

Estudo de Flogopitito da Bahia Como Fertilizante Alternativo de Potássio

Diego Souza Silva

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, EQ/UFRJ

Sílvia Cristina Alves França

Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Adriana de Aquino Soeiro da Silva

Co-orientadora, Química Industrial, M. Sc.

Resumo

O potássio é um dos macronutrientes mais importantes no desenvolvimento de culturas de grãos e outros alimentos. A carência do Brasil por fertilizantes potássicos é bem ilustrada pela vocação agrícola do país e pela produção interna insuficiente deste insumo, que é da ordem de 8% das necessidades domésticas, o que eleva os custos com importação. Esse cenário impulsiona o desenvolvimento de projetos que estudem insumos minerais alternativos para a obtenção de fertilizantes potássicos, que ajudem a suprir a carência nacional, especialmente a do pequeno produtor agrícola. O uso de rejeito de flogopitito da Bahia foi estudado, partindo-se da avaliação dos teores de K_2O na amostra, bem como a determinação da cinética de liberação desse nutriente, em diversas soluções salinas extratoras. Os resultados obtidos mostram que, embora a estrutura cristalina das micas seja bastante fechada e os íons trocáveis de difícil acesso, há a possibilidade de extração de cerca de 5% do potássio total da amostra, podendo ser testado na adubação de culturas perenes.

1. Introdução

O potássio é um macronutriente imprescindível ao crescimento das plantas, por atuar no controle da atividade enzimática (van Straaten, 2007) e na síntese de proteínas, carboidratos e do trifosfato de adenosina (ATP). Além disso, é coadjuvante nos processos de regulação osmótica - por meio da abertura e fechamento dos estômatos - e na resistência das plantas à incidência de pragas. Outra função importante do potássio é o transporte de carboidratos, das raízes até as folhas, grãos e, principalmente, frutos. Daí a grande demanda desse nutriente por algumas culturas como cana-de-açúcar, batatas, frutas e cereais (Ernani et al, 2007).

Os principais minerais de potássio são a silvita (KCl) e a carnalita ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$). Os fertilizantes a base de sais de potássio apresentam alta solubilidade e por isso são largamente empregados em culturas que demandam grandes quantidades de potássio em pequeno intervalo de tempo, como exemplificado anteriormente.

O Brasil produz internamente cerca de 8% dos sais de potássio necessários à demanda interna por fertilizantes (Oliveira, 2008). Essa produção é proveniente da única mina de potássio em operação no hemisfério sul – mina de Taquari Vassouras - localizada no município de Rosário do Catete – SE, em atividade desde 1985 (Baltar et al, 2001). Existem grandes reservas de sais de potássio no Amazonas, entretanto a sua exploração ainda é encarada como um desafio tecnológico, devido à profundidade das camadas de sal e às dificuldades para descarte dos rejeitos salinos (Nascimento e Loureiro, 2004).

Diversos minerais portadores de potássio são conhecidos na natureza, como as micas e os feldspatos. Entretanto, é importante conhecer as suas características de cristalinidade de estruturas, para avaliar as potencialidades de liberação do nutriente K^+ (capacidade e cinética de troca iônica) e possível aplicação na agricultura, como fertilizante alternativo aos sais de potássio constituinte dos bem conhecidos fertilizantes à base de NPK.

A amostra potássica estudada nesse trabalho é o flogopitito, rejeito da exploração garimpeira de esmeraldas, no município de Pindobaçu-BA. O flogopitito é uma rocha que contém o mineral micáceo flogopita, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$. A unidade estrutural básica das micas (t-o-t) consiste numa lamela onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina (Figura 1). Devido às substituições isomórficas, haverá deficiência de carga positiva na estrutura do mineral, a qual será balanceada pela presença de cátions de compensação que, no caso da flogopita, é o potássio (Cavalcante *et al.*, 2005).

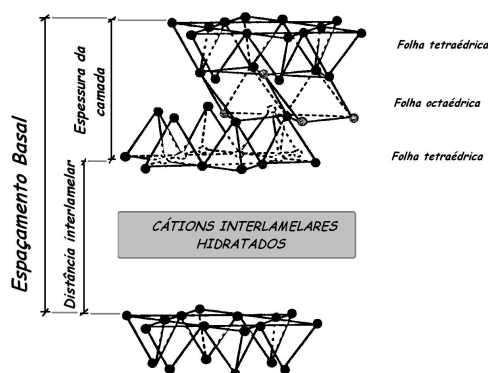


Figura 1. Representação da unidade estrutural básica das micas (Silva, 2009)

Em trabalhos anteriores desenvolvidos com a mesma amostra de flogopitito, Silva *et al* (2008) e Silva (2009) mostraram que nas frações granulométricas mais finas a eficiência de liberação do potássio é mais eficiente, tanto em água quanto em solução ácida de HNO_3 , entretanto os custos com cominuição poderão inviabilizar a aplicação do produto como fertilizante alternativo.

