atividade magmática e, embora exista com certa abundância na natureza (é o sétimo elemento mais comum na natureza, à frente do magnésio, titânio, hidrogênio e fósforo), raramente forma depósitos econômicos (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009).*

Os principais minerais de potássio, formadores de minérios (minerais de minério) mais explorados, são a silvita (KCl) e a carnalita ( $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). A silvita é uma mistura de halita (NaCl) e silvita (KCl) (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009). Outros minerais menos explorados mas também importantes são a langbeinita ( $KMg_2(SO_4)_2$ ), polihalita ( $K_2MgCa_2(SO_4)_6 \cdot H_2O$ ) e kainita ( $4KCl \cdot MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ).

No hemisfério sul existe apenas uma mina em operação, a de Taquari Vassouras, em Sergipe. A produção de KCl, iniciada em 1985, já esteve a cargo da PETROMISA até 1991. No ano de 1992, a mina passou a ser administrada pela Gerência Geral de Fertilizantes – GEFEK da Companhia Vale, por meio de contrato de arrendamento (BALTAR *et al.*, 2001) A unidade é a única produtora de KCl (a partir de silvita) em atividade no Brasil e em 2008, produziu aproximadamente 608 mil toneladas de KCl, o que corresponde a apenas 10% das necessidades do país.

Rochas ou minerais industriais que apresentem elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de sais de potássio ou aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta.

Na natureza são comuns esses minerais e rochas. Por exemplo, o ortoclásio ( $KAlSi_3O_8$ ), componente habitual de muitas rochas, tem, em média, 17% de potássio. Rochas ígneas, como os granitos (feldspatos alcalinos, quartzo e micas), os sienitos (ortoclásio/microclínio, principalmente, e minerais ferro magnesianos) e rochas sedimentares como os arcósios (rochas constituídas predominantemente por feldspatos potássicos e quartzo) em geral, contêm, teores elevados de potássio (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009).

Minerais do grupo das micas como a biotita, ou as vermiculitas que constituem um grupo de minerais micáceos, argilosos, de composição química muito variada, derivados habitualmente da alteração de micas como a biotita e a flogopita são também fontes potenciais de potássio (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2009). O grupo das micas possui mais de 30 minerais classificados em micas ditas verdadeiras, micas frágeis e as de intercadas deficientes. Os minerais de mica mais conhecidos são: moscovita, biotita, lepidolita, paragonita, flogopita, dentre outros (CAVALCANTE *et al.*, 2005).

Mica, do latim *micare* (brilho), é um termo genérico aplicado ao grupo de minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, por vezes, lítio, cristalizado no sistema monoclinico, com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Dentre outras, podem ser citadas: clivagem fácil, que permite a separação em lâminas muito finas; flexibilidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperatura. Tais características conferem a esses minerais múltiplas aplicações industriais (CAVALCANTE *et al.*, 2005).

As micas são compostas por lâminas de silicatos tetraédricos as quais são compostas por seis anéis interconectados responsáveis por uma típica estrutura simétrica pseudo-hexagonal monoclinica ou triclinica com destacado plano de clivagem paralela às superfícies maiores. Essas características permitem o desfolhamento do mineral em lâminas com espessuras tão finas quanto 1  $\mu\text{m}$ , porém aqueles com aplicações comerciais possuem espessuras mais grossas, da ordem de 15  $\mu\text{m}$  (CAVALCANTE *et al.*, 2005).

Embora o grupo das micas seja composto por inúmeros minerais, neste trabalho será feita uma abordagem da aplicação do flogopitito da Bahia como fonte de potássio para a agricultura brasileira.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Caracterização da Amostra

A amostra de flogopitito da Bahia utilizada neste estudo foi submetida à caracterização química e mineralógica usando várias técnicas, tais como: fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

### 2.2. Experimentos de Extração de Potássio

Os experimentos de extração de potássio têm o objetivo de quantificar o teor disponível deste nutriente para o processo de troca iônica, uma vez que nem todo o potássio contido na amostra

encontra-se disponível. Com essa finalidade algumas soluções extratoras foram aplicadas com o intuito de obter este valor.

