

GLAUCONITA COMO FONTE ALTERNATIVA DE POTÁSSIO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

Antônio C. Pereira¹, Marta R. S. Gomes², Sônia D. F. Rocha¹

¹ Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG – Belo Horizonte – MG – Rua Guanabara, 491 – Concórdia. 31110-650 Belo Horizonte MG. (claretipereira@gmail.com; Autor correspondente).

² Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Ensino Superior de MG - SEDECTES. Prédio Gerais - Rodovia Prefeito Américo Renê Gianetti, 4001 - Serra Verde, Belo Horizonte - MG, 31630-901

Recebido em 1 de março de 2019, aceito em 22 dezembro de 2019

Resumo: A glauconita ($K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$) é um mineral monoclínico, de cor verde, filossilicato hidratado de potássio e ferro. É uma fonte alternativa de potássio. Este trabalho investigou a dissolução de potássio em uma solução de ácido cítrico 2% (m/m) após prévio processamento térmico e químico, com aditivos ($CaCO_3$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), da rocha contendo glauconita, em seis temperaturas: 660°C, 700°C, 740°C, 780°C, 820°C e 860°C, 60 minutos e granulometria menor que 0,15mm. A relação mássica (rocha, $CaCO_3$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) foi: (1,0:0,2:0,3). Para este objetivo, foi selecionada uma rocha contendo glauconita da região de Cedro do Abaeté – MG, teor de 11,9% de K_2O e 58% de glauconita. A avaliação da extração de potássio foi por extração em solução de ácido cítrico 2% (m/m), temperatura de 95°C, durante 15 minutos. A maior extração de potássio foi de 78% na temperatura de 770°C. A curva passa por um máximo (770°C), mostrando que há um limite para a temperatura no processamento térmico. Acima deste valor há uma queda na extração indicando mecanismo diferente de reação entre a rocha e aditivos. Considerando o intervalo até 770°C, o processamento térmico torna o minério do Verdete uma potencial fonte alternativa de potássio para produção de fertilizante de liberação lenta.

Palavras-Chave: Potássio; Verdete; Processamento Térmico; Glauconita.

Abstract: Glauconite ($K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$) is a monoclinic mineral, greenish, phyllosilicate hydrated of potassium and iron. It is an alternative source of potassium. This work investigated the dissolution of potassium in a solution of 2wt% citric acid after previous thermal and chemical processing with additives ($CaCO_3$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) of glauconite-bearing rock at six temperatures: 660°C, 700°C, 740°C, 780°C, 820°C and 860°C, 60 minutes and particle size less than 0.15mm. The mass ratio rock: $CaCO_3$: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ was: 1.0:0.2:0.3. For this purpose, a rock containing glauconite from the Cedro do Abaeté - MG, with 11.9% of K_2O and (58% of glauconite) was selected. The evaluation of potassium extraction was by carried out in citric acid 2wt% solution at 95°C for 15 minutes. The highest extraction of potassium (K) was 78% at the temperature of 770°C. The curve of extraction goes through a maximum (770°C), showing that there is a limit to the temperature in the thermal processing. Above this value there is a drop in the extraction indicating different mechanisms of reaction between the rock and additives. Considering the range up to 770°C, thermal processing makes Verdete ore a potential alternative source of potassium for the production of long-term fertilizer.

Keywords: Potassium; Verdete; Thermal Processing; Glauconite.

