

Estudo da Utilização do Potássio na Agricultura e Investigação das Variáveis de Reação na Síntese de Zeólita a partir de Feldspato Potássico.

Clenilson da Silva Sousa Junior
Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFF

Francisco Eduardo Lapido Loureiro
Orientador, Geólogo, D. Sc.

Marisa Nascimento
Orientadora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

O elemento potássio, um dos dez mais abundantes na crosta terrestre, ocorre na natureza somente sob a forma de compostos. Além dos típicos minerais de minério formados por cloretos e sulfatos, o potássio está presente em numerosos outros. Processos extrativos desse elemento estão sendo pesquisados a partir de feldspatos, com a finalidade de diminuir a dependência externa desse mineral essencial para o desenvolvimento de plantas (POTAFOS / NUTRIFATOS, 1996). Em trabalhos da literatura foi mostrada durante experimentos de lixiviação alcalina de feldspatos para a extração de potássio a possibilidade de formação de fases zeolíticas.. A utilização de aluminossilicatos na síntese de zeólitas já é de conhecimento acadêmico. O processo baseia-se no ataque alcalino do material, sob pressão, em autoclaves, para formação de fases zeolíticas. No presente trabalho utilizou-se a “rocha potássica” de Poços de Caldas, constituída predominantemente por feldspato potássico. O material já é conhecido pela habilidade de se transformar em fases zeolíticas sob ataque alcalino, porém, acredita-se que a sua total transformação fica limitada pela baixa relação Al/Si original, tempo escasso de reação e outros parâmetros reacionais. Os resultados mostraram que as variáveis têm influência na formação de novas fases zeolíticas tais como hidroxicantrinita, analcima cúbica, hidroxisodalita. Os estudos foram acompanhados por análise de absorção atômica dos licores finais, difratometria de raios-X dos resíduos sólidos. Testes de adsorção foram realizados com o material formado, bem como o material original, no sentido de avaliar a capacidade de troca iônica dos produtos. Para tal, foram levantados modelos de isotermas de adsorção para o íon cobre. Os resultados mostram um aumento da capacidade de troca iônica após o tratamento hidrotérmico.

1. Introdução

Hoje, sabe-se que o potássio é um nutriente mineral essencial para as plantas e animais. /.../ é o terceiro mais abundante em nossos corpos, excedido apenas pelo cálcio e pelo fósforo. Mais de 85% do K do corpo humano é encontrado em órgãos essenciais /.../. Nem animais nem plantas podem sobreviver sem um suprimento adequado de K (DNPM, 2004). Todo o hemisfério sul é pobre de depósitos de potássio: apenas há uma mina em operação, a de Taquari-Vassouras, em Sergipe, Brasil, que atende tão somente a cerca de 10% das necessidades do País em sais de potássio. (Figura 1).



Figura 1 - Localização dos depósitos de K.

O mercado de fertilizantes duplicou o seu volume entre 2000 e 2004, mas a produção interna satisfaz apenas 10% das necessidades de potássio, 52% de fósforo e 32% de nitrogênio. A Tabela 1 mostra que, nos últimos cinco anos, a produção de fertilizantes cresceu 69%, enquanto que a importação e o consumo aumentavam de 542% e de 196%, respectivamente.

Tabela 1 - Produção, importação e consumo efetivo de nutrientes no Brasil (Mt).

Ano	Produção(Mt)	Importação(Mt)	Consumo (Mt)	
			Micronutrientes	NPK
2000	8	10,3		16,4
2001	7,6	9,7		16,7
2002	8,1	10,5	0,3	19,1
2003	9,4	14,7	0,4	22,8
2004	9,8	15,4	0,4	22,8

A palavra zeólita deriva do grego *zeo* e *lithos* (pedra que ferve). Essa denominação se deu ao verificar que, sob aquecimento, um mineral poroso (estilbita) parecia ebulir, com liberação de vapor de água (Luna, 2001).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos, cuja estrutura é formada basicamente por tetraedros de Si^{4+} e Al^{3+} , unidos nos vértices por átomos de O^{2-} , contendo canais e cavidades

interconectadas de dimensões moleculares. Essa estrutura possui uma deficiência de carga elétrica, pois como o tetraedro de Si tem carga 4⁻ e o de Al, 5⁻, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga. Em geral, os átomos dos grupos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, positivos, fazem o balanceamento dessa carga. Tais cátions, normalmente K⁺, Na⁺ ou Ca²⁺, são chamados cátions de compensação e conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions.