Sabe-se que os fertilizantes são aplicados diretamente no solo próximo a região das raízes das plantas (rizosfera) e especificamente nesta região, há produção natural de ácido cítrico e oxálico (ERNANI *et al*, 2007). Com o intuito de criar condições similares ao ambiente natural das plantas estes ácidos foram utilizados como soluções extratoras. As soluções utilizadas nos experimentos foram as seguintes:  $\text{HNO}_3$  0,01 mol/L,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,01 mol/L e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3$  0,01 mol/L, e o tempo de contato entre a solução extratora e o minério, adotado nos experimentos, foi de 168 horas.

Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra de flogopitito foi pesada (5,0 gramas) e cuidadosamente transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora adequada. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora (300 r.p.m.) na qual permaneceu por um tempo pré-determinado, que variou de 1 a 168 horas. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Ao final de cada experimento a solução extratora foi filtrada e enviada para análise química por absorção atômica.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de flogopitito. A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X obtido para a amostra total do material. Segundo a avaliação dos resultados da Figura 1, a amostra de flogopitito possui picos característicos de flogopita, mineral rico em potássio. Nota-se, também, picos característicos de talco, mineral magnésiano, em menor quantidade.

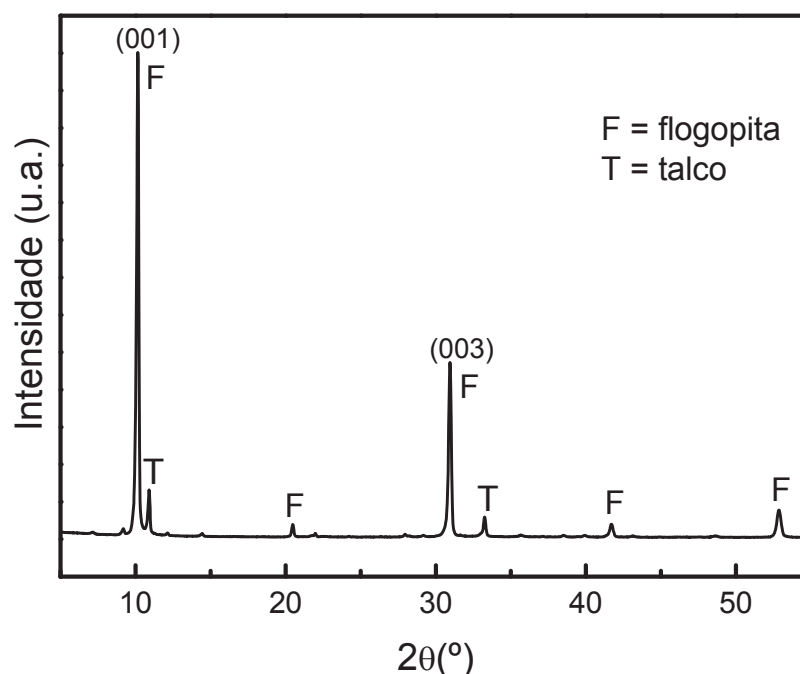


Figura 1 - Difratograma de raios X para a amostra total do flogopitito (Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA)).

### 3.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Como técnica complementar à difração de raios X utilizou-se a espectroscopia no infravermelho. Na Figura 2 consta o espectro no IV da amostra de flogopitito da Bahia

