

EFEITO DO MEIO NA LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO: UM ESTUDO POR MODELAGEM MOLECULAR

Pedro Francisco Bussad Pires

Aluno de Graduação de Engenharia Química 4º período,
UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2014 a julho de 2015,

ppires@cetem.gov.br

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.

jguedes@cetem.gov.br

Alexandre Carauta

Co-orientador, Químico, D.Sc., FTESM

ancarauta@uol.com.br

Abstract

Brazilian soils are, in general, acid and poor in macronutrients as potassium. Thus, since potassium is a nonrenewable resource, it is extremely important to study more efficient ways to use alternative sources and to extract the mineral from nature in order to use it as a fertilizer. This work aims to study the effect of the environment on the liberation of the potassium from microcline. The use of computational methods for the simulation of chemical reactions allows the reduction of process time during the experimental phase. In attempt to simulate the removal of the mineral from nature, solvents designs are proposed, which one can interact with the molecule of the microcline mineral, potassium-rich mineral, using the Gaussian program. The evaluation of potassium solvation is measured from the energy difference in the interaction of the K^+ ion with solvents.

Keywords: Potassium, Molecular Modeling, Gaussian.

Resumo

Os solos brasileiros são, em geral, ácidos e pobres em macronutrientes como potássio. Dessa forma, como o potássio é um recurso não renovável, é preciso estudar formas mais eficientes de uso e fontes alternativas de extrair o minério da natureza, de modo a utilizá-lo como fertilizante. Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do meio na liberação do potássio presente no mineral microclina. A utilização de métodos computacionais para a simulação de reações químicas permite a redução do tempo na experimentação do processo. Na tentativa de simular a retirada do minério da natureza, são propostos modelos de solvente que possam interagir com a molécula do mineral microclina, um mineral rico em potássio, utilizando o programa Gaussian. A avaliação da solvatação do potássio é medida a partir da diferença de energia na interação do íon K^+ com os solventes.

Palavras chave: Potássio, Modelagem Molecular, Gaussian.

1. INTRODUÇÃO

A agricultura moderna brasileira está baseada na tecnologia, principalmente no que se refere aos fertilizantes. No entanto, quando se analisa a relação brasileira de importações, fica evidente a dependência de fontes de matérias primas para a fabricação de insumos agrícolas, particularmente de potássio.

O potássio é utilizado na agricultura como fertilizante há muito tempo na forma de cinzas ou resíduos vegetais. Assim como o fósforo, ele é indispensável no desenvolvimento de plantas, pois participa de diversos processos metabólicos. Dessa forma, a necessidade altos rendimentos implicam na maior exigência de potássio.

Um agravante desse problema é a composição dos solos brasileiros que, em geral, são ácidos e apresentam carência de K^+ . Além disso, de acordo com uma pesquisa realizada em 2002, apenas 11% da demanda desse mineral para a agricultura foi produzida no Brasil (NASCIMENTO *et al.*, 2002). Dessa forma, como o potássio é recurso não renovável, formas alternativas de captação e utilização de K^+ , seguem sendo estudadas.

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais do mundo. Dentre elas, destaca-se o granito. Para o uso desse material na construção civil, por exemplo, é necessário o seu desdobramento de blocos para chapas e esse processo é responsável pela formação de resíduos em quantidade significativa.

Esses resíduos, por sua vez, são jogados na natureza e a problemática ambiental associada tem despertado grande interesse no Brasil nos últimos anos. Diversos trabalhos têm demonstrado o potencial da utilização de resíduos de rochas ornamentais, e esses rejeitos são atrativos para o aproveitamento, pois, dentre as substâncias que os compõem, há grande teor potássico.

A microclina ou *microcline* ($K_2Al_6Si_2O_{16}$) é um importante constituinte de rochas ígneas. Também conhecido como “feldspato alcalino”, é muito comum no granito.. A fim de estudar uma maneira de como ocorre a liberação do potássio para o meio, utilizou-se técnicas de modelagem molecular através de simulações com solvente.

2. OBJETIVO

Estudar o efeito do meio na liberação do potássio presente no mineral microclina através de técnicas de modelagem molecular.

3. METODOLOGIA

3.1 Obtenção da estrutura do mineral

A estrutura do mineral microclina foi obtida no banco de dados cristalográficos do software *Materials Studio* e a molécula do mineral foi transferida para a matriz de entrada de dados do programa Gaussian03W.

3.2 Cálculo de energia

A energia da molécula do mineral foi calculada utilizando o método da Teoria Funcional de Densidade (*Density Functional Theory – DFT*) com funcional híbrido B3LYP e base 6-31G (d,p). Para a representação da estrutura da microclina no Gaussian e o cálculo de energia, gerou-se um *input*, o qual indicava o tipo de cálculo desejado e as especificações da molécula do mineral. Essa segunda seção do *input* especifica a posição dos núcleos e a quantidade de elétrons α e β -spin nos átomos.

3.3 Efeito de solvente

O efeito do solvente foi avaliado utilizando o método PCM (*Polarizable Continuum Model*), na qual a constante dielétrica da água foi utilizada para a solvatação do sistema.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas tentativas de estudar o efeito de solvatação foram realizadas utilizando métodos de mecânica e dinâmica molecular através do campo de força *Dreiding* no programa *Materials Studio*. As Figuras 1a e 1b representam as vistas superior e lateral da cela unitária do cristal de microclina obtida no banco de dados do programa *Materials Studio*, respectivamente.

