



ESTUDO DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO FLOGOPITITO VISANDO APLICAÇÃO NA AGROINDÚSTRIA

ASSIS, T.C.^{1,2}, AZEVEDO, M.L.F.¹, SILVA, F.A.N. G.¹, LUZ, A.B.², BARBATO, C.N.³, FELIX,
A.A.S.⁴

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Química.

² Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI)

³ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia (IFRJ), *Campus* Duque de Caxias.

⁴ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), *Campus* Rio de Janeiro.
adriana.soeiro@ifrj.edu.br

RESUMO

O potássio é um macronutriente importante para diversas culturas vegetais. O solo brasileiro, por ser ácido, possui uma escassez desse nutriente prejudicando a produção alimentícia. Além da baixa concentração no solo, a produção de KCl concentra-se na mina de Taquari Vassouras-SE que atende apenas 10% do necessário para a agroindústria, culminando na importação desse na forma de NPK. Esse cenário promoveu o avanço nos estudos de rochagem de rochas com teor de K suficiente para aplicação na agricultura, destacando-se o flogopitito, que é utilizado nesta pesquisa. Assim, foi realizado o estudo da influência da adição de CaO e da ativação mecanoquímica da rocha com CaO, seguidos de ensaios de calcinação no intervalo de temperatura de 600 a 1200°C durante 4 h e extração com solução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 0,1 mol L⁻¹ durante 24, 48 e 96 h, o K⁺ foi quantificado por meio de FAES. Dentre os resultados, observou-se um aumento de quase 10 vezes da solubilidade do íon em questão, para amostra com adição de CaO, e 30 vezes para amostra ativada mecanoquimicamente se comparado com a amostra *in natura*, confirmando a possível aplicação da rocha como fonte alternativa de K para a agroindústria

PALAVRAS-CHAVE: Flogopitito, Solubilidade, Potássio, Ativação mecanoquímica, Calcinação

ABSTRACT

Potassium is an important macronutrient for several plant cultures. The Brazilian soil, because it is acid, has a shortage of this nutrient, damaging the food production. In addition to the low concentration in the soil, KCl production concentrates on the Taquari Vassouras-SE/Brazil mine, which only supplies 10% of what is needed for the agroindustry, culminating in the import of this in the form of NPK. This scenario promoted the advancement in studies of rocks with a K content sufficient for agriculture, with emphasis on phlogopite, which is used in this research. Thus, the influence of CaO addition and the mechanochemical activation of the rock with CaO was studied, followed by calcination tests in the temperature range of 600 to 1200 °C for 4 h and extraction with citric acid solution ($C_6H_8O_7$) 0,1 mol L⁻¹ for 24, 48 and 96 h, K⁺ was quantified by means of FAES. According to results, the solubility of the ion increases 10 times with CaO and 30 times for a mechanochemically activated sample when compared to the *in natura* sample, confirming the possible application of the rock as a source of K alternative to agroindustry.

KEYWORDS: Phlogopite, Solubility, Potassium, Mechanochemical activation, Calcination

1. INTRODUÇÃO

A economia nacional possui dependência do setor agroindustrial, sendo esse o responsável por um quarto do produto interno bruto (PIB) e 43% do excedente da balança comercial no ano de 2014 (Nascimento, 2018). Apesar da importância e do potencial, a produção agrícola nacional é prejudicada pela escassez de alguns nutrientes e pela acidez do solo, provocada pelo intemperismo, processo físico favorecido pelo clima brasileiro. Dentre esses nutrientes, destaca-se o potássio, nutriente importante para os seres vivos e para os vegetais, atuando como regulador enzimático e em processos metabólicos como a fotossíntese (Van Straaten, 2007).

Além dos solos brasileiros serem deficientes em potássio, a produção nacional também é baixa em relação a esse nutriente, sendo a principal fonte de extração de KCl a mina de Taquari Vassouras, no estado de Sergipe, que produz cerca 350 mil toneladas por ano, o que representa, apenas, 10% do necessário para a agroindústria, acarretando no elevado índice de importação e encarecimento da produção agrícola (Oliveira, 2018). Esse cenário possibilitou, nos últimos 30 anos, avanços em estudos utilizando o processo de rochagem como fonte alternativa de potássio (Silva, 2009; Luz, 2010). As rochas biotita xisto, brecha alcalina, carbonatito, flogopitito e ultramáfica alcalina são os melhores exemplos atuais, pois apresentaram maior potencial no que tange o teor de potássio.