INTRODUÇÃO

Dentre as rochas portadoras de potássio com baixa disponibilidade para as plantas o verdete se destaca pelo seu teor de K_2O , que varia entre 6% e 15%. Sua coloração verde característica se deve à existência de íons Fe^{2+} na estrutura da glauconita, o seu principal constituinte mineral (Piza, et al., 2011), um silicato lamelar hidratado de potássio e ferro. O verdete apresenta, além da glauconita em sua composição, minerais potássicos de baixa solubilidade em água, como a illita, biotita e muscovita. Essa rocha apresenta outros nutrientes como cálcio, magnésio, manganês, ferro e o silício. É encontrado predominantemente na região do Alto-Paranaíba, Estado de Minas Gerais (Silva et al., 2012). As pesquisas geológicas na região da Serra da Saudade tiveram início na década de 1960, como foco na prospecção de fosfato em Cedro do Abaeté. Com os resultados positivos, O DNPM tornou-se o responsável pela pesquisa geológica. De acordo com Vallareli et al. (1993), na região de Cedro do Abaeté a reserva de verdetes foi calculada em 1,5 bilhões de toneladas a 11% de K_2O . A região está inserida na Bacia do São Francisco e compreende rochas do Grupo Bambuí (Ackroyd et al., 2014). O Grupo Bambuí é a unidade estratigráfica mais importante, de maior extensão e que contém as mineralizações de potássio.

Os siltitos verdes (verdete) ocorrem associados à formação Serra da Saudade, perfazendo cerca de 70m de espessura e são muito homogêneos, tanto em termos texturais e mineralógicos, quanto na distribuição de potássio.

Os fertilizantes de liberação lenta (long-term fertilizer) do potássio usam, principalmente, filossilicatos como matéria-prima provedora do potássio, devido à baixa mobilidade deste elemento em água, ácidos diluídos ou ácidos orgânicos fracos. Para aumentar a cinética de liberação do potássio, várias pesquisas neste sentido têm sido publicadas (Tokunaga, 1991; Vallareli, 1993; Piza et al, 2011, Orioli Jr & Coutinho, 2009; Mangrich et al, 2001). Resultados obtidos indicam que rochas contendo glauconita podem constituir fontes alternativas de K para uso agrícola. Entre os anos de 1970 a 1980 as pesquisas foram incrementadas, e biotita, leucita, sienito nefelínico, micaxisto, feldspato potássico, cloritaxisto, muscovita e verdete foram alguns dos materiais avaliados (Lopes et al. 1972; Faquin, 1982; Leite, 1985). A prospecção, caracterização geoquímica, definição de métodos de processamento e avaliação agrônoma sistemática dessas rochas resultam na identificação de fontes alternativas eficientes do nutriente, dando origem a um novo grupo de insumos agrícolas (Resende et al, 2006).

Uma maneira de aumentar a disponibilidade do potássio no solo é promover uma modificação na estrutura

mineral por processamento térmico (Francisco et al, 2007; Silva et al, 2012; Van Straaten, 2007). Mazumder et al (1993) investigaram a dissolução de potássio de glauconita em água destilada, após processamento térmico entre 700°C e 850°C usando uma mistura de arenito, contendo o mineral, e cloreto de cálcio, variando o tempo de calcinação entre 5 e 180 minutos e granulometria de 300µm a 75µm. A lixiviação em água destilada foi executada em temperaturas que variaram de 40°C a 90°C, conseguindo extrações maiores que 90% a partir de 10 minutos de lixiviação, a 850°C. A relação arenito:cloreto de cálcio para atingir estas extrações foi de 1,0:0,5 em um tempo de 60 minutos.

O objetivo do presente trabalho foi o estudo da glauconita como fonte alternativa de potássio para produção de um fertilizante de liberação lenta. Mais propriamente, visou-se avaliar a influência da temperatura no processamento térmico da rocha, com aditivos, na solubilidade do potássio numa solução de ácido cítrico 2% (m/m) e caracterizar os sólidos processados termicamente por difratometria de raios-X.

MATERIAIS E MÉTODOS CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

Para caracterização química e mineralógica, as amostras foram cominuídas em granulometrias adequadas às análises. A microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM 35C e Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X, marca NORAN, modelo Voyager 3050) foi aplicada para identificação das fases minerais e seus elementos.