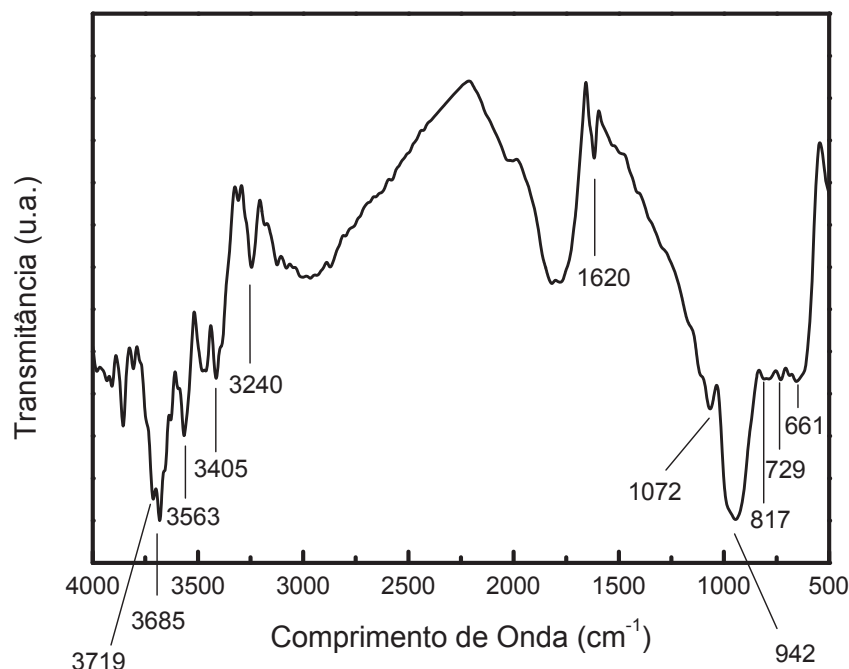


Figura 2 - Espectro no infravermelho da amostra total de flogopitito.

Neste espectro, foram observadas bandas características da flogopita que apresenta a seguinte fórmula estrutural:  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Estas bandas foram referentes ao estiramento da ligação O-H para  $\text{Mg}_2(\text{OH})$  ( $3719 \text{ cm}^{-1}$ ) (BIGHAM *et al.*, 2001), às vibrações de deformação axial de O-H do grupo SiOH ( $3700\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) e às vibrações referente à ligação Si-O-Si ( $1072 \text{ cm}^{-1}$ ) (SILVERSTEIN, 1994). Observou-se uma banda que pode ser atribuída a moléculas de água adsorvidas pela amostra de flogopitito ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) (WYPYCH *et al.*, 2005). Foram também observadas as bandas características de vibração das ligações Al-OH ( $942 \text{ cm}^{-1}$ ), Al-O-Si ( $660$  e  $729 \text{ cm}^{-1}$ ) e Al-O de  $\text{AlO}_4$  ( $817 \text{ cm}^{-1}$ ) (BIGHAM *et al.*, 2001).

Como o espectro de IV para a amostra de flogopitito foi obtido na faixa de  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  não foram observadas bandas referentes à ligação dos íons potássio, pois estas ocorrem na faixa de  $120$  a  $60 \text{ cm}^{-1}$  (TATEYAMA, *et al.*, 1977).

### 3.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X é uma poderosa ferramenta na caracterização mineralógica de minérios podendo ser, por sua versatilidade, utilizada para análise de amostras sólidas ou líquidas. A seguir é apresentada a composição química da amostra total de flogopitito obtida por FRX (Tabela I).

Tabela I - Composição química (em óxidos) da amostra de flogopitito (amostra total).

Óxidos	Teor (%)	Óxidos	Teor (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	SiO <sub>2</sub>	39,9
CaO	0,54	MgO	17,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	MnO	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,60	NiO	0,14
K <sub>2</sub> O	8,26	Perda ao Fogo	12,0

Pela DRX (Figura 1) foi possível determinar os principais minerais presentes na estrutura do flogopitito (flogopita e talco). Estes resultados foram corroborados pelos dados de FRX apresentados na Tabela I. Considerando-se a amostra total, o flogopitito contém um teor de 8,26% de K<sub>2</sub>O (6,86% de K<sup>+</sup>) em sua composição, atribuído principalmente à presença do mineral flogopita (KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>) na rocha.

A unidade estrutural básica das micas consiste numa lamela onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica ocorrem substituições de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica (ERNEST, 1971 em CAVALCANTE *et al.*, 2005). Especificamente no caso da mica flogopita, o cátion de compensação predominante é o potássio que se encontra entre as camadas tetraédricas do mineral. As ligações que mantêm estes íons na estrutura do mineral são extremamente fortes, dificultando a liberação destes íons mesmo sob condições extremas.

Na Tabela I pode-se observar que a amostra apresenta um alto teor de alumínio e silício (10,1 e 39,9%, respectivamente), característicos de um aluminossilicato. O alto teor de MgO (17,5%) na amostra de flogopitito confirma a presença do talco, mineral basicamente magnesiano (Mg<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>).

