

CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA ROCHA FLOGOPITITO PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA.

CHARACTERIZATION AND THERMAL MODIFICATION OF THE FLOGOPTITE ROCK FOR APPLICATION IN AGRICULTURE.

Tainara Cristina de Assis

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM :Julho de 2017 a Julho de 2018,

tainara.deassis@gmail.com

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

adaobluz@cetem.gov.br

Adriana de Aquino Soeiro Felix

Coorientadora, Química Industrial, D.Sc

adriana.soeiro@ifrj.edu.br

Resumo

O Brasil possui um grande potencial agrícola, porém sua produção e encarecimento pelo baixo teor de potássio em seu solo o que gera uma grande necessidade de importação já que esse nutriente é importante para diferentes processos enzimáticos de diversas culturas, essa grande importação gera um encarecimento da produção alimentícia. Visando um barateamento dessa produção realizou-se estudos com rochas com alto teor de potássio para serem aplicadas como fertilizantes alternativos. Uma das rochas estudadas foi o Flogoptito que possui cerca de 8.26% de K₂O em sua composição química teor esse que é explicado pela presença do mineral flogopitita. Ao realizar-se ensaios de calcinação nas temperaturas de 600, 900 e 1200°C com adição de 10% de CaO e ensaios de extração com ácido cítrico 0,1molL⁻¹ observou-se se um aumento da solubilidade do nutriente de 449,86 ppm da amostra in natura para 4139.76 ppm para amostra calcinada a 1200°C com 10% CaO é extraída durante 24 horas. E esse aumento de quase dez vezes da solubilidade do nutriente confirmou a expectativas sobre a possível aplicação de rochas com alto teor de potássio como fontes alternativas das nutrientes para agricultura.

chaves: Flogopitito, potássio, alteração estrutural, solubilidade

Abstract

Brazil has a great agricultural potential, but its production and the low potassium content in its soil, which generates a great need of importation since this nutrient is important for different enzymatic processes of diverse cultures, this great import generates an increase of the production. Aiming at a lowering of this production studies were carried out with rocks with high potassium content to be applied as alternative fertilizers. One of the studied rocks was the Flogoptito that has about 8.26% of K_2O in its chemical composition content which is explained by the presence of the mineral flogoptite. When calcination tests were carried out at temperatures of 600, 900 and 1200 ° C with addition of 10% CaO and 0.1 mol L⁻¹ citric acid extraction experiments it was observed whether an increase in nutrient solubility of 449.86 ppm of the sample *in nature* to 4139.76 ppm for sample calcined at 1200 ° C with 10% CaO is extracted for 24 hours. And this almost ten-fold increase in nutrient solubility has confirmed expectations about the potential application of high potassium rocks as alternative sources of nutrients for agriculture.

Keywords: Phlogopitite, potassium, structural change, solubility

1. INTRODUÇÃO

Apesar da importância do setor agroindustrial para a economia, o solo brasileiro apresenta dificuldades para o maior desenvolvimento deste setor. Como apontam Felix e colaboradores (2017), o solo brasileiro é ácido e deficiente em nutrientes, de modo que o Brasil importa mais de 50% dos fertilizantes consumidos no país como modo de aumentar a oferta de alimentos e biocombustíveis.

As plantas precisam de uma série de elementos químicos para o seu bom desenvolvimento. Um destes elementos é o potássio, objeto deste trabalho, e macronutriente essencial para a vida. A fim de resolver a deficiência de nutrientes do solo e o bom desenvolvimento natural da produção agrícola, o potássio precisa ser adicionado ao solo.

Os dados de Luz e colaboradores (2010) sobre importação de fertilizantes no Brasil mostram uma taxa de 90% quando se analisa a importação de fertilizantes à base de potássio. Segundo Oliveira (2015), no ano de 2014 o Brasil ocupou a 10ª ocupação mundial em reservas de potássio e a 11ª colocação em relação à produção mundial, com reservas oficiais encontradas nos estados de Sergipe e Amazonas. Contudo, a produção de potássio no Brasil não supre a alta demanda interna, de modo que o Brasil é também um grande importador de potássio fertilizante.

O Flogopitito da Serra de Carnaíba-BA faz parte do grupo das micas e apresenta-se na forma lamelar, onde duas camadas tetraédrica de SiO_2 envolve uma camada octaédrica de Al_2O_3 que quando o Si é substituído isomorficamente por Al, gera um total de carga negativa que é compensado por cátions como o K. A composição química dessa rocha possui cerca de 8,2% de K_2O devido a presença da fase cristalina rica em K^+ flogopita $[KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ e por essas características pode ser empregado como uma fonte alternativa de K^+ para a agricultura.

2. OBJETIVOS

O propósito deste trabalho foi avaliar, por meio da alteração estrutural da rocha Flogopitito, o aumento da solubilidade do íon K^+ para que a mesma possa ser utilizada na agricultura como um fertilizante alternativo.

