

LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE REJEITO DE VERMICULITA

L.D.A. Sousa^{1,2,3}, Á.O.D.V. Machado¹, J.Y.P. Leite²

¹Departamento de Engenharia de Minas, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Rua Acadêmico Hélio Ramos s/n - 3. Andar. Cidade Universitária CEP: 50740-530 - Recife, PE. e-mail: lidiadely@yahoo.com.br; aureo@ufpe.br

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos. Avenida Senador Salgado Filho, 1559, Tirol, CEP: 59015-000 Natal, RN. jyp.leite@ifrn.edu.br

³Bolsista DTI-3 do CNPq – Projeto Estruturante C&T Mineral do RN

RESUMO

A demanda de potássio para a agricultura é crescente, sendo o país deficitário para suprir as demandas internas. A forma solúvel do K é facilmente lixiviada pelo solo. Rochas ricas em potássio vêm sendo utilizadas como fertilizantes como alternativa tecnológica para a agricultura, a qual objetiva reverter o uso desmedido de produtos químicos e reduzir dependência do setor por esses produtos. Isto eleva a fertilidade do solo sem comprometer o equilíbrio do meio ambiente, trazendo uma alternativa para a valorização do rejeito. Assim, o trabalho teve como objetivo utilizar o rejeito da mineração de vermiculita da União Brasileira de Mineração - UBM, em Santa Luzia-PB, tendo em vista verificar o seu potencial para a agricultura por meio de estudo da liberação do potássio. Foram feitas as caracterizações químicas e mineralógicas; o resultado mostrou a presença de 3,46% de K₂O. Estudos de liberação de potássio foram realizados em amostra com tamanho de partícula abaixo de 9 mesh (2 mm), com adição de ácidos orgânicos (cítrico e oxálico) na concentração de 10⁻² mol/L. O trabalho foi realizado em incubadora Shaker, utilizando agitação de 300 rpm, com variação de tempo, para um melhor entendimento da disponibilidade de potássio no solo. Os resultados mostraram uma liberação lenta de potássio podendo este ser aplicado para culturas de longo período.

PALAVRAS-CHAVE: potássio, cinética de liberação, agricultura.

1. INTRODUÇÃO

O potássio (K) é um dos macronutrientes mais utilizados pelas plantas, ficando atrás apenas do nitrogênio e fósforo. O K é matéria-prima indispensável ao desenvolvimento das plantas e sua forma solúvel é facilmente lixiviada pelo solo. É o elemento ativador de muitas enzimas, atua na fotossíntese e na síntese de proteínas (Filho & Alencar, 2008).

O Brasil possui uma dependência externa de fontes de potássio usadas como fertilizantes, devido à sua pequena produção interna, com destaque para o cloreto de potássio, sendo o Complexo de Mina/Usina de Taquari/Vassouras/SE com reservas de silvinita (KCl + NaCl) a única fonte produtora de fertilizantes em todo o hemisfério sul. Mais de 95% da produção mundial de potássio é utilizada como fertilizante e os 5% restantes são consumidos pela indústria química; cerca de 91% do potássio usado no Brasil é importado (IBRAM, 2010).

No país são encontradas reservas de minerais primários com teores elevados de K, entretanto a maior parte possui o K na estrutura, de difícil solubilização ou pouco solúvel, o que dificulta a disponibilização desse elemento para as plantas, o que ocorre, por exemplo, com os silicatos (Martins *et al.*, 2008). O uso de rochas ricas em potássio como fertilizantes vem sendo uma alternativa tecnológica na agricultura com o intuito de reverter o uso desmedido de produtos químicos e reduzir a dependência do setor por esses produtos. Dessa forma, minerais do grupo mica como a biotita, flogopita ou as vermiculitas provenientes da alteração dessas micas são também fontes de potássio e vêm sendo estudadas como alternativas para aplicação no solo (Nascimento & Loureiro, 2009; Silva *et al.*, 2010). A vermiculita apresenta teores de potássio variável de 3,0 a 6,5%, é um mineral do tipo 2:1, formada por processo moderado de intemperismo, a partir de minerais primários aluminossilicatados (França *et al.*, 2010).