Nessa etapa do trabalho optou-se por utilizar uma fração granulométrica específica da amostra. A metodologia desenvolvida englobou a caracterização química e mineralógica da amostra, estudo da influência do tratamento térmico da amostra na capacidade de troca iônica e extração de K^+ , para viabilizar a sua aplicação na agricultura.

2. Objetivo

Aumentar a eficiência de disponibilização dos íons potássio presentes na amostra de flogopitito, visando a sua aplicação na agricultura como fertilizante alternativo.

3. Materiais e Métodos

3.1. A amostra utilizada foi um flogopitito da Bahia, cuja composição mineralógica apresenta majoritariamente o

mineral flogopita (95%), talco (3,5%) e outras fases minerais em quantidades menores (Silva et al, 2008).

3.2. Caracterização química e mineralógica

A amostra foi caracterizada quimicamente pela técnica de fluorescência de raios-X, para determinação e quantificação dos teores dos principais constituintes da rocha, em especial do potássio. Para a caracterização mineralógica, a amostra foi analisada por difratometria de raios-X (determinação das fases mineralógicas e espaçamento basal), microscopia eletrônica de varredura (morfologia das partículas) e espectroscopia no infravermelho, que auxilia na identificação de ligações químicas.

3.3. Ensaio de troca iônica

Os ensaios de extração de íons potássio tiveram o objetivo de determinar a capacidade de troca iônica da amostra com a solução extratora. Foram realizados para todas as frações granulométricas do flogopitito, em triplicata, utilizando-se como extratores a água destilada, soluções ácidas de HNO_3 0,01 mol/L, H_2SO_4 3,5 mol/L e 9,0 mol/L e soluções salinas de CaCl_2 2,5 mol/L e FeCl_3 2,5 mol/L. O uso de soluções ácidas e salinas teve a finalidade de promover gradientes químicos de troca iônica, para diferentes íons.

Os experimentos de extração em água destilada e soluções ácidas consistiram na adição de 5,0 g de flogopitito a um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora. Os frascos foram mantidos sob constante agitação (300 rpm) em uma mesa agitadora orbital, até o tempo máximo de 4 horas, com amostragens em intervalos de tempo pré-determinados. A cada tempo de amostragem um grupo de três erlenmeyers foi retirado da mesa agitadora e filtrado para separação das fases. O filtrado foi coletado para determinação do teor de K^+ extraído da amostra para a solução extratora, por espectrometria de absorção atômica; o material sólido foi seco em estufa e reservado para análises posteriores.

Para as soluções salinas, os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e sob refluxo (100°C), por um período de 24 horas.

3.4. Ensaio de tratamento térmico do flogopitito

A modificação no arranjo estrutural cristalino de um material pode ser conseguida por meio de choques térmicos, como é o caso da têmpera ou *quenching*. Nesses experimentos, a amostra de flogopitito foi colocada em cadinho de porcelana e levada a um forno mufla, a uma temperatura de 1000°C, onde permaneceu por 1 h. Após o tempo de residência no forno, os cadinhos foram cuidadosamente resfriados em um banho de gelo.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização da amostra

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de composição química da amostra de flogopitito, por fração granulométrica. Nota-se que o teor médio de K_2O na amostra é na faixa de 8,5%, que corresponde a 7,1% de K^+ na amostra; entretanto, não se pode afirmar que esse é o teor de potássio disponível no mineral, pois essa

disponibilidade depende da capacidade de troca iônica e condições químicas para a sua extração. A presença do magnésio na amostra, cerca de 21% de MgO é interessante, por ser um nutriente secundário; entretanto deve-se ter atenção aos teores de Al₂O₃, pois o alumínio em excesso é tóxico e interfere na disponibilidade de outros nutrientes presentes na amostra (Sousa et al, 2007).

