

EFEITO DA TEMPERATURA NA SÍNTESE DE FERTILIZANTES DO TIPO TERMOPOTÁSSIO

SILVA, A.A.S.^{1,2}, MEDEIROS, M.E.¹, SAMPAIO, J.A.², GARRIDO, F.M.S.¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro. asoeiro@cetem.gov.br. martam@iq.ufrj.br; chico@iq.ufrj.br.

²Centro de Tecnologia Mineral. jsampaio@cetem.gov.br.

RESUMO

Como o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais, o uso de fertilizantes intensificou-se com o propósito de aumentar a produtividade agrícola do país. Uma consequência disso é o aumento nas importações de fertilizantes, uma vez que, a produção interna tornou-se insatisfatória. Baseado neste cenário é importante o desenvolvimento de fontes alternativas de sais de potássio para aplicação na agricultura como fertilizantes potássicos. Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento de fertilizantes termopotássicos, tomando-se como ponto de partida o verdete de Cedro do Abaeté. A rocha foi caracterizada pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). A presença da glauconita foi confirmada por DRX, pela presença de picos característicos em 10; 4,5; 2,4 e 1,5 Å, e por IV pelas bandas em 3520, 3440, 1020 e 630 cm⁻¹. O teor de K₂O na rocha foi determinado por FRX e é da ordem de 7% em massa. Esse teor é proveniente dos minerais de potássio que constituem a rocha, sendo o principal deles a glauconita. Dos 7 % em massa de K₂O, que constituem o verdete de Cedro do Abaeté, somente 0,4%, do K total, se encontram na forma solúvel. Visando aumentar esse percentual calcinou-se a rocha a 800, 1000 e 1200°C e a solubilidade do nutriente passou a 2,5; 0,5 e 0,06%, do K total, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: fertilizantes; potássio; glauconita; verdete.

ABSTRACT

As Brazil is one of the most important agricultural producers in world, the use of fertilizers has increased in order to increase the agricultural production of the country. As a consequence, fertilizers importations have increased due to the insufficient internal production. Based on this scenario this is important to develop alternative sources of potassium salts to be used in agriculture as a potassium fertilizer. The purpose of this work is to develop thermopotassium fertilizers using as raw material a Brazilian called verdete from Cedro do Abaeté. The rock has been characterized by infrared spectroscopy (IR), X ray fluorescence (XRF) e X ray diffraction (XRD). The presence of glauconite as confirmed by XRD due to the presence of characteristic peaks at 10, 4.5, 2.4 and 1.5 Å, and by IR due to the presence of specific bands at 3520, 3440, 1020 and 630 cm⁻¹. The amount of K₂O in the rock was determined by XRF and it is around 7% w/w. This amount of potassium is related to the presence of potassium minerals in the rock. The main mineral is glauconite. Considering the quantity of potassium in the rock, only 0.4% of the total amount of this nutrient is soluble. In order to increase this percentage the rock was roasted at 800, 1000 and 1200°C and the potassium solubility increased to 2.5, 0.5 and 0.06%, respectively.

KEYWORDS: fertilizers; potassium; glauconite; verdete.

1. INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes no Brasil tem se intensificado com o propósito de aumentar a produtividade agrícola do país. Como consequência nota-se um aumento no déficit da balança comercial do setor de minerais devido às volumosas importações de fertilizantes, uma vez que, a produção interna é insatisfatória (SILVA, 2009). Com relação aos fertilizantes potássicos, o problema é ainda mais grave. No Brasil existe apenas uma mina produtora de sal de potássio em operação, a de Taquari Vassouras, em Sergipe (SILVA *et al.*, 2012). Esta unidade produziu, de acordo com o Sumário Mineral Brasileiro de 2011, aproximadamente 716 mil toneladas de KCl em 2010, o que corresponde a apenas 10% das necessidades do país. Sendo assim, é de extrema importância a busca e o desenvolvimento de fontes alternativas de sais de potássio para aplicação na agricultura como fertilizantes de liberação de potássio.

A utilização de rochas como nutriente agrícola pode contribuir para reduzir o consumo de fertilizantes industriais, que demandam grande quantidade de energia para sua fabricação e transporte. Deste modo, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria o setor agrícola e mineral brasileiro. Dentre estas, o verdete de Cedro do Abaeté, município que está situado na bacia do Rio São Francisco, no estado de Minas Gerais (Brasil), a 285 km de Belo Horizonte, se destaca pelo teor de K_2O que varia entre 6 e 14% (SILVA *et al.*, 2011)., sua coloração verde se deve à existência de íons Fe^{2+} na estrutura da glauconita, que é seu principal constituinte (TOLEDO PIZA *et al.*, 2011).