Nascimento (2004) observou que em alguns testes de lixiviação alcalina de feldspatos para a extração de potássio havia a formação das fases zeolíticas analcima cúbica, hidroxicantrinita e hidroxisodalita. Foi observado que a liberação do potássio para o licor estava diretamente relacionada à formação dessas espécies. Além disso, a formação de tais espécies zeolíticas é dependente de temperaturas acima de 180°C. No entanto, acredita-se que a total transformação desse material em espécies zeolíticas fica limitada pela baixa relação Al/Si original, tempo escasso de reação e outros níveis de parâmetros reacionais. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a influência das variáveis de síntese tais como temperatura, relação Al/Si, concentração de agente alcalino, agitação e tempo de reação no processo de formação de zeólitas a partir de feldspato potássico.

2. Objetivo

Estudar as fontes de Potássio no Brasil e sua importância na agricultura brasileira. Realização de teste de lixiviação alcalina em autoclave para solucionar questões dos excessos dos íons sódio e silício na extração de potássio, bem como incluir a relação Al/Si como variável pela adição de alumínio em pó. Caracterização das fases zeolíticas e similares às zeolíticas formadas a partir de feldspatos potássicos e ensaios de adsorção com íons cobre. Estudar as fontes de Potássio no Brasil e sua importância na agricultura brasileira.

3. Materiais e Métodos

No presente trabalho, utilizou-se a “rocha potássica”, proveniente dos estereis da Mina Osamo Utsumi, localizada em Poços de Caldas (MG), pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Esse material é constituído predominantemente por feldspato potássico, do tipo microclínio. A rocha apresenta grande interesse por seu elevado teor de potássio, em torno de 12,6% de K₂O, como mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Composição química (% massa) da amostra de rocha potássica utilizada.

K ₂ O	Na ₂ O	U ₃ O ₈	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	CaO	ZrO ₂	TiO ₂	MnO	MoO ₃
12,6	2,69	0,011	0,010	24,6	3,72	54,0	0,303	0,081	0,106	0,168	0,800	0,158	0,026

De acordo com Nascimento (2004) definiu-se que as variáveis temperatura (250°C), concentração de solução de NaOH (2 M), volume da solução (200 mL), tempo de reação (2 h) e agitação seriam mantidas constantes, e apenas a razão Al/Si seria variada, adicionando-se Al em pó à solução alcalina. A tabela 2 mostra as razões Al/Si estudadas, juntamente com a massa de Al adicionada. Em cada teste foram utilizados 20 g de feldspato.

Tabela 3 – Razão Al/Si em cada teste, juntamente com a massa de alumínio.

Teste	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Al/Si	0,3	0,6	0,9	1,2	1,8	2,1
Massa de Al (g)	0	3,376	6,754	10,132	16,888	20,266

Os ensaios foram realizados em uma autoclave PARR modelo 4562 acoplada a um controlador modelo 4842. Terminados os ensaios, filtrou-se o material em filtro quantitativo com porosidade 6,5 µm, e o mesmo foi lavado até que o pH do filtrado fosse ± 9 . A secagem foi feita em estufa a 80°C por um período de 12 a 24 horas.

Foram feitos ensaios de Raio-X (Cu-K α $\lambda=1,54184$ Å da seguinte forma: 1) com amostra sem adição de Alumínio; 2) com amostra com relação Al/Si de 0,3; e 3) com amostra com relação Al/Si de 1,2.

Foi realizado o levantamento das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (equações 1 e 2 respectivamente) com soluções de CuSO₄. Para tal, foram utilizadas amostras de rocha potássica, material com uma relação Al/Si de 0,3 e relação Al/Si de 1,2 (lavados com água destilada, à vácuo até que o pH de entrada seja mais ou menos o mesmo de saída e secos em estufa por 1 dia). Preparou-se soluções de CuSO₄ com as seguintes concentrações: 3; 1,5; 0,75 e 0,1 g/L (uma para cada material) totalizando 12 soluções. Em 12 erlenmeyers foram colocados 0,5 g de cada material. Foram adicionados a todas as soluções e agitou-se por 1 h no aparelho. Após o término do tempo, filtrou-se todas as soluções com papel de filtro 6,5µm, com auxílio de bomba a vácuo. A secagem foi feita em estufa a 80°C por um período de 12 a 24 horas.

$$W = \frac{K' b C}{1 + K' C} \quad \text{Isoterma de Langmuir} \quad (1)$$

$$W = b C^m \quad \text{Isoterma de Freundlich} \quad (2)$$

Na equação de Langmuir, W é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C é a concentração do metal no equilíbrio, K' é a constante relacionada à energia de adsorção máxima e b é a constante relacionada à capacidade de adsorção máxima. Já na equação de Freundlich, W e C têm o mesmo significado daqueles atribuídos à isoterma de Langmuir, m é a constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente e b é a constante relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente.