De acordo com Melo *et al.* (2005), o potássio é retido nos poros entre lâminas tetraédricas adjacentes de minerais de argilas do tipo 2:1, como vermiculita e minerais de argilas interstratificadas, como também pode ser encontrado nas bordas parcialmente intemperizadas de micas.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como oxálico, cítrico, láctico, dentre outros estão envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais por meio da formação de complexos ácidos orgânico-metálicos, trocas de ligantes e reações de protonação. Nas plantas, os ácidos orgânicos são liberados pelas raízes; sua concentração depende de fatores genéticos e das condições de estresse a que são submetidas (Silva *et al.*, 2001). Soluções diluídas desses ácidos têm sido utilizadas em estudo de cinética de liberação de potássio (Silva, 2009; Melo *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2008). Equações matemáticas mais comuns (primeira-ordem, Elovich, parabólica de difusão) são utilizadas para descrever a cinética de liberação de potássio do solo (Sparks, 1985).

Castilhos & Meurer (2001), com a equação parabólica da difusão, utilizaram o ácido oxálico (0,01 mol/L até 3.409h), estudando a cinética de liberação de potássio de frações areia, silte e argila do planossolo do Rio Grande do Sul, obteve liberação de 2,1% do K-total do solo.

Este trabalho tem como objetivo utilizar o rejeito da mineração de vermiculita de Santa Luzia-PB, tendo em vista verificar o potencial para a agricultura por meio de estudo da liberação do potássio.

2. METODOLOGIA

O resíduo de vermiculita (RV) foi fornecido pela União Brasileira de Mineração (UBM) localizada no município de Santa Luzia, no Estado da Paraíba. A lavra é feita a céu aberto com desmonte mecânico e, durante o beneficiamento, a fração fina menor que 0,5mm é descartada do circuito, por meio de correias transportadoras. O rejeito é depositado próximo à empresa, como mostrado na Figura 1.



Figura 1. Pilha do rejeito de vermiculita depositado próximo à empresa.

O rejeito foi homogeneizado para se obter uma distribuição mais uniforme dos constituintes pelo método da pilha longitudinal. Após essa etapa, foram utilizadas amostras de 1 kg total do rejeito de vermiculita como representativas. A partir daí, foram realizados os ensaios de caracterização do rejeito e os testes de liberação de potássio.

2.1. Caracterização do Rejeito de Vermiculita

Para caracterização do resíduo, foram separadas alíquotas e realizado o peneiramento via úmida, passadas em um conjunto de peneiras com abertura de 2000 μm até 37 μm . Em seguida, as frações retidas nas peneiras foram secadas em estufa, na temperatura de 110°C, por 24 horas. Foi realizada pesagem de cada fração, para o cálculo de distribuição granulométrica. O pH do resíduo de vermiculita foi determinado por medidor de pH em suspensão solo:líquido (água), 1:2,5. A matéria orgânica foi determinada por colorimetria. A capacidade de troca de cátions (CTC) foi obtida pelo método de acetato de amônio em pH 7, seguindo metodologia EMBRAPA (1997). A técnica utilizada para análise química e análise mineralógica foi fluorescência de raios-x por energia dispersiva (FRX) e difração de raios-X (DRX) respectivamente, com moagem dos materiais abaixo de 200 mesh (74 μm). A morfologia do rejeito de vermiculita foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.2 Ensaio de extração do potássio

Para a realização dos estudos, foram utilizados métodos já adotados em trabalhos (Castilhos & Meurer, 2001; Melo *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2008). Dessa forma, o rejeito utilizado foi passado na peneira de 9 mesh (2mm) para evitar a passagem de partículas grandes e, assim, cinco gramas da amostra de rejeito de vermiculita foram colocados em um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora com relação de amostra (solução de 1:10). Os reagentes utilizados no estudo foram os ácidos orgânicos, cítrico e oxálico, individualmente, com concentração molar de 0,01 mol/L. A concentração deve ser baixa para ocorrer liberação do potássio nos minerais, com a reutilização da solução de equilíbrio, em extrações sequenciais sob agitação de 300 rpm. O

equipamento utilizado no trabalho para o estudo da cinética de liberação do potássio foi a incubadora Shaker, de marca Marconi, modelo MA 420, como mostrado na Figura 2.



Figura 2. Incubadora Shaker utilizada nos ensaios de cinética de liberação.