Para análise dos componentes cristalinos da amostra foi usado difratômetro de raios-X, Philips-PANalytical PW 1710 do laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, com uma voltagem de 40mV, corrente de 20mA e ângulo de incidência variando de 3° a 80°, com variação de 0,05°. Nos difratogramas gerados, os picos de difração foram indexados de acordo com os padrões apresentados no banco de dados ICDD. Para a análise por ICP/OES a preparação da amostra seguiu os procedimentos abaixo:

- Fusão por metaborato de lítio: a fusão envolveu a dissolução completa da amostra em fluxo fundido;
- Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado Leitura direta – ICP/OES: o equipamento utilizado neste trabalho foi o ICP/OES modelo Perkin Elmer Optima 7300DV.

PROCESSAMENTO TÉRMICO

O siltito verde investigado é proveniente de rocha (verdete) contendo glauconita que ocorre na Serra da Saudade, na região do município de Cedro de Abaeté – MG – Brasil. Para o processamento térmico foi considerado o sistema: rocha:CaCO₃:MgCl₂.6H₂O, na relação mássica 1,0:0,2:0,3.

Levando em consideração resultados da pesquisa de Aitta et al (1986) sobre uma melhor distribuição granulométrica para tratamento térmico de rochas contendo glauconita, foi adotado o tamanho de partículas: 100% menor que 0,15mm para a amostra utilizada no processamento térmico. Para escolha da temperatura, foram conduzidas simulações de equilíbrio de fases considerando os componentes de entrada. As simulações foram feitas no aplicativo *FactSage módulo Equilib*. Para o sistema rocha:CaCO₃:MgCl₂.6H₂O as fases possíveis de se formarem encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Fases presentes para o sistema glauconita /CaCO₃/ MgCl₂.6H₂O obtidas por simulação no *FactSage*. G-Gás, L-Líquido e S-Sólido.

Temperatura (°C)	800	850	900	950	1000
CO ₂	G	G	G	G	G
H ₂ O	G	G	G	G	G
HCl	G	G	G	G	G
KCl	L	L	L	G, L	G, L
K ₂ Cl ₂	-	-	-	-	G
Mg ₂ SiO ₄	S	S	S	S	S
KCaCl ₃	S	S	S	S	S
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	S	S	S	S	S
MgOCaOSi ₂ O ₄	S	S	S	S	S
MgAl ₂ O ₄	S	S	S	S	S

Em função do aparecimento de KCl nas fases gasosas em temperaturas acima de 950°C e que a diminuição da fase sólida KCaCl₃ acima de 900°C, as temperaturas escolhidas foram: 660°C, 700°C, 740°C, 780°C, 820°C e 860°C. A escolha do CaCO₃ teve a função de diminuir a perda de HCl devido à decomposição do MgCl₂.6H₂O.

O processamento térmico foi executado em cadinho cerâmico (alumina) com uma massa inicial de 50g de rocha, mantida na temperatura por 1h e granulometria menor que 0,15mm. A relação mássica no sistema de mistura rocha-CaCO₃-MgCl₂.6H₂O foi 1,0:0,2:0,3 e todos os componentes da mistura foram reagentes PA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

A composição mineralógica da amostra está representada no gráfico da figura 1. A composição química da amostra de verdete encontra-se na Tabela 2

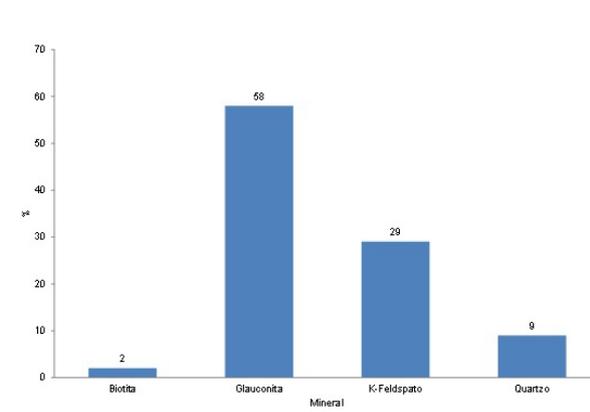


Figura 1: Composição mineralógica da amostra de Verdete usada na investigação.

Tabela 2 : Composição química da amostra de Verdete usada na investigação.