4. Resultados

A relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a precisão da concentração de equilíbrio a uma temperatura constante se denomina isoterma de adsorção. Os resultados referentes à variável da relação Al/Si na qual foram realizados teste de adsorção com soluções de sulfato de cobre são mostrados na Tabela 3, estes foram utilizados para a construção das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4 – Cobre adsorvido pelo material.

Teste	AZ1	AZ2	AZ3	AZ4	AZ5	AZ6	AZ7	AZ8	AZ9	AZ10	AZ11	AZ12
Cu (mg/L)	503	173	128	10,4	213	28,5	0,46	0,15	87,8	2,5	0,23	0,07

Esses resultados são expressos da seguinte forma: AZ1 a AZ4 representa a adsorção feita com a Rocha Potássica, AZ5 a AZ8 utilizando o material com baixa relação Al/Si (0,3) e AZ9 a AZ12 utilizando o material com alta relação Al/Si (1,2). A ordem equivale as concentrações de Cu^{2+} de 3, 1,5, 0,75 e 0,1 respectivamente para cada material testado. As constantes determinadas nestas isotermas nos dá interpretações do comportamento da adsorção, proporcionando informações importantes, principalmente sobre o mecanismo de adsorção.

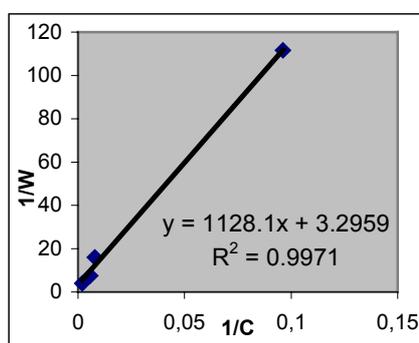


Figura 2 – Isoterma de Langmuir para Rocha Potássica.

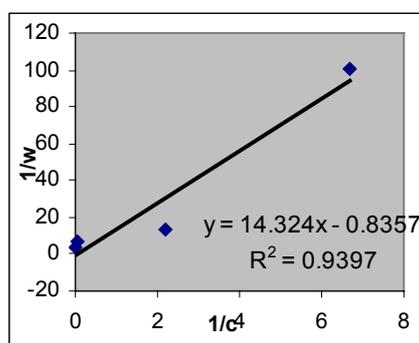


Figura 3 – Isoterma de Langmuir para Material com relação Al/Si igual a 0,3.

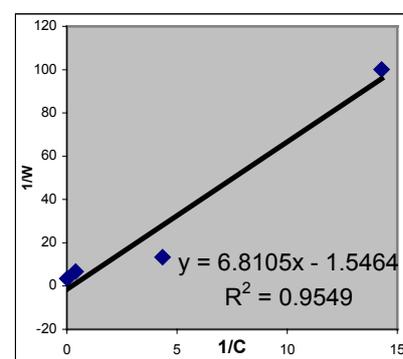


Figura 4 – Isoterma de Langmuir para Material com relação Al/Si igual a 1,2.

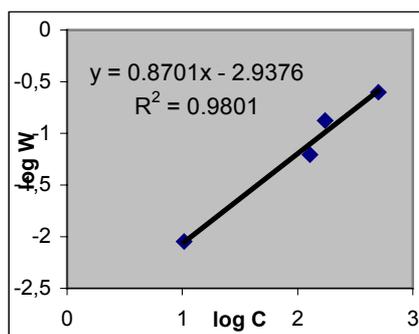


Figura 5 – Isoterma de Freundlich para Rocha Postássica.