O tempo de contato de cada extração variou de 1 até 240 h (1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240h), de modo que o tempo cumulativo para o estudo de liberação de potássio foi de 1.321 h. Os experimentos foram realizados em duplicata, na temperatura ambiente e, a cada extração, o sobrenadante foi filtrado e reservado para determinação do potássio por fotometria de chama. O resultado foi expresso em mg/L. Novas soluções dos ácidos orgânicos foram adicionadas às amostras remanescentes no erlenmeyer, repetindo os procedimentos até o final de 11 extrações. Os resultados dos teores de potássio foram descritos pela equação (1), equação parabólica de difusão, para determinação da cinética de liberação. Para cada equação, foi determinado o coeficiente de correlação (r) e o erro padrão estimado (EPE) foi calculado pela equação (2) (Martin & Spark, 1983).

$$(Kt/Ko) = a + b t^{1/2} \quad (1)$$

Nessa equação, Kt é a quantidade acumulada de K liberada até o tempo t ; Ko os teores acumulados de K até 1.321h; t o tempo; a o intercepto no eixo das ordenadas e b o coeficiente de velocidade da liberação do potássio.

$$EPE = [\Sigma(Kt - Kt^*)^2 / (n-2)]^{1/2} \quad (2)$$

Kt e Kt^* são as quantidades de potássio liberadas, medidas no ensaio e estimadas pela equação, respectivamente, no tempo t ; e n o número de observações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Rejeito de Vermiculita

A Figura 3 representa a análise granulométrica do resíduo de vermiculita. O resultado mostra que 98% das partículas estão abaixo de 2 mm, obtendo-se, assim, uma amostra fina e mais homogênea para os ensaios cinéticos de lixiviação de potássio. Os 2% restantes estão retidos na peneira de 9 mesh (2mm).

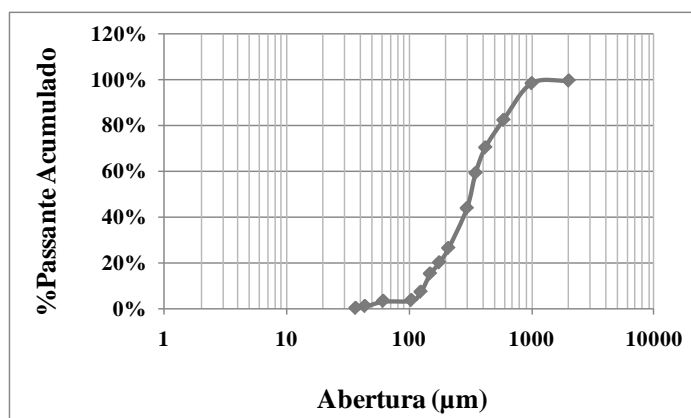


Figura 3. Análise granulométrica do rejeito de vermiculita.

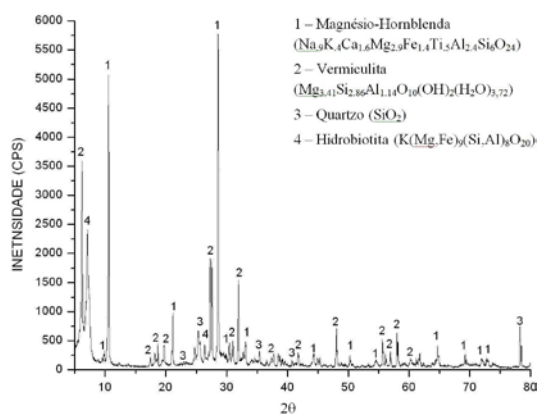
Na Tabela 1 são apresentadas as características e a análise química do resíduo de vermiculita. O rejeito apresenta 3,46% de K_2O , que corresponde a 2,9% de K. Sua disponibilidade depende da capacidade de troca iônica e de condições químicas para a liberação. A amostra apresenta elevados teores de macronutrientes, magnésio e cálcio, importantes para o crescimento e produção de culturas.

Tabela 1. Características e composição química do resíduo de vermiculita.

Resíduo de Vermiculita			
Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
SiO_2	45,34	TiO_2	0,67
MgO	16,14	BaO	0,66
Fe_2O_3	12,7	Cr_2O_3	0,24
Al_2O_3	10,12	Outros	0,37
CaO	9,35	M.O. (g/kg)	1,84
K_2O	3,46	pH	8,43
P_2O_5	0,91	CTC ($cmolc/dm^3$)	29,61

O alumínio presente na amostra pode inibir a absorção de íons, mas os ácidos orgânicos que são produzidos constantemente pelas raízes das plantas podem ser muito eficientes para complexar o alumínio, sendo este um mecanismo para controlar a sua toxidez (Schlindwein *et al.*, 2003). A amostra apresenta um pH de 8,43, caracterizado pela presença de cálcio e magnésio. A CTC encontrada para o rejeito de vermiculita é $29,81 \text{ cmolc/dm}^3$.

A Figura 4 se refere à análise mineralógica (4a) e morfológica (4b) do rejeito de vermiculita. Nos resultados de difratometria de raios-X, o anfibólio predominante é o Mg-Hornblenda; foi detectada também a presença de vermiculita e hidrobiotita, derivados principalmente da alteração de biotita. Foi identificado quartzo na amostra. A morfologia (4b) da amostra mostra lamelas características de minerais micáceos.



