ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE VERMICULITA COMO FERTILIZANTE ALTERNATIVO DE POTÁSSIO

Silvia Cristina Alves França¹, Adão Benvindo da Luz¹, Jéssica Silva dos Santos¹ & Rodrigo da Silva Borges¹

RESUMO

O Brasil é um país com tradição no agronegócio, entretanto a sua produção interna de insumos para a indústria de fertilizantes é deficitária, atendendo a cerca de 48% da demanda de fosfato e apenas 8% da de potássio necessárias às necessidades domésticas para uso agrícola. No Brasil está localizada a única mina de potássio em operação no hemisfério sul, a partir dos minérios de silvinita e, num futuro próximo, de carnalita; ainda assim, faz-se necessário o estudo da aplicação de outros insumos minerais portadores de potássio que possam ser utilizados em complementação aos fertilizantes convencionais - formulações NPK. A vermiculita - (MgFe,Al),(Al,Si),O,(OH),.4H,O é uma mica portadora de potássio (3,5 a 6%). Embora as micas tenham a estrutura lamelar extremamente fechada, o intemperismo atuante sobre estes minerais poderá promover modificações na sua estrutura cristalina, possibilitando a remoção dos cátions presentes, especialmente do potássio e do magnésio.

O objetivo desse trabalho é verificar a possibilidade de aplicação de resíduos de vermiculita (-5,0 mm) na agricultura. Para tanto, foram realizados ensaios de caracterização mineralógica e química da amostra, para identificação da disposição dos íons K e Mg na estrutura do mineral, seguidos de ensaios cinéticos de extração dos cátions em água e soluções de ácidos orgânicos que simulem as condições de interação solo/planta. Os resultados preliminares mostram que, embora os percentuais de potássio liberados da vermiculita sejam baixos, na faixa de 1,0 a 3,0%, para pequenos tempos de extração (24 h) há a possibilidade de uso do resíduo do processamento desse minério como fertilizante alternativo de liberação lenta, o qual poderá ser aplicado em culturas perenes, que demandem taxas reduzidas, porém constantes, desse nutriente.

Palavras-chave: fertilizante; potássio; vermiculita; cinética de troca iônica

ABSTRACT

Brazil is a country with tradition in the agribusiness; however its internal raw materials production is deficient, assisting just about 48% of the demand for phosphate and only 8% for potassium to the domestic needs for agricultural use. Although in Brazil is located the unique potassium mine in operation in Southern Hemisphere - producing potassium chloride from silvinite and carnalite ores - it is necessary the study the application of other potassium bearing minerals that can be used in complementation to the conventional fertilizers – NPK formulations. The vermiculite - (MgFe,Al),(Al,Si),O,(OH),24H,O is a potassium mica with 3.5 to 6% K). Although the micas have the lamellar structure extremely closed, the active weathering over these minerals can promote

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil. Email: sfranca@cetem.gov.br

modifications in its crystalline structure, making possible the removal of the present cations, especially potassium and magnesium.

The objective of this paper is to verify the reasonability of application of vermiculite residues (-5.0 mm) in the agriculture, as a secondary fertilizer. Chemical and mineralogical characterization were run to determine the amount and type of potassium ions and the release and ion exchange kinetics mechanisms. The ion extraction was run in water and organic acids solutions, to simulate the soil/plant interaction conditions. The preliminary results show that, although the low percentage of potassium release from the vermiculite – about 1.0 to 3.0%, for short times of extraction (24 h) there is the possibility of using this ore residue as an alternative slow release fertilizer, which can be applied in perennial cultures, that demands reduced, but regular, supply of it nutrient.

Key-words: fertilizers; potassium; vermiculite; ion exchange kinetic

1. INTRODUÇÃO

O uso adequado de fertilizantes se tornou uma ferramenta indispensável na luta mundial de combate à fome e subnutrição. A utilização de potássio na agricultura ocorre por meio da adição de macronutriente primário, geralmente em forma de sal – KCl, a partir de minerais como silvinita (KCl.NaCl) e carnalita (KMgCl,6H,O). Devido à alta solubilidade dos sais, estes são largamente aplicados na agricultura; entretanto, a solubilidade que facilita a sua assimilação pelas plantas também causa grandes perdas por lixiviação.