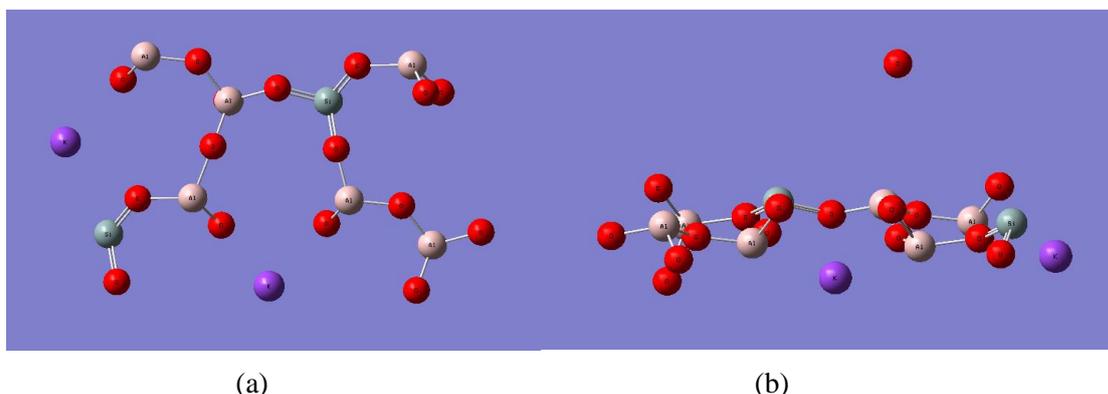


Figura 1: (a) Vista superior da cela unitária do cristal de microclina e (b) vista inferior da cela unitária de microclina obtidas no banco de dados do programa *Materials Studio*.

Os resultados obtidos por esses métodos, no entanto, não foram satisfatórios. Não foi possível verificar o efeito do solvente na retirada do potássio do mineral microclina. Visando a simulação a partir de um método mais adequado, foi transferido um modelo do mineral para a matriz de entrada de dados do programa *Gaussian 03W* e foi construído o modelo contínuo polarizável (PCM) que simula o efeito de solvente em sistemas de interesse. Esse método trata o efeito a partir de um modelo de solvatação em que a constante dielétrica do solvente é utilizada. A distribuição de cargas do soluto polariza o solvente gerando um potencial de reação que modifica a estrutura do soluto.

Os resultados parciais indicam que a energia da molécula do mineral microclina pura é $HF = -4436,9672$ hartree e a energia da mesma solvatada é $HF = -4437,2057$ hartree. Esses dados indicam uma estabilização do sistema em $-208,08$ kcal/mol.

A Tabela 1 apresenta a variação de cargas parciais dos átomos de potássio no mineral microclina após o cálculo PCM.

Tabela 1: Variação de carga parcial nos átomos de potássio.

Átomo	Carga da cavidade	Carga no sistema não solvatado	Carga do sistema solvatado
K1	-0,489	+0,72	+0,82
K14	-0,477	+0,72	+0,78

As cargas parciais de cada átomo de potássio na molécula não solvatada são $+0,72$. No cálculo PCM, o meio com constante dielétrica, o solvente, é moldado em volta da molécula estudada e, por isso, forma cavidades com carga em torno de cada átomo. A cavidade em torno de um átomo de potássio (K1) é $-0,489$ e a do outro (K14) é $-0,477$. Assim, as cargas dos potássios na microclina foram modificadas, K1 adquiriu carga $+0,82$ e K14 passou para $+0,78$, demonstrando que a presença do solvente altera a distribuição de carga no soluto, o que é um

indício do efeito do solvente sobre os íons potássio presentes na microclina. Percebe-se também que a cavidade com maior carga promove a maior alteração na carga parcial do potássio. É importante conceituar que o número de cada átomo da microclina (K1 e K14, por exemplo) é referente à suas posições na matriz de entrada de dados no programa Gaussian 03W.

5. CONCLUSÃO

Foi observado pelas simulações realizadas, até o momento, que os cálculos por mecânica e dinâmica molecular não foram adequados para descrever o efeito de solvente no estudo do modelo proposto. Cálculos de DFT com modelo de efeito de solvente estão em andamento, onde se espera observar com maior detalhamento a interação do solvente (água) com o mineral microclina e estudar esses efeitos na possível liberação do potássio.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura oferecida e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica oferecida. Meu agradecimento especial ao Dr. Julio Cesar Guedes Correia, pelo exemplo de trabalho e orientação. Ao Dr. Alexandre Carauta minha gratidão e eterno agradecimento. À Dra. Fernanda Barbosa e à Kelly Fernandes Pessoa agradeço pelo convívio e colaboração no trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, J.V. Produção de fertilizantes potássicos a partir de rejeitos de corte de granito. In: **XXII Jornada de Iniciação Científica**, CETEM, Rio de Janeiro, 2014.

LIMA, R.M.R. Cinética de dissolução do K^+ da rocha flogopitito em função do tamanho da partícula. In: **XXII Jornada de Iniciação Científica**, CETEM, Rio de Janeiro, 2014.

NASCIMENTO, M. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rochas alternativas**. 2004. Tese - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro Brasil.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M.; LOUREIRO, F. Agrominerais - Potássio. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). **Rochas & Minerais Industriais**. 2 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2002, p.175-205.