3. METODOLOGIA

Os procedimentos utilizados neste trabalho para modificar a estrutura da rocha flogopitito, com o objetivo de torná-la propícia a aplicação na agroindústria, englobam processos de amostragem, preparação e caracterização tecnológica, além de, ensaios de calcinação da rocha com e sem a adição de fundente e ensaios de extração em solução ácida.

No processo de amostragem, a rocha *in natura* foi fragmentada, quarteada e cominuída. Em seguida o material foi homogeneizado em pilha prismática de onde retirou-se alíquotas de 20 Kg e a partir dessas alíquotas fez-se uma nova pilha de homogeneização da qual retirou-se novas alíquotas, de 1 Kg que foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas alíquotas já caracterizadas foram as utilizadas nos ensaios desse trabalho.

A amostra de flogopitito *in natura* foi submetida a ensaios de extração e calcinação, os parâmetros avaliados na calcinação foram a temperatura e a adição de material fundente. Assim, as calcinações ocorreram durante 4 h nas temperaturas de 600, 900 e 1.200 °C com e sem adição de 10% m/m de óxido de cálcio (CaO). Após a calcinação as amostras foram submetidas a choque térmico, sendo colocada em contato com água destilada na temperatura ambiente. As amostras calcinadas foram encaminhadas aos ensaios de extração em mesa agitadora orbital a 200 r.p.m em solução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) a 0,1 mol L^{-1} durante 24, 48 e 96 h. Os produtos calcinados e extraídos foram analisados por meio por espectrometria de adsorção atômica por chama (AAS), DRX e IV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização tecnológica da rocha flogopitito *in natura* por meio da FRX determinou que esta rocha é composta principalmente por: 10% m/m de Al_2O_3 , 39,9% m/m de SiO_2 , 17,55% m/m de MgO , 8,60% m/m de Fe_2O_3 , 8,26% m/m de K_2O , 0,54% m/m de CaO .

Para avaliar a composição mineralógica da amostra, utilizou-se a DRX. De acordo com os resultados foi possível observar que a rocha é composta, principalmente, pelo mineral flogopita $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

Ao analisar os resultados de IV, foram observadas no espectro as bandas características da flogopita $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, vibrações referentes as ligações O-H na região de 3.500 cm^{-1} , Si-O-Si em 1.072 cm^{-1} e bandas características das vibrações das ligações Al-OH em 942 cm^{-1} , Al-O-Si entre $660-729\text{ cm}^{-1}$, e Al-O em 817 cm^{-1} .

De acordo com a MEV o flogopitito possui estrutura lamelar atribuída a presença da mica flogopita na rocha.

A análise dos ensaios de extração da amostra *in natura* por AAS, mostrou que apenas 450 ppm, de todo o potássio presente, está solúvel. Desse modo, com o objetivo de aumentar a solubilidade do nutriente, realizou-se a adição de CaO, material fundente que é aplicado com o intuito de aumentar a solubilidade das fases cristalinas nas quais o potássio está inserido, e, assim, ensaios de calcinação foram realizados. As amostras calcinadas foram submetidas a choque térmico, pois o resfriamento lento pode favorecer a formação de ligações químicas com o potássio inserido.

Após a adição de CaO, dos ensaios de calcinação e de extração, os melhores resultados foram obtidos quando a amostra foi calcinada a 1.200 °C na presença de material fundente e extraída por 24, 48 e 96 h. Para essas amostras obteve-se, respectivamente, os seguintes valores de K⁺ solúvel, 4.140, 2.248 e 1.248 ppm.

Esse aumento da solubilidade do nutriente pode ser explicado ao analisar os DRXs e os IVs das amostras tratadas. Os DRXs das amostras (Figura 1A) mostraram que além não ter ocorrido a formação de novas fases cristalinas com o potássio incorporado, ainda houve uma queda na intensidade dos picos de flogopita que possui K⁺ em sua estrutura cristalina. Essa queda na intensidade dos picos ocorreu, pois durante a calcinação houve ruptura da estrutura do mineral flogopita e um rearranjo da estrutura desse mineral em uma outra forma mais solúvel, na qual o potássio está mais acessível.

Além disso, pode-se observar nos difratogramas (Figura 1A) a ocorrência da fase diopsídio (CaMgSi₂O₆), fase cristalina estável rica em cálcio. O surgimento de um pico característico de baixa intensidade dessa fase no DRX, indica que houve pouca incorporação de cálcio na rede cristalina dos materiais formados após o tratamento das amostras nesse trabalho. Sendo assim, esses resultados indicam que o cálcio foi incorporado pela estrutura mais solúvel, que também absorveu o potássio inicialmente. Essas evidências serão confirmadas a seguir pelos resultados obtidos por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O rearranjo da fase flogopita, também foi confirmado ao observar-se os IV das amostras (Figura 2A), pois há uma queda na transmitância (%) da banda próxima a 3.500 cm⁻¹, que é característica das ligações O-H presentes nessa fase cristalina. Pode-se observar também nos IVs banda próxima a 1.072 cm⁻¹ característica da formação de rede vítrea, isto é, ligações Si-O-Si, o que também contribui para a hipótese do rearranjo estrutural durante os ensaios de calcinação.