Composto	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
%	15,1	<0,03	6,7	11,9	3,0	0,0	62,2

A figura 2 representa o difratograma da rocha do verdete com suas principais leituras. As imagens no MEV (fig. 3) mostram uma matriz predominante de filossilicatos.

As imagens de MEV/EDS mostram um padrão genérico de uma matriz de filossilicatos. Nos difratogramas de raios-X há a superposição dos picos da illita com os picos da glauconita (já que a estrutura é micácea). Não foi, portanto, possível identificar a glauconita somente com estes métodos isolados. Em função disto, a afirmação da presença da glauconita baseou-se na caracterização prévia de minério da região executada por Moreira (2015), que a partir de um estudo mineralógico detalhado identificou a glauconita como o sendo o principal mineral portador de potássio, atingindo até 80% destes filossilicatos.

PROCESSAMENTO TÉRMICO

O difratograma de uma mistura tratada termicamente a 780°C por 60 minutos está apresentado na figura 4 . As fases cristalinas identificadas são: D – Diopsídio ($CaMgSi_2O_6$), M – Glauconita ($K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$), O – Ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), Q – Quartzo (SiO_2), S – Silvita (KCl). A silvita foi prova contundente do deslocamento do potássio da estrutura da glauconita. A 780°C a mica residual é pouco identificada, indicando a transformação quase total desta fase, lembrando que o limite de detecção de uma análise por DRX é de 5%. O aparecimento do diopsídio,

fase rica em Ca e Mg, é mais uma evidência de reação representada pelo modelo de núcleo não reagido com formação de camada de cinzas, que no presente sistema é a fase inerte (diopsídio).

EXTRAÇÃO DOS SISTEMAS PROCESSADOS TERMICAMENTE EM ÁCIDO CÍTRICO

O gráfico da figura 5 mostra a extração de potássio (K) em ácido cítrico, seguindo metodologia do MAPA (MAPA, 2017), após ensaios da mistura (com aditivos) em várias temperaturas. A curva passa por um máximo, em torno de 770°C, mostrando que há um limite para a temperatura. Acima deste valor há uma queda na extração, indicando que outras reações secundárias e irreversíveis provavelmente ocorrem.

CONCLUSÃO

O processamento térmico da mistura (verdete, $CaCO_3$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) na proporção mássica de 1,0:0,2:0,3 foi efetiva no aumento da solubilização do potássio contido, resultando em 78% de extração deste elemento em uma solução de ácido cítrico 2% (m/m). A formação de silvita (KCl) foi observada, comprovando o deslocamento do potássio da estrutura dos filossilicatos. A extração aumenta com a temperatura, passando por um máximo (78%) a 770°C. Acima deste valor a extração de potássio diminui. Acima desta temperatura outras reações podem ocorrer, diminuindo a solubilidade do potássio em ácido cítrico e conseqüentemente sua liberação no solo.