### 3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das partículas de flogopitito (amostra total) foram obtidas imagens por meio de MEV, que são apresentadas na Figura 3.

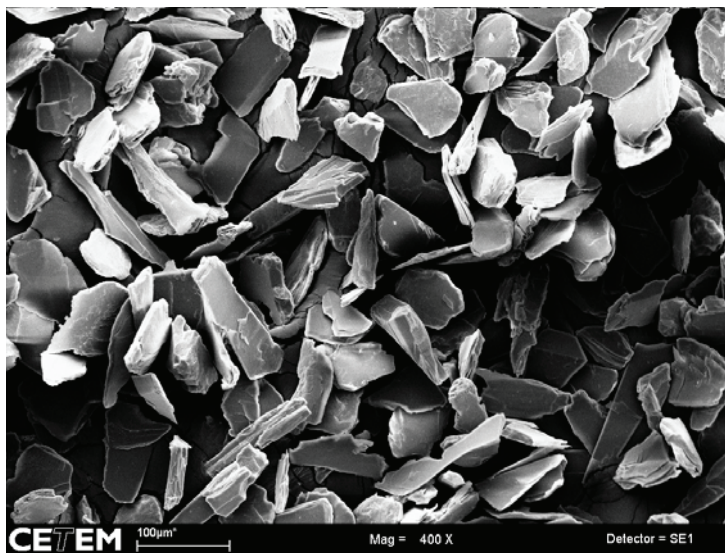


Figura 3 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra total de flogopitito (Elétrons Secundários).

Observa-se que as partículas do flogopitito se caracterizam por uma estrutura lamelar. Esta característica pode ser atribuída à presença da mica flogopita na amostra. Sabe-se que a unidade estrutural básica das micas consiste em duas camadas tetraédricas de sílica, que envolvem uma camada octaédrica de alumina. Estas camadas formarão as lamelas do mineral observadas nas imagens da Figura 3.

### 3.5. Experimentos de Extração de Potássio

As soluções extratoras ácidas utilizadas na primeira etapa deste trabalho (exceto a solução de Mehlich-1) apresentavam concentração de 0,01 mol/L e foram definidas com base nos dados de literatura apresentados por CASTILHOS, *et al.*, (2001).

Levando-se em conta os ácidos cítrico, oxálico e nítrico, após 120 h de extração, não se observa variação considerável no processo de troca iônica. A partir deste momento, o teor de potássio extraído não varia de modo significativo (Figura 4). Pode-se considerar também que os íons  $K^+$  liberados mais rapidamente no início da reação entre o mineral e as soluções ácidas são provenientes de sítios mais acessíveis aos extratores situados nas posições interlamelares, porém próximos às bordas ou da superfície das partículas do mineral. Com o decorrer da extração, a ação das soluções ácidas avançou em direção ao centro das partículas, onde o  $K^+$  está mais fortemente retido, causando uma queda na liberação deste íon.

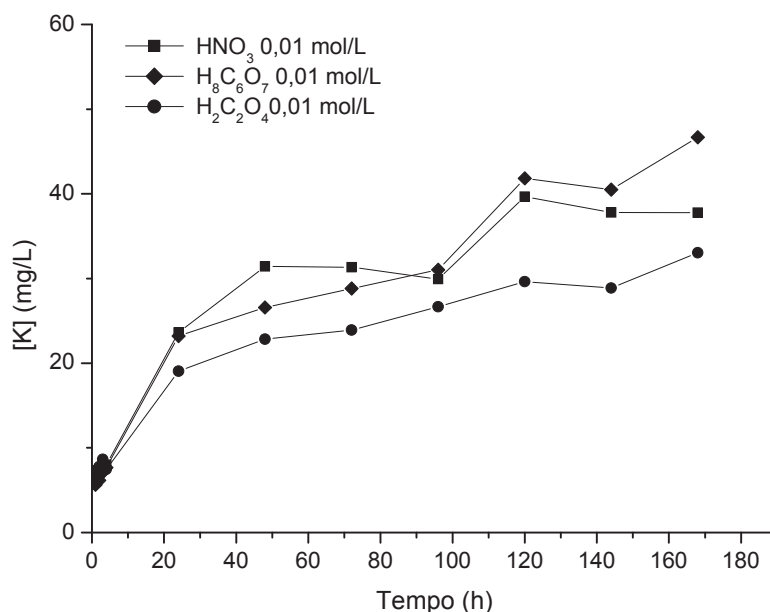


Figura 4 - Liberação de potássio em soluções ácidas.