4a

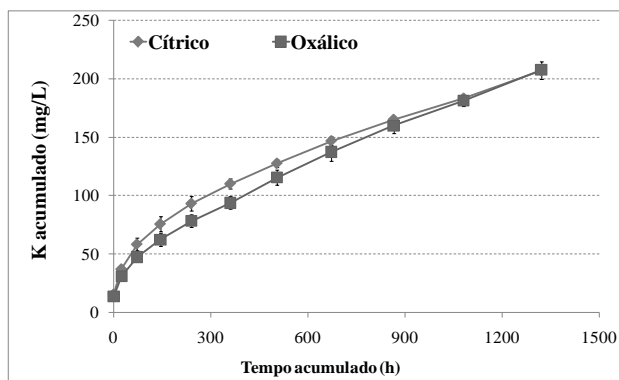


4b

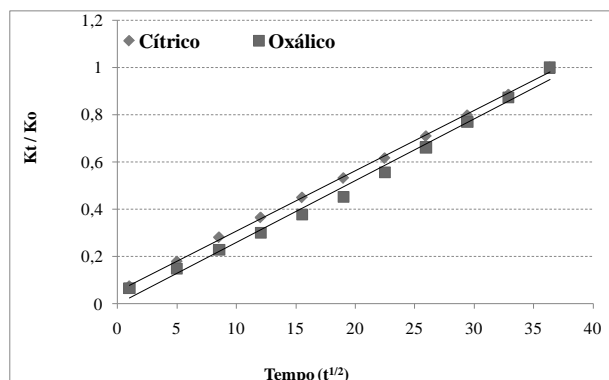
Figura 4. Análise mineralógica por difração de raios-X (4a) e MEV da amostra de rejeito de vermiculita (4b).

3.2 Ensaio de extração de potássio

Conforme os resultados obtidos, a liberação acumulada de potássio (5a) apresentou valores próximos e comportamentos similares para ambos ácidos orgânicos. O ácido oxálico apresentou uma extração ao final do tempo (1.321 h) de 208 mg/L de K. A taxa inicial de liberação de potássio com o ácido cítrico se mostrou maior que para o ácido oxálico, diminuindo com o tempo, de modo que a extração ao final do mesmo tempo (1.321 h) foi de 207 mg/L. Desse modo, ambos os ácidos orgânicos utilizados nos experimentos aceleraram a solubilização do rejeito, o que gerou a liberação do potássio. De acordo com Melo (2005), quanto maior a carga estrutural nas camadas tetraédricas dos minerais do tipo 2:1 secundários, mais forte será a fixação do K. Dessa forma, a liberação de K é lenta, quando comparada com a mobilidade de K na solução do solo (baixo coeficiente de difusão).



(5a)



(5b)

Figura 5. Extração de potássio acumulado (5a) e cinética de liberação do potássio pela equação parabólica da difusão (5b).

A cinética de liberação do potássio representada pela equação parabólica de difusão, apresentada na Figura 5b, mostra valores semelhantes de taxas de velocidade descritas pelo coeficiente angular (k que equivale ao parâmetro b da equação (2)) (vide Tabela 2). Observa-se que os ácidos oxálico e cítrico apresentaram praticamente o mesmo coeficiente de velocidade (k), $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ e $2,55 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$, respectivamente. A presença de minerais interestratificados no rejeito com vermiculita e hidrobiotita pode promover o aumento do coeficiente angular (k). Estes dados são mostrados na Tabela 2, bem como a convergência do modelo apresentadas em termos estatísticos e representada pelos valores de R^2 superiores a 99%, para ambos os ácidos.

Tabela 2. Coeficientes da equação parabólica da difusão $(Kt/K_0) = a + b t^{1/2}$ para o rejeito de vermiculita.

Extrator	Linear (a)	Angular (k) ($h^{-1/2}$)	R ²	EP
Ácido Oxálico	0,0008	$2,61.10^{-2}$	0,9905	$3,38.10^{-3}$
Ácido Cítrico	0,053	$2,55.10^{-2}$	0,9991	$1,11.10^{-3}$

Estudos consideram a equação parabólica da difusão como a mais adequada para determinar a cinética de liberação do potássio (Dhillon, S.K., 1990; Castilhos & Meurer, 2001).