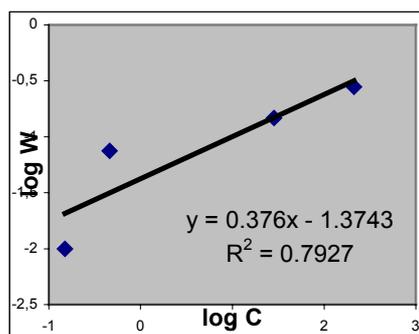


Figura 6 – Isoterma de Freundlich para Material com relação Al/Si igual a 0,3

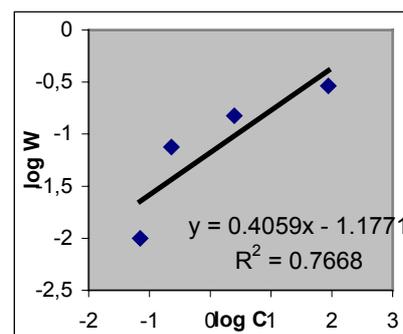


Figura 7 – Isoterma de Freundlich para Material com relação Al/Si igual a 1,2.

As isotermas de Lagmuir e Freundlich apresentadas mostram que o material zeolítico formado apresenta uma boa capacidade de troca e o que vimos pelo experimento é que a adsorção é crescente com o aumento da relação Al/Si. Provavelmente isso acontece devido a inserção de um número maior de átomos de alumínio da rede cristalina do material formado de forma a necessitar de um número maior de cátions de compensação e,

consequentemente aumentando a sua capacidade de troca. Sabe-se que teóricamente que essas isotermas são utilizadas originalmente para ensaios de adsorção e não de capacidade de troca iônica, porém, como visto na literatura, esses modelos se enquadram para descrever também fenômenos de troca. Isso pode ser confirmado pelos valores apresentados dos coeficientes de correlação para todos os casos (figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7).

Foram realizados ensaios de Raio-X com as mesmas amostras utilizadas no teste de adsorção (Rocha Potássica, material com relação Al/Si 0,3 e material com relação Al/Si 1,2), e foram obtidos os seguintes difratogramas mostrados nas figuras 9, 10 e 11.

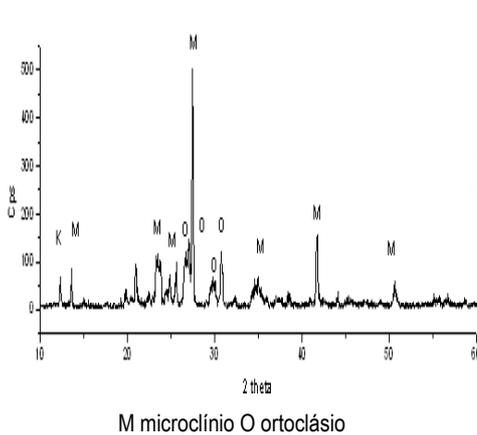


Figura 8 - Raio-X da amostra sem relação de Al/Si.

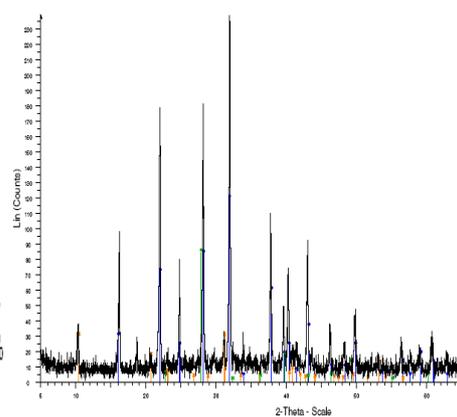


Figura 9- Raio-X da amostra com 0,3 de relação Al/Si.

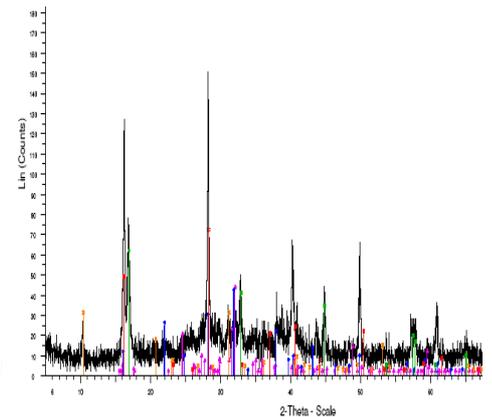


Figura 10 – Raio-X da amostra com 1,2 de relação de Al/Si.