A glauconita, mineral de fórmula molecular $K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_8(OH)_{12}$, é um aluminossilicato lamelar hidratado de ferro e magnésio, cujo termo provém do grego “*glaucos*” que significa verde azulado (DANA, 1978). As lamelas do mineral são compostas por três folhas (duas tetraédricas e uma octaédrica). Nas folhas octaédricas há a substituição isomórfica de mais da metade dos íons Al^{3+} por Fe^{2+} (SRASRA e TRABELSI-AYEDI, 2000) conforme indicado na Figura 1. Na glauconita, o cátion interlamelar predominante é o K^+ , podendo haver também os íons Na^+ e Ca^{2+} (KOSTER, 1977).

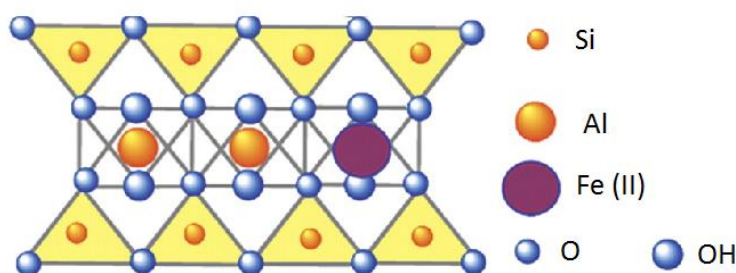


Figura 1. Estrutura cristalina da glauconita (Adaptado de CHESHIRE e BISH, 2012).

Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento de fertilizantes termopotássicos, tomando-se como ponto de partida o verdete de Cedro do Abaeté. Fertilizantes termopotássicos são aqueles resultantes do tratamento térmico de rochas potássicas, com ou sem adição de outros tipos de rocha. O tratamento térmico visa destruir a estrutura cristalina dos minerais, fonte de potássio, permitindo assim a formação de compostos nos quais este nutriente se encontre numa forma mais disponível aos vegetais (SILVA *et al.*, 2012). Os fertilizantes termopotássicos caracterizam-se por sua insolubilidade em água, entretanto, estes são solúveis em ácido cítrico e solução de citrato de amônio (VALLARELI *et al.*, 1993). Sendo assim, o verdete de Cedro do Abaeté será tratado termicamente em diferentes temperaturas e o potássio solúvel contido nos materiais obtidos será quantificado por meio em extrações em solução ácida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da amostra

A amostra de verdete de Cedro do Abaeté foi cominuída com auxílio de um britador de mandíbulas conforme descrito por SILVA *et al.* (2012). O material britado foi rebitado em um britador de rolos, operando em circuito fechado com uma peneira de 2,38 mm (SILVA *et al.*, 2012). Na etapa seguinte o material foi homogeneizado em pilha prismática de 10 m de comprimento, utilizando as facilidades da usina piloto do CETEM . De início, procedeu-se a distribuição da amostra em pilha de homogeneização, da qual foram retiradas amostras de 20 kg Na etapa seguinte as amostras de 20 kg, foram quarteadas com o auxílio de um quarteador tipo Jones para a coleta de alíquotas de 1,0 kg, que foram utilizadas neste estudo.

2.2. Caracterização

A caracterização química e mineralógica do verdete de Cedro do Abaeté foi feita por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e fluorescência de raios X. Os materiais obtidos após tratamento térmico foram caracterizados por DRX e IV.

2.3. Tratamento térmico

Para os ensaios de tratamento térmico, dez gramas de verdete de Cedro do Abaeté foram pesados em cadinho de porcelana e calcinados a 800, 1000 e 1200°C por duas horas em forno mufla. Após a calcinação, o material obtido foi submetido a um choque térmico em água a temperatura ambiente. O material final foi retirado do cadinho, macerado com o auxílio de gral e pistilo, peneirado abaixo de 0,149 mm e enviado para caracterização por DRX e IV.

2.4. Quantificação de potássio solúvel

Ao final do tratamento térmico, 5 gramas do material calcinado foram adicionados a um erlenmeyer que continha 50 mL de solução de ácido cítrico 1 mol/L. O erlenmeyer permaneceu por um período de 4 horas em uma mesa agitadora. Após as 4 horas de agitação, a solução foi filtrada e enviada para análise química por absorção atômica para a determinação do teor de potássio solúvel no material calcinado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

A composição química do verdete de Cedro do Abaeté foi determinada pela técnica de FRX. Foi possível determinar pela análise dos resultados obtidos que os principais constituintes da amostra são silício, alumínio, potássio, ferro e magnésio. Os teores de cada um dos elementos citados são apresentados na Tabela I.