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a amostra de rejeito utilizada no estudo apresenta 3,46% de K₂O, que corresponde a 2,9% de K, oriundo de minerais presentes no material, conforme descrito na análise mineralógica (DRX), com predominância do Mg-Hornblenda, presença de vermiculita e hidrobiotita derivados principalmente da alteração de biotita e o quartzo como impureza. A morfologia da amostra apresentou lamelas características de minerais micáceos. Nos resultados de liberação de potássio, os valores encontrados foram semelhantes para ambos ácidos orgânicos, tendo o ácido oxálico apresentado uma extração ao final do tempo (1.321 h) de 208 mg/L de K, enquanto para o ácido cítrico a extração de potássio acumulada foi de 207 mg/L. A baixa liberação de potássio encontrada no rejeito requer sua utilização alternativa de fertilizantes em culturas a longo prazo.

Os ácidos oxálico e cítrico levaram a velocidades de liberação praticamente equivalentes, com coeficiente de velocidade (k) de $2,61.10^{-2} h^{-1/2}$ e $2,55.10^{-2} h^{-1/2}$, respectivamente. Em termos estatísticos, para ambos os ácidos, a equação linearizada representa mais de 99% dos dados experimentais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho expressam os agradecimentos ao CNPq – FINEP, FAPERN (Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para APL mineral do Rio Grande do Norte) pela concessão da bolsa de Desenvolvimento Tecnológico Industrial - DTI – 3.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Castilhos, R. M. V. & Meurer, E. J. Cinética De Liberação De Potássio Em Planossolo Do Estado Do Rio Grande Do Sul. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.31, n.6, p.979-983, 2001.

Dhillon, S.K. & Dhillon, K.S. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation saturated resins from red (Alfisols), black (Vertisols) and alluvial (Inceptisols) of India. *Geoderma*, 47:283-300, 1990.

EMBRAPA. Manual De Métodos De Análise De Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2 ed. RJ, 1997

Filho, E.R.M. & Alencar, R.D.; Introdução à Agroecologia. Cap. 3 A Planta, p. 31, Ipanguaçu: IFRN, 2008.

França, S.C.A.; Luz, A.B.; Santos, J.S.; Borges, R.S. Estudo da Aplicação de Resíduos de Vermiculita como Fertilizante Alternativo de Potássio. Anais do II Simpósio de Min. Ind. do Nord., CETEM; Campina Grande - PB, 2010.

IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira (Fosfato/Potássio/Fertilizantes) 5ª Edição. Potássio. 2010

Martins, E.S.; Oliveira, C.G.; Resende, A.V.; Matos, M.S.F. Rochas Silicáticas como Fontes Mineraias Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: Luz, A.B.; Lins, F.F. (EE.) Rochas e Mineraias Industriais: Usos e especificações. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM 2008. p. 209.

Martin, H.W. & Sparks, D.L.; Kinetics of Nonexchangeable Potassium Release from Two Coastal Plain Soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 47: pag 886, 1983.

Melo, V.F., Corrêa, G.F.;Ribeiro, A.N.; & Maschio, P.A. Cinética De Liberação De Potássio E Magnésio Pelos Mineraias Da Fração Argila De Solos do Triângulo Mineiro. R. Bras. Ci. Solo, 29:533-545, 2005.

Nascimento, M. & Loureiro, F.E.L. O potássio na agricultura brasileira – fontes e rotas alternativas. In: LAPIDO LOUREIRO, F.E et al. (Eds). Fertilizantes Agroindustriais e Sustentabilidade. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: CETEM, 2009.

Schindwein, J. A.; Nolla, A.; Anghinoni, I.; Meurer, E.J. Redução da Toxidez de Alumínio em Raízes de Soja por Culturas Antecessoras no Sistema Plantio Direto. R. Bras. Agrociência, v. 9, n. 1, p. 85-88, janeiro, 2003.

Silva, A.A.S.; Ronconi, C.M.; Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Silva, D.S. Flogopitito da Bahia como Fonte de Potássio para a Agricultura Brasileira. Anais do II Simpósio de Min. Ind. do Nord., CETEM; Campina Grande - PB, 2010.

Silva, F.A.M.; Nogueira, F.D.; Ribeiro, L.L.; Godinho, A.; Guimarães, P.T.G.. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. Revista Planta daninha vol.19 no.2 Viçosa May/Aug. 2001

Silva, A.A.S. Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso como Fertilizante Alternativo de Potássio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Rio de Janeiro. 2009.

Silva, D.S; França, S.C.A. Silva, A.A.S.; Beneficiamento do flogopitito para uso como fertilizante de liberação lenta. 2008. XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao>; acessado em 19 de janeiro de 2011.

Sparks, D.L. & Carski, T.H., 1985. Kinetics of Potassium Exchange in Heterogeneous Systems. Appl. Clay Sci., 1: 89-101.