O potássio tem funções importantes na fertilização de cultivares, que atinge desde a melhoria na quantidade e qualidade da proteína das plantas, diminuição da incidência de doenças e estimulação do processo curativo e redução do estresse abiótico causado pelo frio. Entretanto, para algumas culturas sensíveis a cloreto, o uso do sal KCl não e recomendado, devendo ser aplicado por meio de outras fontes minerais (van Straaten, 2007).

A produção brasileira de insumos a base de potássio para fertilizantes é muito pequena, atendendo apenas a 8% da demanda nacional. Os sais de potássio no Brasil são produzidos a partir do beneficiamento de evaporitos, que culmina com a flotação da silvita (KCI), cuja produção estimada em 740 mil t de KCI corresponde a 470 mil t de K₂O (Oliveira, 2008). A mina de Taquari-Vassouras (OUTV/VALE) é a única em operação no hemisfério sul, entretanto novos empreendimentos estão sendo estudados e viabilizados por grandes empresas de mineração, no Brasil e em outros países da América Latina, como é o caso da Argentina, em Neuquém.

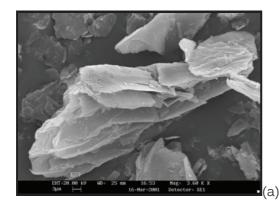
Os grandes produtores mundiais de sais de potássio são, na atualidade, Canadá e Rússia, que produzem juntos cerca de 18 milhões de toneladas a partir de rocha. Chile e Argentina também se destacam no cenário mundial como produtores de sais de potássio a partir de salmoura de salinas naturais (salares).

Transferindo o foco para a área da nutrição mineral de plantas, tem-se os fertilizantes, que são minerais portadores de nutrientes, que ocorrem naturalmente e que são essenciais à vida. São utilizados com diversas finalidades e a sua aplicação regular, para fins agrícolas, data do final do

século XIX, na Europa. Após a segunda Guerra Mundial foram observados aumentos sensíveis do consumo de fertilizantes nessa região, que se estabeleceram pelas três décadas. O aumento de consumo nos países em desenvolvimento começou há cerca de 50 anos atrás, nos anos de 1960 (Isherwood, 2000).

Algumas rochas e minerais portadores de potássio, como as micas flogopita e vermiculita, poderão ser estudados como alternativa potencial à complementação de fertilização dos solos.

A vermiculita é um mineral intemperizado, com teores de potássio que variam de 3 a 6,5%. O potássio trocável encontra-se alocado nos sítios mais externos da estrutura lamelar (Figura 1(a) e (b)) da mica e, devido ao intemperismo químico, são mais suscetíveis à troca (Ugarte et al., 2008; França et al., 2006). Esse fato não é observado para a flogopita, que contém teores de K₂O entre 7,0 e 8,3%, mas com pequena quantidade deste K-trocável, como reportado por Silva (2009). A maior parte da vermiculita consumida no Brasil é utilizada na agricultura, como substrato para germinação de sementes e como condicionador de solos (França et al., 2006).



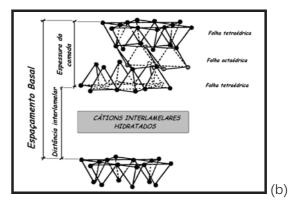


Figura 1. (a) Micrografia da amostra de vermiculita estudada; (b) representação da unidade estrutural das micas (adaptado de Faria et al., 2001)

Além da baixa disponibilidade do K- contido, alguns minerais potássicos têm a capacidade de reabsorver o potássio solúvel do solo em sua estrutura, em formas não trocáveis. Dessa forma deve-se considerar que o mecanismo de troca iônica do potássio por alguns minerais ocorre por meio de reações reversíveis de equilíbrio (Ghosh e Singh, 2001).

O Brasil é um dos poucos países do mundo com enorme potencial para aumentar a sua produção agrícola, seja pelo aumento de produtividade, seja pela expansão da área plantada. Com isto, estará contribuindo, não somente para uma maior oferta de alimentos no contexto mundial, mas, também, para atender a crescente demanda interna de sua população. Por isso, o Governo Federal está investido largamente na busca de rochas e minerais portadores de potássio, que possam ser usados como fonte alternativa desse mineral, em complementação ao uso dos fertilizantes convencionais à base de NPK.

Assim, o objetivo desse trabalho de pesquisa é verificar a possibilidade de aplicação dos resíduos de vermiculita na agricultura.