O flogopitito proveniente da região de Pindobaçu-BA, rocha encaixante de esmeraldas, é constituído, principalmente, pelo mineral flogopita e possui elevado teor de potássio em sua composição sendo possível a sua aplicação como fonte de liberação lenta de potássio (Bergmann, 2016). Com base em estudos realizados por nosso grupo de pesquisa, (Felix, 2014; Fontoura, 2017), desenvolveu-se neste trabalho uma metodologia de modificação estrutural, que torne solúvel o potássio contido nas rochas, sendo possível a substituição do NPK em diversas culturas nacionais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos adotados neste estudo visam tornar o flogopitito aplicável à agroindústria. Para tanto, o processo engloba o beneficiamento e a caracterização da rocha, além de ensaios que promovam modificações estruturais por meio da adição de CaO e ativação mecanoquímica da amostra com CaO, ensaios de calcinação e de extração com solução de ácido cítrico (C₆H₈O₇).

2.1 Beneficiamento e Caracterização

Na etapa de beneficiamento, a rocha *in natura* foi quarteada e cominuída em britador de mandíbulas cujo produto foi peneirado a 2,38 mm. A seguir, a rocha foi homogeneizada em pilha prismática de onde foram retiradas alíquotas de 1 kg, que foram submetidas a etapa de moagem a úmido (1:1) em moinho de barras de aço inoxidável durante 30 min (10 barras de 20 mm a 75 r.p.m); por fim, foi realizada a análise granulométrica a úmido da amostra, utilizando um peneirador vibratório (945 r.p.m) equipado com um conjunto de peneiras desde 1200 mm até 150 µm. A caracterização da amostra foi realizada pelas técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

2.2 Adição de CaO e Ativação mecanoquímica

A amostra *in natura*, já caracterizada, foi submetida a adição de CaO e a ativação mecanoquímica na presença de CaO na proporção de 10% m/m. Para a adição mecânica do óxido a proporção foi 10:1 (rocha:CaO) homogeneizados por agitação manual em **gral** de porcelana. Já para a ativação mecanoquímica foi utilizado moinho de barras, com 10 barras de 20 mm a 75 r.p.m na proporção de 1:1 de amostra:água. A moagem da ativação mecanoquímica, foi realizada em três tempos, 30, 60 e 90 min, com o intuito de estudar a influência dessa variável no processo de modificação estrutural da rocha.

2.3 Ensaio de Calcinação e de Extração

As amostras em que a adição de CaO foi realizado de maneira mecânica foram calcinadas por 4 h em forno tipo mufla nas temperaturas de 600, 900 e 1200 °C. Já, as amostras que passaram pelo processo de ativação mecanoquímica foram submetidas a calcinação, também por 4 h, nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C.

As amostras calcinadas foram submetidas ao processo de extração em mesa agitadora orbital a 200 r.p.m, em contato com a solução extratora de ácido cítrico (C₆H₈O₇) 0,1 mol L⁻¹, nos períodos de 24, 48 e 96 h. O potássio solúvel, disponibilizado em cada ensaio, foi quantificado por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica (FAES) e as rochas tratadas, caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

A rocha *in natura*, após ser beneficiada, foi caracterizada por meio das técnicas de FRX, DRX e IV e foi submetida a ensaios de extração com solução de ácido cítrico (C₆H₈O₇) 0,1 mol L⁻¹ durante 96 h. Dessa forma, foi possível determinar, por meio de FAES, que 450 ppm de K⁺ (0,045%) presente na rocha *in natura* está solúvel.

A espectrometria de fluorescência de raios X foi utilizada para determinar a composição química da rocha convertida em teor de óxidos. Assim, pode-se observar teores elevados de SiO₂ (39,90% m/m) e Al₂O₃ (10,10% m/m), além do elevado teor de óxido de potássio (K₂O), 8,26% m/m, o que torna justificável a aplicação dessa rocha nos estudos de fertilizantes alternativos de potássio para a agroindústria.