Os resultados mostram que os de lixiviação alcalina apresentam a formação da fase zeolítica hidroxicantrinita para a relação Al/Si=0,3. Essa amostra se apresenta com melhor definição em termos de quando comparada a amostra com alta relação Al/Si. No difratograma da amostra com relação Al/Si igual a 1,2, houve também a formação de Boemita - AlO(OH) – além da hidroxicantrinita, talvez, devido ao excesso de Al adicionado. Além disso, o difratograma também apresentou a formação de silcato Al-Na (sodalitas).

5 - Conclusões

O consumo de potássio em 2004 foi de 73kg/ ha, se considerada a razão entre a quantidade entregue ao consumidor final (3,9 Mt) e a área colhida (53,6 Mha) das 16 principais culturas. Na América Latina aquela razão foi de 14kg/ha em 1999. No Brasil o percentual de K nas misturas tem vindo a aumentar. A formulação média NPK que era de 9,42:15,76:13,29 em 1985, passou a ser de 10,47:13,79:15,49 em 1995 e de 9,86:15,18:17,18 em 2004. Dada a escassez de minérios de potássio tradicionais no Brasil, com a agravante de tal fato se verificar em todo o hemisfério sul, e a forte dependência do País de importações de matérias primas para fertilizantes (cerca de 2,5 Mt anuais a um custo de US\$ 625 milhões em 2003) com reflexo negativo na balança comercial, há necessidade de se buscarem caminhos e se encontrarem soluções que resolvam o problema, não só por razões econômicas, mas também estratégicas, insista-se. Além da busca dos clássicos depósitos sedimentares de silvita, silvinita e carnalita, rochas ígneas das famílias dos sienitos e carbonatitos, sedimentares

como os arenitos feldspáticos, ou ainda rochas enriquecidas de potássio por processos hidrotermais, deveriam merecer uma atenção toda especial. Os equivalentes microcristalinos dos sienitos, os traquitos, e outras rochas com minerais ricos de potássio também devem ser considerados e devidamente estudados, como hipótese para aplicação direta na agricultura, como fertilizantes potássicos. Dentro dos minerais silicatados, comuns, com teores elevados de potássio, as micas, pelas suas propriedades cristaló-químicas, são certamente, além dos feldspatos potássicos, os de maior interesse potencial por serem abundantes na natureza e por estarem presentes em muitas rochas.

É possível a formação de fases zeolíticas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino da rocha potássica de Poços de Caldas. Um aumento da relação Al/Si no meio reacional pela adição de alumínio em pó teve uma extração de K com rendimentos de 93% a 55%, e não favoreceu a formação de fases zeolíticas com relações maiores de Al/Si e sim a formação de outras fases zeolíticas similares a hidroxicantrinita. O excesso de Alumínio permaneceu no resíduo sólido como bohemita nas condições de síntese propostas nesse trabalho. Porém, a adição de alumínio proporcionou um aumento substancial da troca iônica do material formado quando testado em soluções de CuSO_4 . Os modelos de isoterma testados se adequaram bem à proposta de trabalho gerando valores bons de coeficientes de correlação. Porém os valores de coeficientes de correlação referentes à isoterma de Langmuir são os que apresentaram melhor adequação aos pontos experimentais. Os valores das constantes de cada isoterma levantada indicam que a capacidade de troca dos materiais aumenta com o aumento da relação Al/Si.

Houve a formação da fase zeolítica hidroxicantrinita para a relação Al/Si igual a 0,3, que apresentou uma melhor definição quando comparada a amostra de alta relação Al/Si. No difratograma da amostra com relação Al/Si de 1,2, houve também a formação de Boemita - $\text{AlO}(\text{OH})$ – além da hidroxicantrinita, talvez, devido ao excesso de Al adicionado. Além disso, o difratograma também apresentou a formação de silicato Al-Na (sodalitas).

6. Referências Bibliográficas

DNPM-Departamento Nacional de Produção Mineral, 2004, *Sumário Mineral*, Brasília, DF.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E. & NASCIMENTO, M., 2003, *Importância e Função dos Fertilizantes numa Agricultura Sustentável*, [http://www.cetem.gov.br/publicações/Séries/Série Estudos e Documentos], 75p.

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U., “Modificação de zeólitas para uso em catálise”, *Química Nova*, v.24, n.6, pp 885-892, 2001.

NASCIMENTO, M., “Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico”, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE/UFRJ), 2004.

NASCIMENTO, M., LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; “Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas.” *Série Estudos e Documentos*, nº 61, CETEM, 2004.

POTAFOS, 1996, *Nutrifatos-Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas*, Arquivo do agrônomo n.10.