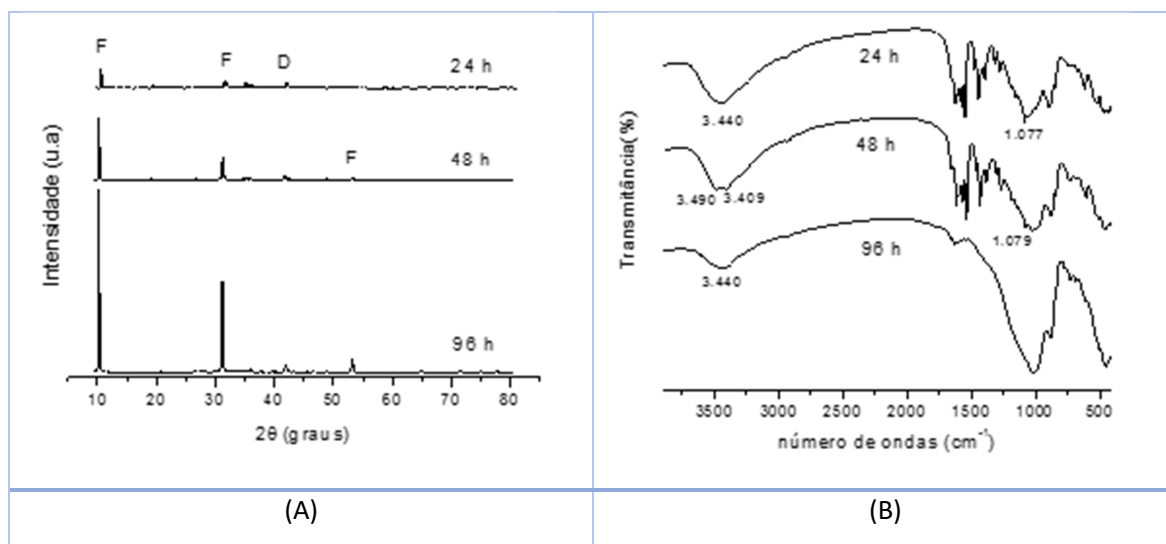


Figura 1: Amostras de flogopitito calcinadas a 1.200 °C por 4 h com 10% m/m de CaO e extraídas com C₆H₈O₇ a 0,1 mol L⁻¹ por 24, 48 e 96 h. Em (A) DRXs, Co(Kα), e, em (B) IVs. F = Flogopita (KMg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) e D = Diopsídio (CaMgSi₂O₆)

E ao analisarmos os resultados obtidos após as extrações analisou-se que para amostras com o mesmo tratamento térmico e mesma massa adicionada de material fundente observou-se uma queda na solubilidade do nutriente com o aumento do tempo de contato entre a solução extratora e amostra. Essa queda da solubilidade pode ser explicada por meio da análise dos resultados de DRX quando percebemos que há aumento progressivo na intensidade dos picos da flogopita. Esse dado indica que com o aumento do tempo de extração há diminuição na tendência de incorporação de potássio pela rede mais solúvel. Logo, quando o material é calcinado em temperaturas mais altas observa-se diminuição na solubilidade do potássio.

5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados o teor de íons K⁺ na amostra in natura era de 450 ppm após o tratamento térmico a 1.200 °C por 4h com 10% m/m de fundente CaO e 24 h de extração com C₆H₈O₇ a 0,1 mol L⁻¹ o teor obtido foi de 4.140 ppm. Desse modo, conclui-se que o tratamento realizado com o flogopitito foi satisfatório no que tange o aumento da solubilidade do nutriente potássio.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha co-orientadora neste trabalho Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva do IQ/UFRJ, as Professoras Fernanda Veronesi do IQ/UFRJ pelas análises de AAS e Carla Napoli Barbato do IFRJ-Duque de Caxias pela interpretação de alguns dados, ao CNPq pela bolsa PIBIC e pelo financiamento do projeto Número 424596/2016-4, ao CETEM e ao IQ-UFRJ pela oportunidade e infraestrutura laboratorial e aos companheiros de pesquisa no laboratório por todas trajetórias durante esse período de pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FELIX, A. A. S.; FRANÇA, S. C. A.; RONCONI, C. M.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. & SILVA, D. S. **FLOGOPITITO DA BAHIA COMO FONTE DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA BRASILEIRA**. In: II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE.

FELIX, A. A. S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MINERAIS COM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE POTÁSSIO**. TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA. RIO DE JANEIRO: INSTITUTO DE QUÍMICA-UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO(IQ/UFRJ),2014.