2. MATERAIS E MÉTODOS

2.1. Vermiculita

A amostra estudada é um rejeito do processamento de vermiculita com granulometria abaixo de 0,5 mm, proveniente da União Brasileira de Mineração (UBM), situada em Campina Grande-PB.

2.2. Ensaios de extração de potássio

As soluções extratoras têm a função de reproduzir o ambiente do solo durante a assimilação dos nutrientes pelas raízes das plantas. Dessa forma, são utilizadas soluções ácidas que proporcionem as condições químicas da rizosfera (microregião entre a raiz e o solo) para avaliar a eficiência de extração do nutriente. As informações sobre as soluções utilizadas nesse estudo estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Soluções extratoras utilizadas na liberação do K-

Soluções extratoras	Concentração (mol/L)	
HNO _s	0,01	
HCl + H ₂ SO ₄ (solução Mehlich-1)	0,05 e 0,0125	
H _s C _s O,	0,01	
H ₂ C ₂ O ₄	0,01	

Para a realização dos estudos de extração de potássio, foi seguida a metodologia descrita em Silva (2009). Em erlenmeyers foram adicionados 50 mL de solução extratora e 5,0g de amostra de vermiculita; os recipientes foram mantidos sob agitação de 300 rpm, em mesa orbital, por um período de 24 horas (Figura 2).



Figura 2. Experimento de extração de potássio: contato entre a solução extratora e a amostra mineral

Após o tempo de contato, as amostras foram filtradas e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de chama para dosagem do potássio presente em solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da amostra

A composição química da amostra de vermiculita estudada, determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X, é apresentada na Tabela 2. Nota-se que, em termos de nutrientes, a amostra apresenta 4,6% de K₂O (3,8% de K³) e um alto teor de MgO, na faixa de 20%.

Tabela 2. Composição química da vermiculita estudada

Compostos (%)							
SiO₂	MgO	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na₂O	P.F.	
45,2	21,0	7,2	7,1	4,6	1,1	15,3	

P.F. - perda ao fogo

O difratograma de raios-X (Figura 3) aponta que a amostra é composta basicamente por vermiculita e talco, o que explica os elevados teores de magnésio, o qual também é útil às plantas como nutriente secundário.

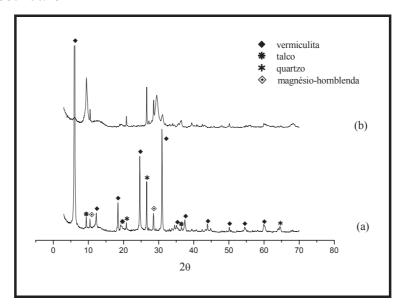


Figura 3. Difratogramas de raios-X para a amostra de vermiculita *in natura* (a) e após expansão térmica a 900-C (b)

Sabe-se que a maioria dos íons potássio presente nas micas têm energia de ligação elevada, o que os torna fracamente trocáveis. O objetivo do tratamento térmico de esfoliação da amostra 900°C foi verificar possíveis mudanças nas características de troca iônica, uma vez que o afastamento das lamelas promove a maior exposição dos íons potássio presentes na estrutura da vermiculita.

3.2. Ensaios de liberação de potássio

Na Tabela 3 estão sumarizados os resultados preliminares de liberação de potássio da amostra de vermiculita em diferentes soluções extratoras, para um tempo de extração de 24 horas. Todos

os experimentos foram realizados em triplicata. Como indicado nos resultados da composição química, a amostra contém 3,82% de K·. Para os experimentos de extração/liberação de potássio, parte-se de uma amostra de vermiculita de 5,0 g das quais 191 mg são de íons potássio, o que corresponde a uma concentração de 38.200 mg.kg· de amostra.

Tabela 3. Resultados de liberação de potássio da vermiculita em diferentes soluções extratoras

	Concentração de K· (mg.kg ₋)					
	HNO ₃	Mehlich 1	$H_8C_6O_{7 \text{ (citrico)}}$	H ₂ C ₂ O _{4 (oxálico)}		
ensaio 1	738	1080	506	450		
ensaio 2	580	1074	570	474		
conc. média	659	1077	538	462		
% extração	1,73	2,82	1,41	1,21		

A melhor eficiência de extração do potássio foi obtida para a solução Mehlich 1, com uma concentração média de 1077 mg.kg⁴, para pequeno intervalo de tempo (24 horas). Embora os valores percentuais de extração pareçam baixos, entre 1,7 e 2,8%, trabalhos da literatura mostram cinéticas de liberação de potássio de solos argilosos contendo micas na faixa de 854,1 mg.kg⁴ para 1382 horas de extração (Melo *et al.*, 2005), utilizando soluções de ácidos orgânicos mais fracos.