Tabela I. Percentual em massa de dos principais constituintes do verdete de Cedro do Abaeté.

Óxido	Massa (%)
SiO ₂	64,7
Al ₂ O ₃	13,5
K ₂ O	7,0
Fe ₂ O ₃	5,7
MgO	2,0

Os resultados obtidos por FRX estão de acordo com dados apresentados pela técnica de DRX. Os principais minerais que constituem a rocha foram determinados por DRX e identificados como quartzo (SiO₂), glauconita (K₂(MgFe)₂Al₆(Si₄O₁₀)₃(OH)₁₂), illita (KAl₂[(SiAl)₄O₁₀][OH]₂) e clorita serpentina ((MgAl)₆(SiAl)₄O₁₀(OH)₈). A glauconita foi identificada como o principal mineral potássico constituinte da amostra pela presença de picos característicos em 2 Theta = 10,1; 22,8 e 40,4 graus (SRASRA e TRABELSI-AYEDI, 2000).

A ocorrência desse mineral como principal constituinte da amostra foi confirmada pela análise dos dados de IV. Foi possível observar bandas características da glauconita, relativas ao estiramento da ligação OH, em 3614, 3557, 3533 e 3417 cm⁻¹ (OSPITALI *et al.*, 2008). A estrutura do silicato foi caracterizada pela ocorrência de uma banda em torno de 1013 cm⁻¹ que é atribuída aos modos de vibração de estiramento das ligações Si-O-Si. Algumas bandas relativas aos modos de deformação referentes às ligações Si-O-Fe e Si-O em 518 cm⁻¹ e 468 cm⁻¹ também foram observadas.

3.2. Tratamento térmico e quantificação de potássio solúvel

O percentual de potássio contido na rocha (K total) é de aproximadamente 7% (Tabela 1), ou seja, o verdete de Cedro do Abaeté contém 7g de potássio a cada 100g de rocha. No entanto, somente uma parcela do potássio total está disponível para troca iônica. Nesse trabalho, a quantidade de potássio disponível para troca iônica é chamado de potássio solúvel.

O potássio solúvel contido na amostra de verdete de Cedro do Abaeté *in natura*, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento, foi quantificado por extração em solução de ácido cítrico 1 mol/L. Determinou-se que somente 0,4% do potássio total contido na rocha (0,028g a cada 100g de rocha) está na forma solúvel. Dessa forma, ensaios de calcinação do verdete foram realizados visando aumentar a solubilidade do nutriente. O material foi calcinado a 800, 1000 e 1200°C e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela II percebe-se que quando o verdete é calcinado a 800°C o percentual de potássio solúvel na rocha aumenta de 0,4 para 2,5%. No entanto, quando a rocha é calcinada 1000 e 1200°C o percentual solúvel do nutriente diminui para 0,5 e 0,06%, respectivamente. Esses resultados podem ser explicados pelas modificações estruturais sofridas por seus minerais constituintes. Sendo que, as técnicas de caracterização utilizadas, discutidas a seguir, foram capazes de evidenciar tais transformações.

Tabela II. Percentual de potássio solúvel em solução de ácido cítrico 1 mol/L.

Amostra	Potássio solúvel (% do K total)
Verdete <i>in natura</i>	0,4
Verdete calcinado a 800°C	2,5
Verdete calcinado a 1000°C	0,5
Verdete calcinado a 1200°C	0,06