Tabela 1. FRX da amostra *in natura* de flogopitito

Óxidos	Teor (% m/m)	Óxidos	Teor (% m/m)
Al ₂ O ₃	10,10	CaO	0,54
SiO ₂	39,90	Cr ₂ O ₃	0,51
MgO	17,50	MnO	0,18
Fe ₂ O ₃	8,60	NiO	0,14
K ₂ O	8,26	Perda ao Fogo	12,00

A difração de raios X (DRX), forneceu a composição mineralógica da amostra. No difratograma da amostra observou-se a ocorrência de picos característicos de talco

magnesiano ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) em $12,33^\circ$ (2θ), o que justifica o alto teor de MgO. Além disso, pode-se observar a presença de picos característicos da flogopita $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, $10,31$ e $31,15^\circ$ (2θ) mineral esse que é classificado como mica, que possui dois sítios tetraédricos de SiO_2 envolvendo um sítio octaédrico de Al_2O_3 , onde ocorrem substituições isomórficas dos quatro Si^{+4} por Al^{+3} promovendo um excesso de carga negativa que é estabilizada pela presença de K^+ entre as camadas tetraédricas (LIMA, 2015; BALTAR et al., 2008).

O fato do flogopitito ser formado, principalmente, por essa fase cristalina, justifica o elevado teor de K_2O (8,26% m/m) na amostra determinado pela FRX. Além disso, como o excesso de carga negativa é estabilizado pela presença do potássio, esse metal alcalino está fortemente ligado na estrutura cristalina, estando pouco disponível na forma solúvel, como foi determinado pelo ensaio de extração da amostra *in natura* (450 ppm).

Os resultados obtidos na DRX e na FRX são corroborados pelos dados obtidos por meio da espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Para o flogopitito foi possível observar as bandas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Bandas presentes no IV da amostra *in natura* de flogopitito

Ligações	Número de ondas (cm^{-1})
O-H	3.719
Si-O-Si	1.072
Al-OH	942
Al-O-Si	660-729
Al-O	817

As bandas na região de 3719 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação O-H para o grupamento $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e da deformação axial da ligação Si-OH, a banda em 1072 cm^{-1} é característica da ligação Si-O-Si e a banda em 942 cm^{-1} referente as vibrações da ligação Al-OH (SILVERSTEIN, 1994; BIGHAM et.al., 2001) características da fase mineral flogopita que é o principal constituinte da rocha em estudo.

3.2 AMOSTRAS COM ADIÇÃO MECÂNICA DE CaO

A fim de promover modificações estruturais no flogopitito, tornando o potássio mais solúvel, realizou-se ensaios de adição de material fundente, o CaO, seguido de processo de calcinação em forno tipo mufla. Após a extração das rochas calcinadas, determinou-se o potássio solúvel por meio da técnica FAES e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Teor (ppm) de potássio solúvel posterior aos ensaios, determinado por FAES

Condições Experimentais		K ⁺ Solúvel (ppm)					
		Sem CaO			Com CaO 10% m/m		
Calcinação 4 h							
Temperatura (°C)		600	900	1200	600	900	1200
Tempo de Extração (h)	24	351	225	530	625	614	4140
	48	246	340	361	666	299	2250
	96	1185	404	1122	425	444	1250

Com base nos resultados obtidos, infere-se que durante os ensaios de calcinação, ocorreu uma mudança estrutural culminando no aumento da solubilidade do K^+ . Aumento esse que chegou a ser de quase 10 vezes, se comparado com o resultado da amostra *in natura*, para a amostra calcinada a 1200 °C e extraída por 24 h. Pode-se observar que 4140 ppm de potássio foram extraídos, o que equivale a 0,45% de todo o potássio presente na amostra. Pode-se destacar também, os resultados obtidos para a calcinação a 1200 °C e extração durante 48 e 96 h onde obteve-se 0,225 e 0,125% de potássio solúvel. Esse aumento da solubilidade pode ser explicado ao se analisar os DRXs e IVs das amostras após os ensaios.

Ao analisar o DRX das amostras, Figura 1(A), nota-se uma queda na intensidade do pico referente ao mineral flogopita (F), assim como o surgimento de um pico característico do mineral diopsídio $CaMgSi_2O_6$ (D). A queda da intensidade do pico de flogopita indica que durante o processo de calcinação ocorreu o rompimento das ligações presentes nessa fase cristalina, permitindo que fossem formadas novas fases instáveis com o potássio incorporado.

Os resultados analisados, também podem ser explicados pela análise dos IVs apresentados na Figura 1(B). Nesses espectros observa-se a diminuição da transmitância (%) das bandas na região de 3717 cm^{-1} característico do estiramento da ligação Si-OH e aumento na intensidade da banda na região de 1072 cm^{-1} da ligação Si-O-Si (SILVERSTEIN, 1994). A queda na transmitância da banda característica da flogopita corrobora com a suposição do rompimento das ligações durante a calcinação e formação de novas fases nas quais o potássio está inserido. Além disso, o aumento na intensidade da banda na região de 1072 cm^{-1} , característica da rede vítrea com alto teor de sílica, indica que essa fase insolúvel pode ter sido formada durante os ensaios.