No entanto, ao se comparar os resultados de extração do potássio pelos ácidos HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, seria de se esperar que o HNO<sub>3</sub> apresentasse uma capacidade de extração maior uma vez que se trata de um ácido forte (pKa = 0). Sendo um ácido forte sua dissociação é praticamente completa, ou seja, a concentração de íons H<sup>+</sup> disponíveis no meio reacional é alta favorecendo assim o processo de troca iônica. Contudo, este resultado não foi observado. Possivelmente existem outros fatores associados com o processo de extração (troca iônica) além do pKa do ácido.

Pode-se considerar também que os íons potássio liberados mais rapidamente no início da reação entre o mineral e as soluções ácidas são provenientes de sítios mais acessíveis aos extratores, situados nas posições interlamelares próximos às bordas ou da superfície das partículas do mineral. Com o decorrer da extração, a solução ácida se difunde em direção ao centro das partículas, onde o potássio está mais fortemente ligado, o que torna mais difícil e lenta a sua extração, o que pode ser observado pelas curvas que representam a cinética de extração desse íon (Figura 4).

#### 4. CONCLUSÃO

Com o objetivo de quantificar o teor de K<sup>+</sup> disponível para troca iônica, foram realizados testes de extração de K<sup>+</sup> em meio ácido. Obteve-se um teor máximo de aproximadamente 50 mg/L de K<sup>+</sup> extraído quando uma solução de H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>O<sub>7</sub> 0,01 mol/L foi utilizada. Este valor corresponde a 0,5% do valor total de K<sup>+</sup> na estrutura do mineral. Vale ressaltar que o tempo máximo de contato entre a solução extratora e o minério nas reações de troca iônica foi de 168 h. Na literatura há dados de extração de K<sup>+</sup> no qual o tempo reacional chega a 3.409 h e nestes experimentos a extração máxima de K<sup>+</sup> obtida foi de 2,1% (CASTILHOS, 2001). Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho são consideráveis. No entanto, para a aplicação mais segura deste insumo como



fertilizante alternativo de potássio para a agricultura brasileira, é interessante o desenvolvimento de estudos interdisciplinares, como testes agronômicos em casa de vegetação, para acompanhamento do crescimento de espécies vegetais e quantificação da assimilação desse nutriente pelas plantas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIGHAM, J.M., Bhatti, T., Vuorinen, A. & Tuovinen, O.H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 301-309, 2001.
- BOEIRA, R.C., van Rajj, B., Silva, A.S., Maximiliano, V.C.B., 2004, "Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio.", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, p. 929-936.
- CASTILHOS, R.M.V., Meurer, E.J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, v.31, p. 979-983, 2001.
- CAVALCANTE, P. M. T., Baltar, C. A. M., Sampaio, J. A. Mica. Rochas e Minerais Industriais, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, p. 531-544, 2005.
- ERNANI, P.R., Almeida, J.A., Santos, F.C. Potássio. Fertilidade do solo, 1ª edição, Viçosa, Minas Gerais, p.551-594, 2007.
- NASCIMENTO, M., Loureiro, F.E.L., Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Séries Estudos e Documentos, v.61, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, 2009.
- SILVERSTEIN, R.M., Bassler, G.C. & Morrill, T.C. Espectroscopia no infravermelho. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 5ª edição, p. 85-152, 1994.
- VAN STRAATEN, P. Potassium. *Agrogeology: The use of rocks for crops*, Canada, Guelph, p. 165-200, 2007.
- TATEYAMA, H., Shimoda, S. & Sudo, T. Estimation of K-O distance and tetrahedral rotation angle of K-micas from far-infrared absorption spectral data. *American Mineralogist*, v.62, p. 534-539, 1977.
- WYPYCH, F., Adad, L.B., Mattoso, N., Marangon, A.A.S. & Schreiner, W.H. Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, pp. 107-112, 2005.