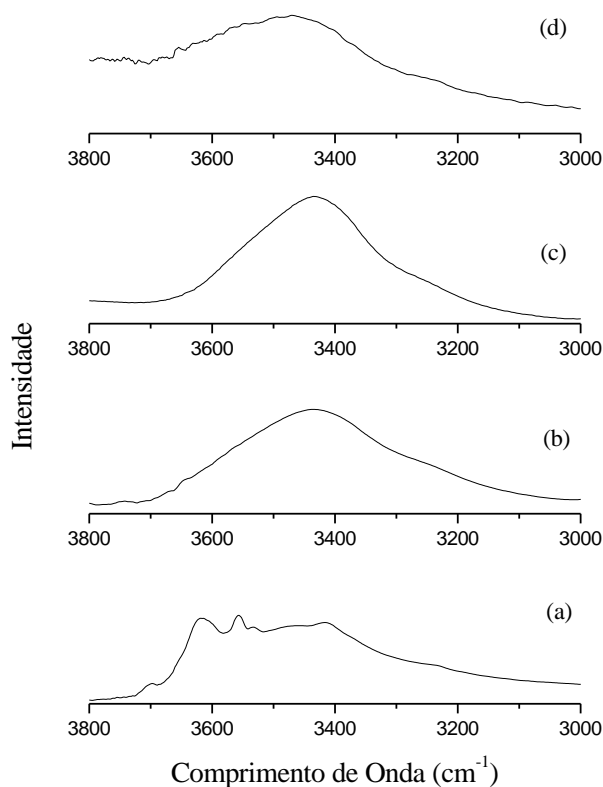


Figura 2. Espectro obtido na região do infravermelho para a amostra de verdete (a) *in natura*, (b) calcinada a 800°C, (c) 1000°C e (d) 1200°C na região de 3800 a 3000 cm⁻¹.

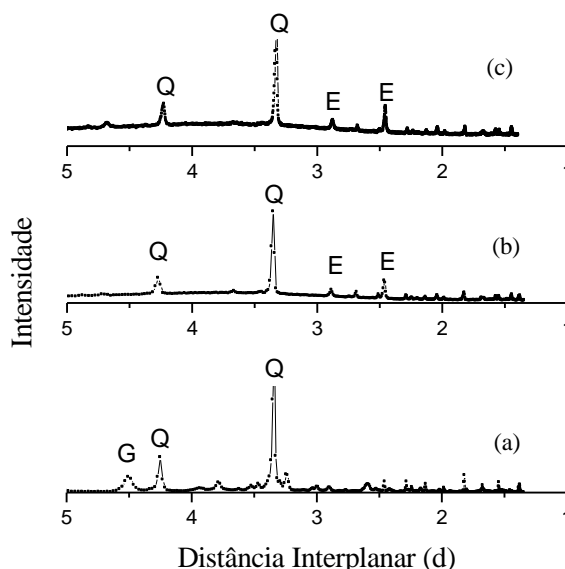
No espectro obtido na região do infravermelho, para a amostra original de verdete de Cedro do Abaeté (Figura 2a), observa-se bandas características da glauconita, relativas ao estiramento da ligação O-H, em 3614, 3557, 3533 e 3417 cm⁻¹. Nos espectros de IV obtidos para as amostras calcinadas (Figuras 2b, 2c e 2d), essas bandas não são mais observadas evidenciando o desordenamento, ou mesmo a destruição, da estrutura cristalina da glauconita.

A estrutura do silicato é caracterizada pela presença de bandas ao redor de 1013 cm⁻¹ que são atribuídas aos modos de vibração de estiramento das ligações Si-O-Si no espectro de IV da amostra original de verdete de Cedro do Abaeté (Tabela 3). Quando as amostras são calcinadas observa-se o deslocamento dessa banda para comprimentos de onda maiores. Sabe-se que para materiais amorfos com alto conteúdo de sílica, normalmente pode-se observar em espectros no infravermelho o aparecimento de bandas referentes à vibração de estiramento das ligações do grupamento SiO₄, em aproximadamente 1100cm⁻¹. Dessa forma, o deslocamento das bandas nos espectros de IV das amostras calcinadas, em relação à banda original da amostra de verdete de Cedro do Abaeté *in natura*, pode evidenciar a formação da rede vítrea nas amostras calcinadas a medida que a temperatura de calcinação aumenta (Tabela III). Assim, pode-se afirmar com base nos espectros obtidos que quando a amostra é calcinada a 800°C há apenas uma diminuição no ordenamento do material, o que provoca uma maior solubilidade dos íons potássio. Com o aumento da temperatura de calcinação da amostra, observa-se a diminuição no teor de potássio extraído, pois ocorre uma grande variação na estrutura do material, observando-se a formação de uma fase amorfa, rica em sílica, de baixa solubilidade. Dessa forma os íons potássio ficam ainda mais retidos na estrutura do material diminuindo sua solubilidade.

Tabela III. Bandas relativas ao estiramento das ligações Si-O-Si no espectro de IV para as amostras de verdete de Cedro do Abaeté *in natura* e calcinadas.