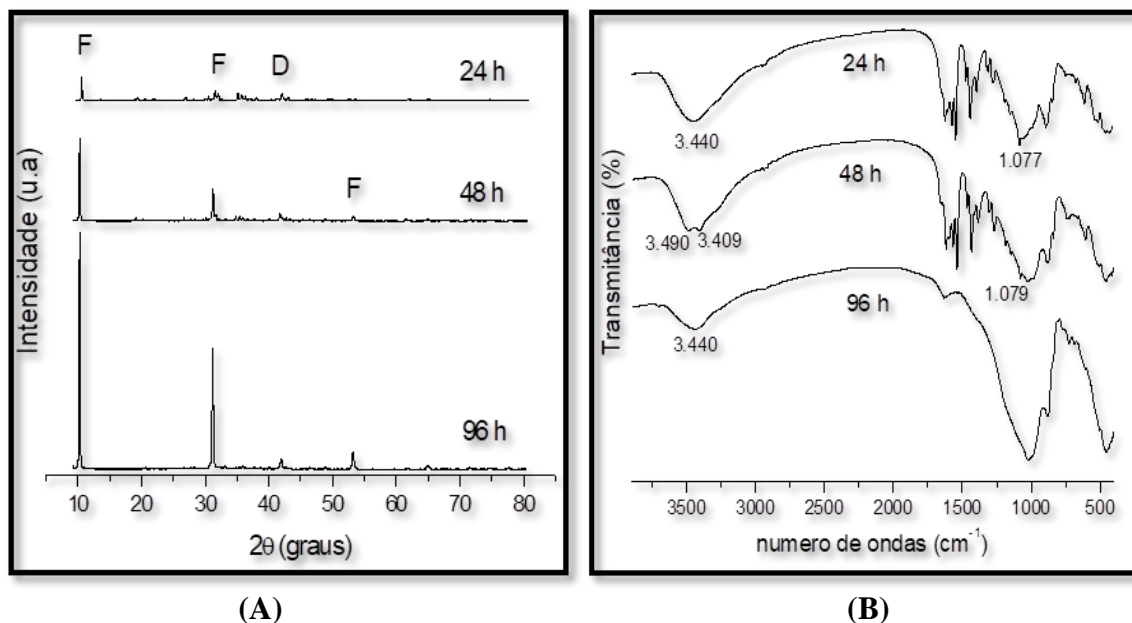


Figura 1- Para as amostras após os ensaios de calcinação a 1000 °C com 10% m/m de CaO: Em (A) Difractogramas de raios X (Co $K\alpha$) onde F (flogopita) e D(diopsídio) e, em (B), Infravermelhos com bandas características ao estiramento da ligação Si-OH ($\cong 3500\text{ cm}^{-1}$) e Si-O-Si ($\cong 1077\text{ cm}^{-1}$).

3.1 AMOSTRAS COM ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA

As amostras ativadas mecanoquimicamente na proporção de 10% m/m de CaO, nos tempos de 30, 60 e 90 minutos foram calcinadas e extraídas com solução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 96 h. O potássio solúvel em cada ensaio foi quantificado por FAES. Os resultados obtidos nessa análise são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Teor (ppm) de K^+ solúvel após os ensaios de ativação mecanoquímica determinado por FAES.

Condições Experimentais	K^+ Solúvel (ppm)								
	Ativação 30 min			Ativação 60 min			Ativação 90 min		
Calcinação 4 h									
Temperatura ($^{\circ}C$)	600	800	1000	600	800	1000	600	800	1000
Tempo de Extração (h)	96	263,01	173,22	3907,22	370,1	143,3	13865,98	215,46	153,61

Pelos resultados obtidos, infere-se que foi promovida durante o processo de calcinação, uma modificação estrutural da amostra, sendo a calcinação a $1000 \text{ }^{\circ}C$ a mais eficiente nesse rearranjo da fase cristalina estável, sendo quantificada para essa amostra teor de potássio solúvel 30,81 vezes maior que o quantificado na amostra *in natura*. A evidência de modificação estrutural durante os ensaios é explicada pela análise dos IVs das amostras ativadas, apresentados na Figura 2.