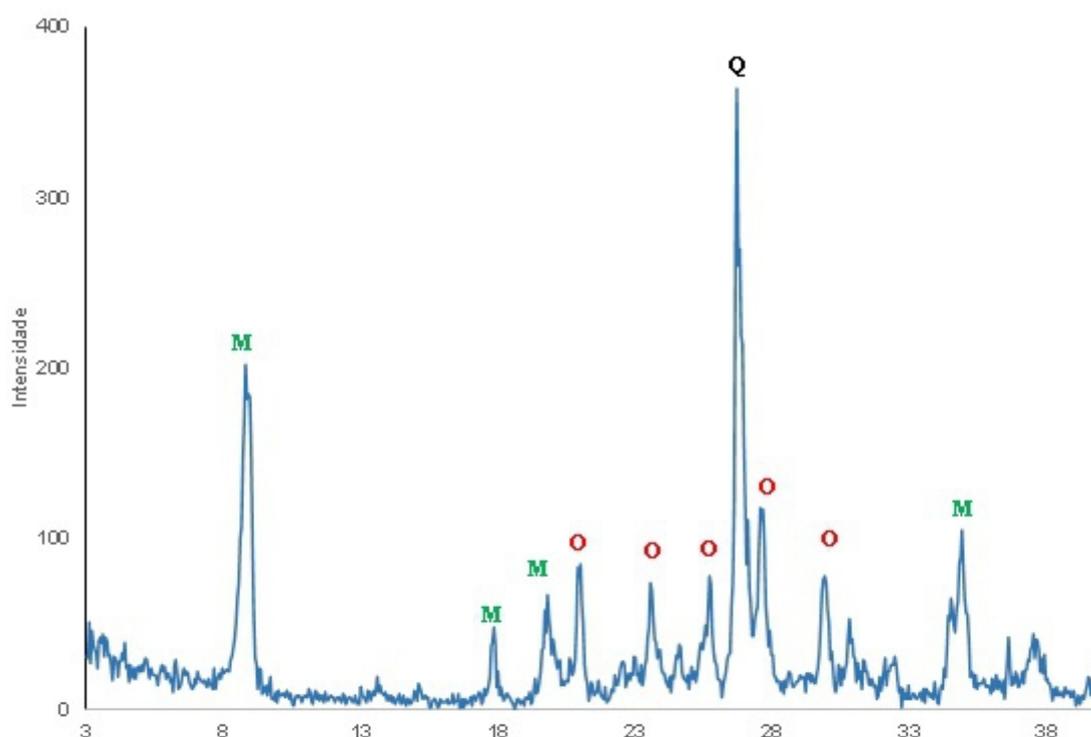


Figura 2 – Difratograma do minério verdete: M – Glauconita, Q – Quartzo, O – Ortoclásio (K-Feldspato).