Para uma análise mais precisa da liberação do potássio da amostra de vermiculita, estão sendo realizados ensaios cinéticos de liberação de potássio, nos quais alíquotas da solução extratante são amostradas em diferentes intervalos de tempo. Dessa forma, será possível avaliar os tipos de ligações químicas e íons trocáveis existentes na amostra.

Melo *et al.* (2005) realizaram um estudo de cinética de liberação de K· e Mg^{-,} de amostras de solos e mostraram a influência da solução extratante na remoção dos cátions mais externos e dos localizados nas regiões mais intrínsecas das lamelas das micas. Os autores consideram existir uma sequência crescente na dificuldade de liberação de K· dos minerais, que depende do nível de energia de adsorção dos sítios aos quais os cátions estão ligados. Assim, concluíram que os diversos arranjos físicos de posicionamento dos cátions de potássio é fator limitante na sua difusão.

Pela análise dos resultados da Tabela 3, a liberação de potássio da vermiculita foi mais eficiente para a solução extratora Mehlich 1; entretanto, os valores de extração são muito baixos, o que não capacita o material como um fertilizante potássico para as culturas que demandam grande quantidade desse nutriente em pequenos intervalos de tempo. No caso de culturas perenes, como frutas e grãos, o material poderá ser utilizado como fonte adicional de potássio, junto com os fertilizantes convencionais à base de NPK.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os melhores valores de extração de potássio obtidos foram para a solução Mehlich 1, com uma concentração média de 1077 mg.kg⁴, para pequeno intervalo de tempo (24 horas). Embora os valores percentuais de extração pareçam baixos, entre 1,7 e 2,8%, trabalhos da literatura mostram

cinéticas de liberação de potássio de solos argilosos contendo micas na faixa de 854,1 mg.kg¹ para 1382 horas de extração (Melo et al., 2005), utilizando soluções de ácidos orgânicos mais fracos.

Há a necessidade de realização de ensaios de longa duração, com tempo de contato superior a 1.000 h, para a determinação do modelo matemático mais adequado a esta cinética de liberação do K· na amostra estudada.

A vermiculita poderá ser utilizada como fertilizante adicional de liberação lenta de potássio, para culturas que demandem baixas taxas de liberação por longos períodos de tempo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Douglas, L.A. Vermiculites. <u>Minerals in soil environments</u>. DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds). 2.Ed. Madison, Soil Science Society of America, 635-674, 1989.
- França, S.C.A. Desenvolvimento tecnológico para as vermiculitas brasileiras. Relatório técnico (RT2006-023-00), CETEM/MCT, 71p., 2006.
- Faria, D.L.A., Cosntantino, V.R.L. e Dias, M.P. "Argilas saturadas com tetrakis(N-alquil-4-piridil)porfirina: influência das características dos filossilicatos nos deslocamentos batocrômicos da banda Soret." *Anais da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.* Poços de Caldas, 2001.
- Ghosh, B.N. e Singh, R.D. Potassium release characteristics of some soils of Uttar Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma*, nº 104, 135–144, 2001.
- Isherwood, K.F. Mineral Fertilizer Use and the Environment. International Fertilizer Industry Association. Revised Edition. Paris, February 2000.
- Melo, V.F., Corrêa, G.F., Ribeiro, A.N. e Maschio, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. Revista Bras. de Ciências do Solo, Vol. 29, 533-545, 2005.
- Oliveira, L.A.M. Potássio. Sumário Mineral. DNPM/MME, 2008. www.dnpm.gov.br.
- Silva, A.S.S. Caracterização de flogopitito da Bahia para uso como fertilizante alternativo de potássio. Dissertação de mestrado, IQ/UFRJ, 72p., 2009.
- Ugarte, J.F.O., Sampaio, J.A. e França, S.C.A. Vermiculita. <u>Rochas e Minerais Industriais</u>, 2ª edição, Luz, A.B e Lins, F.A.F. (Eds.), Rio de Janeiro-Brasil, CETEM/MCT, 677-698, 2005.
- van Straaten, P. Potassium. <u>Agrogeology: The use of rocks for crops</u>, Canada, Guelph, 165-200, 2007.