Tabela 1. Composição química e distribuição mássica da amostra de flogopitito por fração granulométrica

	fração granulométrica								
	+ 0,297	-0,297 +0,210	-0,210 +0,149	-0,149 +0,105	-0,105 +0,074	-0,074 +0,053	-0,053 +0,044	-0,044 +0,037	-0,037
óxidos	teor(%)								
Al ₂ O ₃	12,10	14,00	13,40	11,90	11,20	10,40	9,95	9,50	8,33
CaO	0,38	0,33	0,34	0,44	0,63	0,91	1,03	1,20	1,24
Cr ₂ O ₃	0,47	0,46	0,44	0,47	0,50	0,57	0,57	0,65	0,67
Fe ₂ O ₃	8,10	8,03	8,21	8,09	7,98	7,84	7,68	7,93	7,82
K ₂ O	8,99	9,02	9,05	8,92	8,53	8,07	7,64	7,26	6,11
MgO	20,80	20,40	20,90	20,90	20,60	21,50	21,30	21,50	20,80
MnO	0,18	0,18	0,17	0,17	0,18	0,16	0,17	0,16	0,17
NiO	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24
Rb ₂ O	0,35	0,35	0,55	0,54	0,52	0,48	0,45	0,43	0,37
SiO ₂	43,92	43,33	43,80	44,39	44,5	43,79	43,60	44,87	43,84
TiO ₂	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,19	0,21	0,18
P.F.	1,76	2,12	1,0	1,95	2,72	3,83	5,51	4,86	8,58
massa (%)	8,99	4,62	15,70	10,63	10,08	8,39	8,44	8,87	24,28

P.F. - perda ao fogo

Os resultados de difratometria de raios-X (Figura 2a) mostram uma distribuição qualitativa uniforme das fases minerais flogopita e talco nas frações granulométricas, corroborado pelos resultados da análise química. Na Figura 2b está ilustrada uma fotomicrografia do material, evidenciando a estrutura lamelar do mineral flogopita.

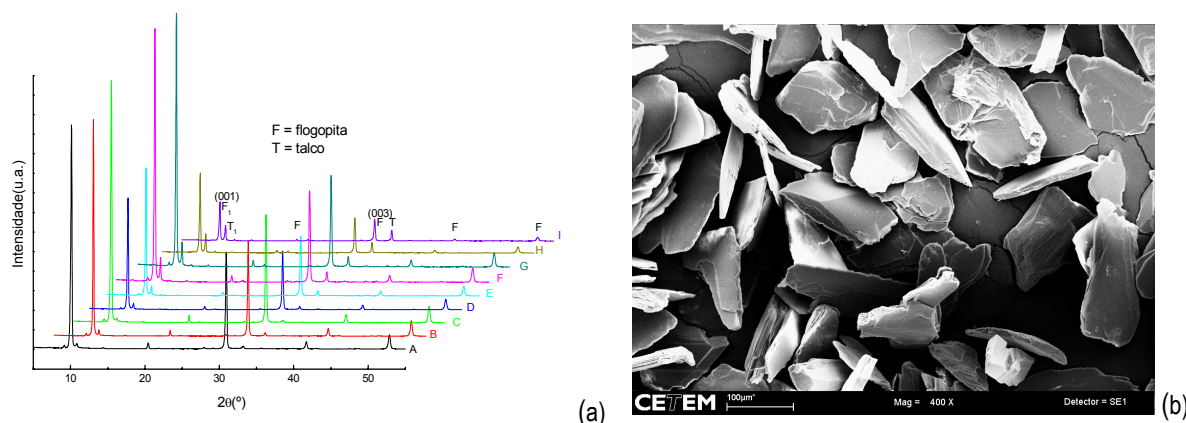


Figura 2. (a) Difratomogramas de raios-X para as frações granulométricas da amostra de flogopitito (Silva, 2009); (b) fotomicrografia da flogopita em MEV (-0,210+0,149mm)

Os resultados de análise química forneceram o teor total de potássio presente no flogopitito. Os experimentos de extração de potássio foram realizados com o objetivo de quantificar o teor de potássio trocável (e possivelmente, disponível para as plantas), bem como a cinética de liberação desses íons para a solução extratora.

4.2. Extração dos íons potássio

Os primeiros experimentos foram realizados para todas as frações granulométricas do material, o que possibilitou o conhecer o comportamento cinético da amostra, nas suas diversas frações granulométricas. Em seguida, por questões de custo de produção do material, estabeleceu-se que os demais experimentos seriam realizados para uma fração granulométrica específica do material, $-105 + 0,074$ mm.