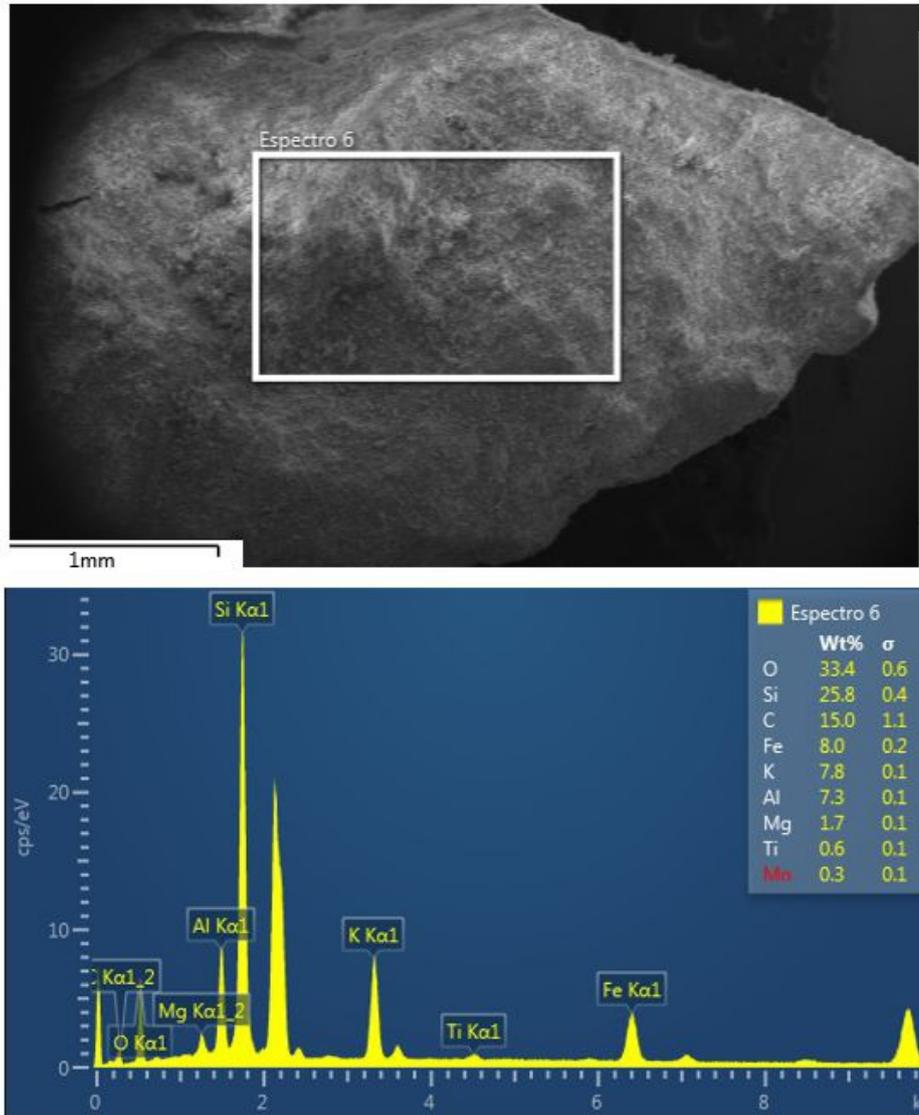


Figura 3 – Imagens de elétrons retroespalhados de amostra de rocha de Verdete em MEV mostrando o predomínio de uma matriz de flossilicatos.

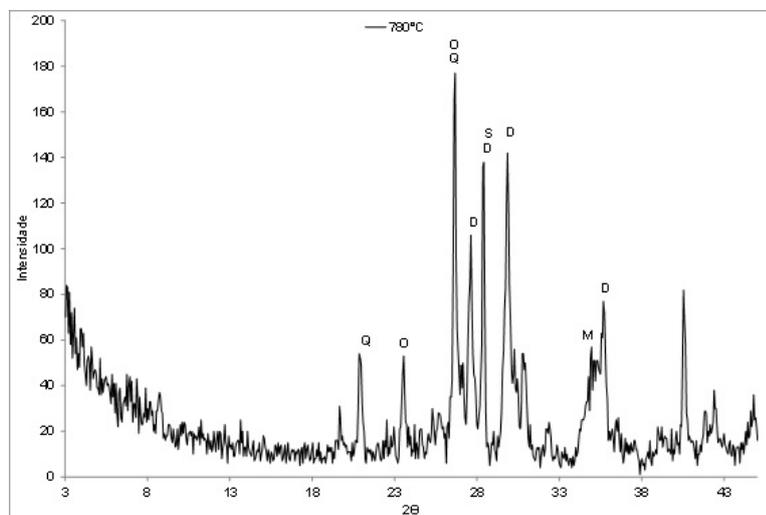


Figura 4 – Difratoograma da amostra (mistura) sujeita ao tratamento térmico a 780°C. Fases identificadas: D - Diopsídio; M – Glauconita; O – Ortoclásio; Q - Quartz; S - Silvita..