Amostra	Banda observada relativa ao estiramento de Si-O-Si (cm ⁻¹)
Verdete <i>in natura</i>	1013
Verdete calcinado a 800°C	1038
Verdete calcinado a 1000°C	1050
Verdete calcinado a 1200°C	1080

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios X para as amostras calcinadas de verdete de Cedro do Abaeté. Analisando a figura, pode-se notar que quando a amostra é calcinada a 800°C (Figura 4 (a)) ainda é possível observar a presença de pico relativo ao mineral glauconita. A medida que a temperatura de calcinação aumenta há o desaparecimento do pico relativo a presença desse mineral. Nota-se ainda a formação de uma nova fase mineral, o espinelo, e também surgimento de halo amorfo (abaulamento da linha base do difratograma) que confirma a formação de material vítreo evidenciado anteriormente pelos resultados de infravermelho. Na amostra calcinada a 800°C não houve formação de material vítreo uma vez que não há halo amorfo no difratograma dessa amostra (Figura 4(a)). Sabe-se que a fase amorfa, rica em sílica, é de baixa solubilidade. Sendo assim, os íons potássio ficariam retidos nessa rede e sua solubilidade diminuiria. Portanto, pode-se relacionar o aumento na solubilidade do potássio nessa amostra com o desordenamento da estrutura cristalina da glauconita, sendo que não ocorre a formação de fase vítrea. As amostras calcinadas a 1000 e 1200°C apresentam baixa solubilidade em relação ao nutriente potássio. Pode-se relacionar essa diminuição com a formação de material vítreo nas amostras, evidenciada pelos resultados apresentados pelas técnicas de DRX e IV.

**Figura 4. Difratograma de raios X para a amostra de verdete (a) calcinada a 800°C, (b) 1000°C e (c) 1200°C.**

4. CONCLUSÕES

O verdete de Cedro do Abaeté *in natura*, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento apresenta baixa solubilidade do nutriente potássio. Somente 0,4% do teor total desse nutriente estão na forma solúvel. Quando a rocha é calcinada a 800°C a solubilidade dos íons potássio aumenta em mais do que seis vezes. Entretanto, quando calcinada a 1000 e 1200°C esse teor diminui para 0,5 e 0,06%,

do K total, respectivamente. Portanto, o verdete de Cedro do Abaeté apresenta potencial para ser utilizado como fertilizante alternativo, quando tratado termicamente a 800°C.

5. REFERÊNCIAS

CHESHIRE, M.C., BISH, D.L. Mineralogical and sulphur isotopic evidence for the influence of sulphate-reducing and -disproportionating bacteria on pyrite and marcasite formation in the Georgia kaolins. *Clay Minerals*, v. 47, p. 559-572, 2012.

DANA, J.D. Mineralogia descritiva: Silicatos. In.: *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro, p. 423-564, 1978.

KOSTER, H.M. Determination of the chemical structural formula of 2:1 layer silicates based on the measurement of the interlayer charge and cation exchange capacities. *Clay Minerals*, v. 12, p. 45-54, 1977.

OSPITALI, F., BERSANI, D., Di LEONARDO, G., LOTTICI, P.P. Green earths: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites in historical pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, p. 1066-1073, 2008.

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, 90p., 2009.

SILVA, A.A.S., SAMPAIO, J.A., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., BERTOLINO, L.C. Characterization of a Greensand Slate from Cedro do Abaeté - Brazil to the Synthesis of a Potassium Thermophosphate. In.: *EPD Congress 2011*. Sergio N. Monteiro; Prince N. Anyalebechi; Dirk E. Verhulst; Joseph A. Pomykala (Editors), San Diego, v. 1, p. 38-45, 2011.

SILVA, A.A.S., MEDEIROS, M.E., SAMPAIO, J.A., GARRIDO, F.M.S. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: Caracterização, tratamento térmico e reações com CaO. *Revista Matéria*, v. 17, n.03 e p. 1061-1073, 2012.

SILVA, A.A.S., MEDEIROS, M.E., SAMPAIO, J.A., GARRIDO, F.M.S. Caracterização do verdete de Cedro do Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. *Holos*, v. 05 e p. 42-51, 2012.

SRASRA, E., TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of acid activated glauconite. *Applied Clay Science*, v. 17, p. 71-84, 2000.

TOLEDO PIZA, P.A., BERTOLINO, L.C., SILVA, A.A.S., SAMPAIO, J.A., LUZ, A.B. Verdete da região de Cedro do Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. *Geociências*, São Paulo, UNESP, v.30, p. 345-356, 2011.

VALLARELI, J.V. Ardósias Verdete de Cedro do Abaeté na Produção de Termofosfato Potássico Fundido e sua Eficiência Agronômica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 31, p. 363-375, 1993.