Os resultados dos experimentos de extração de K^+ em água destilada e em solução ácida de HNO_3 0,01 mol/L, realizados para cada fração granulométrica do material, são apresentados nas Figuras 3 (a) e (b).

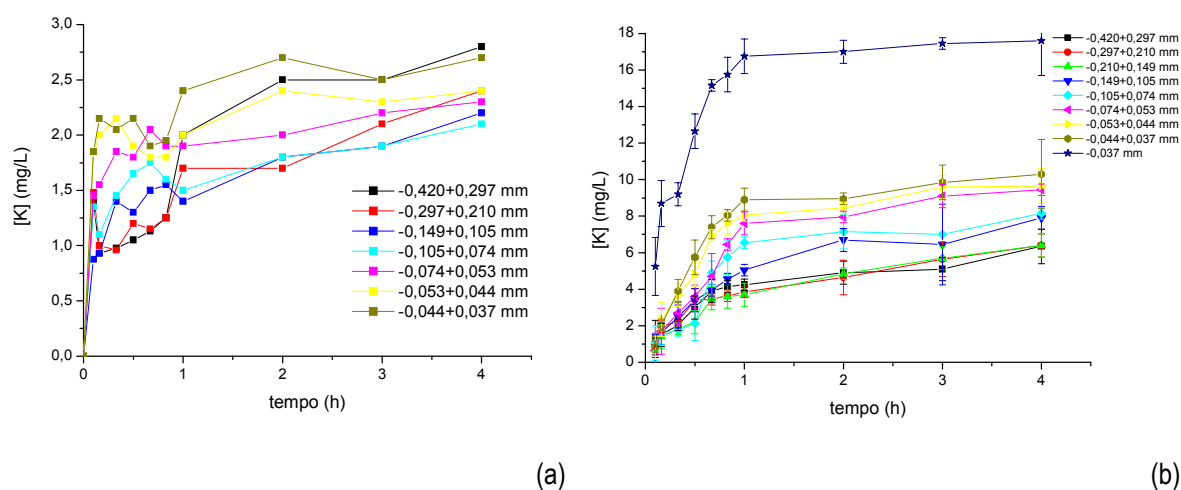


Figura 3. Concentração de potássio extraído por fração granulométrica, em (a) água destilada e (b) solução ácida de HNO_3 0,01 mol/L

Pelos resultados da Figura 3 pode-se observar que o potássio contido na estrutura da flogopitita é de baixíssima disponibilidade para troca iônica, tanto em água quanto em solução ácida. A concentração máxima de K^+ extraído do flogopitito com água destilada foi 2,8 mg/L, que corresponde a uma eficiência de extração de apenas 0,04%, que pode-se dever à necessidade de cátions presentes em solução, para que haja a troca iônica do K^+ , o que garante a manutenção do balanço de carga na estrutura do mineral (Silva, 2009). Além do mais, o valor da constante de dissociação da água é de 1×10^{-14} , ou seja, a concentração de íons H^+ dissociados é muito baixa e consequentemente, não haverá íons suficientes para que se obtenha um processo de troca iônica eficiente.

O uso de uma solução ácida de HNO_3 (0,01 mol/L) como extrator teve o objetivo de induzir a troca iônica, e possivelmente aumentar o teor de liberação de potássio da estrutura do flogopitito. É sabido que soluções ácidas podem favorecer o intemperismo dos minerais presentes na amostra, uma vez que a constante de dissociação do HNO_3 é da ordem de 0,01 e o aumento da concentração de íons em solução favorece a troca iônica do K^+ .

Nos experimentos realizados com ácido sulfúrico, as extrações foram realizadas por um período de 6 h, à temperatura ambiente, somente para a fração granulométrica $-105 + 0,074$ mm.

As concentrações de íons K^+ , em solução foram de 115,4 mg/L (H_2SO_4 3,5 mol/L) e 125,7 mg/L (H_2SO_4 9,0 mol/L), os quais representam, respectivamente, 1,65 e 1,80% de extração de potássio na estrutura da flogopita. Quando a amostra de flogopitito foi submetida a processos de térmico, como a *têmpera* ou *quenching*, o percentual de K^+ extraído sobe para 5,0%, após 24 horas de contato.