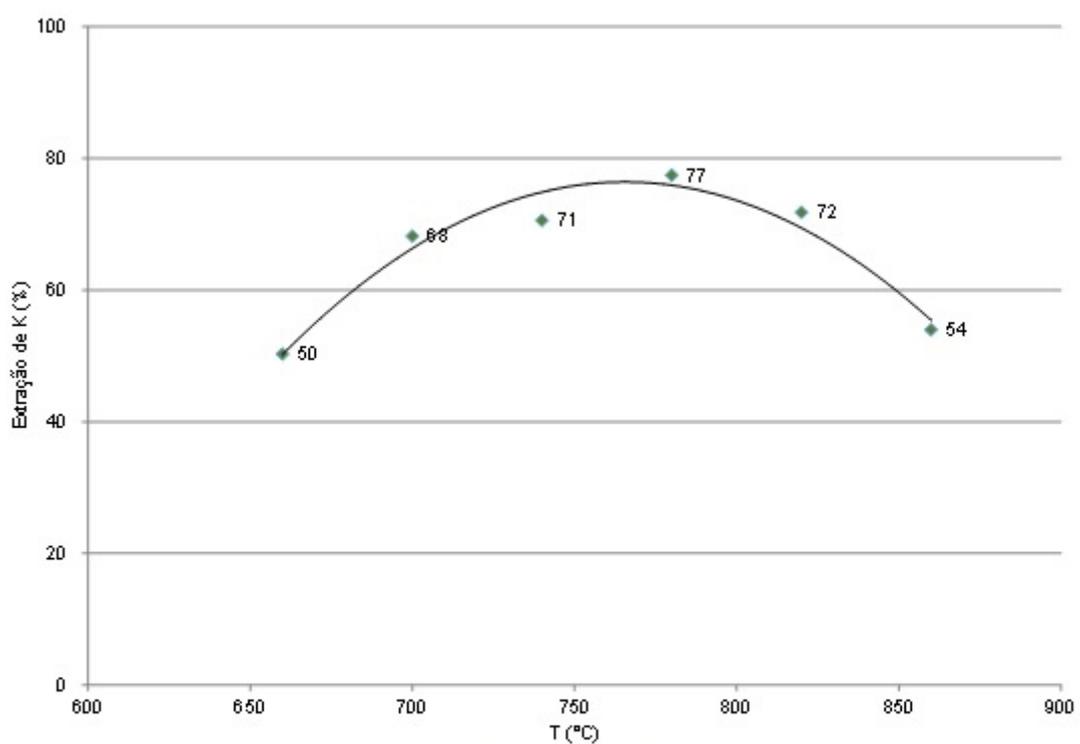


Figura 5 – Extração de potássio em solução de ácido cítrico 2% (m/m).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ackroyd, B; Guzman, C; Chow, W. Pre-Feasibility Study, Cerrado Verde ThermoPotash Project, Minas Gerais State, Brazil. NI 43-101. Technical Report. 260p. 2014.

Aitta, E., Leskela, M., Lajunen, L.H.J., Jyrkas, K., Seppala, E. Thermal Processing /of Phlogopite and Muscovite with Calcium and Magnesium Compounds. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.36, p.169-177, 1986.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA, 2017. 240 p.

Faquin, V. (1982) Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (*Zea mays* L.), em casa de vegetação. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115p.

Francisco, E.A.B.; Prochnow, L.I.; Toledo, M C M.; Ferrari, V.C.; Jesus, S.L. Thermal Treatment of Aluminous Phosphates of the Crandallite Group and Its Effect on Phosphorus Solubility. Scientia Agricola, v.64, n.3, p.269-274, 2007.

Leite, P.C. (1985) Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146p.

Lopes, A.S.; Freire, J.C.; Aquino, L.H., Felipe, M.P. (1972) Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glaucionita) para fins agrícolas. Agros, 2:3242.

Mangrich, A., Tessaro, L., dos Anjos, A., Wypych, F., Soares, J. A slow-release K+ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. Environmental geology, v.40 n.8 p.1030-1036, 2001.

Mazumder, A.K., Sharma, T., Rao, T.C. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by the roast-leach method. International Journal of Mineral Processing, v.38, p.111–123, 1993.

Moreira, D.A. Estratigrafia, petrografia e Gênese da Mineralização de Potássio em Siltitos Verdes (Verdetes) do Grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. (Dissertação de Mestrado) Instituto de Geociências. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 146p. 2015

- Orioli Jr, V., Coutinho, E.L.M. "Effectiveness of Fused Magnesium Potassium Phosphate for Marandu Grass". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33 pp. 1855-1862, 2009.
- Piza, P.A.T, 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*, 30:345-356, 2011.
- Resende, A.V., Martins, E.S., Oliveira, C.G., Sena, M.C., Machado, C.T.T., Kinpara, D.I., Oliveira Filho, E.C. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas "in natura" na agricultura brasileira. *Espaço & Geografia*, v.9, n.1, 2006.
- 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 material com liberação controlada de potássio. *HOLOS*, Ano 28, v.5, 2012.
- Tokunaga, Y. Potassium silicate: a slow-release potassium fertilizer. *Kaihatsu Hiryo Co.* 2-1-13. 1991.
- 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.
- Van Straaten, P. *Agrogeology: the use of rocks for crops*. Ontario (Canadá): Enviroquest Ltd., 2007, 426p.