Para os experimentos utilizando as soluções salinas, pode-se notar, com base nos dados apresentados na Tabela 2, que o aquecimento é uma variável de extrema importância no processo de troca iônica do flogopitito. Há uma considerável variação na eficiência de extração de potássio quando esta ocorre a 100 °C. Considerando-se a solução de $CaCl_2$ 2,5 mol/L, a eficiência de extração passa de 0,18% para 0,75%. No caso da solução de $FeCl_3$ 2,5 mol/L, a eficiência passa de 0,7% para 3,7%.

Tabela 2. Liberação de potássio em solução de $CaCl_2$ 2,5 mol/L e $FeCl_3$ 2,5 mol/L.

Solução extratora	[K] (mg/L) sem aquecimento	Eficiência de extração	[K] (mg/L) com aquecimento	Eficiência de extração
$CaCl_2$ 2,5 mol/L	12,7	0,18	52,6	0,75
$FeCl_3$ 2,5 mol/L	49,2	0,7	261	3,7

É provável que esta alteração possa ser explicada por um processo de expansão lamelar, no momento do aquecimento que favoreceu o acesso das soluções extratoras aos íons K^+ interlamelares do mineral (Silva, 2009).

5. Conclusões e Sugestões

Embora a amostra de flogopitito estudada contenha cerca de 8,5% de K_2O , que corresponde a 7,1% de K^+ , foram encontrados diversos impecílios à extração dos íons potássio da sua estrutura. Por se tratar de um mineral micáceo, os íons potássio mais disponíveis para troca iônica seriam os mais superficiais (em menor quantidade), enquanto que os posicionados interlamelas são de mais difícil acesso, havendo a necessidade de promoção de um intemperismo forçado à rocha, por meio do uso de soluções ácidas.

A extração do potássio em água é desprezível, entretando, para as soluções ácidas e salinas foram atingidas eficiências em torno de 1,8 e 0,7%, respectivamente. O resultado se deve, certamente, ao aumento no gradiente de íons trocáveis em solução e do tamanho do íon de substituição na estrutura da flogopita. Contudo, a aplicação de tratamento térmico antes ou durante o ensaio de extração, teve influência positiva na liberação dos íons K^+ , seja por possível aumento na energia cinética da reação ou ainda pela modificação dos espaços intrelamelares da mica, tornando os íons potássio mais acessíveis à reação. Os resultados chegaram a extrações de até 5% do potássio contido na amostra, em intervalos de tempo de até 24 horas.

A metodologia aplicada nesse trabalho, bem como os resultados obtidos mostram-se promissores, especialmente quando comparados a alguns resultados da literatura para amostras de flogopitito, em que a extração máxima de potássio contido foi de 1,7%, para um período de extração de 4 meses (Castilhos e Meurer, 2001). Dessa forma, é desejado-se prosseguir com os ensaios em casa de vegetação, para avaliar a possibilidade de uso desse material na adubação de algumas culturas que demandem potássio de liberação lenta.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM, pela disponibilidade da infraestrutura laboratorial e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

7. Referências Bibliográficas

BALTAR, C.A.M., MONTE, M.B.M, ANDRADE, M.C., MOURA, R.L., Cloreto de Potássio, In: Sampaio, J.A. et al (Eds). Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT, 2002, p. 63-73.

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, 2001, p. 979-983.

ERNANI, P.R., ALMEIDA, J.A., SANTOS, F.C., Potássio, In: Fertilidade do Solo, Novais, R.S. et al (Eds), 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, 2007, p.551-594.

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, 2004.

OLIVEIRA, L.A.M., 2008, DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral, 2008. Disponível em <http://www.dnppm.gov.br>, data de acesso: 12/01/2009.

SILVA, A.A.S., **Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso Como Fertilizante Alternativo de Potássio**. 2009, 97p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

SILVA, D.S., FRANÇA, S.C.A. e SILVA, A.A.S., Beneficiamento do flogopitito para uso como fertilizante de liberação lenta. In: Anais da XVI Jornada de Iniciação Científica do CETEM, MCT/CETEM, 2008, p. 36-42.

SOUZA, D.M.G., MIRANDA, L.N. e OLIVEIRA, S.A., Acidez do solo e a sua correção. In: Fertilidade do Solo, Novais, R.S. et al (Eds), 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, 2007, p.205-274.

van STRAATEN, P., **Agrogeology: The Use of Rocks for Crops**, Canada, Guelph, 2007, 440p.