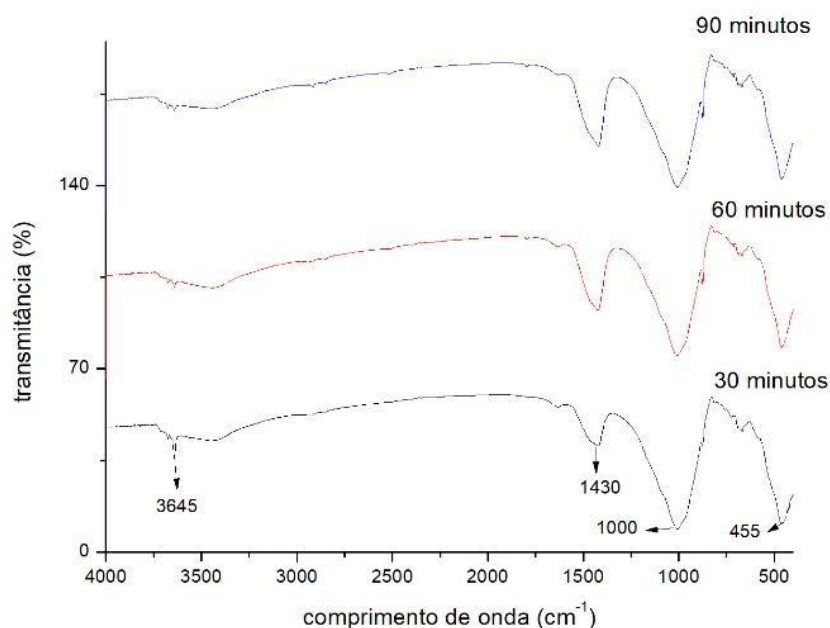


Figura 2- IVs das amostras após ativação mecanoquímica Si-OH ($\cong 3600 \text{ cm}^{-1}$) e Si-O-Si ($\cong 1077 \text{ cm}^{-1}$)

De acordo com os IVs das amostras, observa-se uma queda na transmitância da banda na região de 3545 cm^{-1} , que é característica do estiramento da ligação Si-OH do mineral flogopita. Essa queda na intensidade da banda é observada em ambas as amostras, sendo que nas amostras ativadas durante 60 e 90 minutos de modo mais intenso, o que condiz com os resultados obtidos por FAES, já que para essas amostras

detectou-se elevado teor de K^+ solúvel (Tabela 4) o que indica a perda, por modificação, da estrutura cristalina da flogopita durante o processo de calcinação.

4. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que a rocha flogopitito possui grande potencial para a aplicação no processo de rochagem do solo. Sendo o teor de potássio solúvel da amostra aumentado em cerca de 10 vezes quando a rocha *in natura* é submetida a adição mecânica de 10% m/m de óxido fundente (CaO) e calcinação a 1200 °C. Para a rocha *in natura* submetida a ativação mecanoquímica com 10 % m/m de CaO e calcinada a 1000 °C detectou-se um aumento de 31 vezes no teor de potássio solúvel.

O aumento da solubilidade é o que torna possível a utilização desta rocha como fertilizante de liberação lenta de K^+ e é promovido por meio de modificações estruturais na amostra durante o processo de calcinação, sendo a adição de CaO importante nesse rearranjo por promover a formação de fases cristalinas estáveis sem o potássio inserido, sendo essa formação de fase cristalina mais evidenciada nas amostras que foram submetidas a ativação mecanoquímica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as **coautoras** desse trabalho e colaboradoras nesta pesquisa Professora Fernanda Veronesi Marinho Pontes (IQ/UFRJ) e Química Danielle Costal Castro uma vez que sem a ajuda e a contribuição o mesmo não seria desenvolvido. Os agradecimentos se estendem ao CNPq pelo investimento financeiro – Processo Universal 424596/2016-4 e pelas bolsas de Iniciação Científica.

6. REFERÊNCIAS

- Baltar, C.A.M., Sampaio, J.A., Cavalcante, P.M.T., Mica. In: Luz Adão, Lins Fernando (Eds.) Rochas e minerais industriais: Usos e especificações. Rio de Janeiro, CETEM/ MCT, 2008.
- Bergmann, M., Blaskowski, A., Silveira, C.A.P., Camargo, M.A., Simas, M.W., Cavalcante, O., Caracterização de Flogopitito e outras rochas encaixantes das mineralizações de esmeralda de Campo Formoso e Pindobaçu (BA) como fontes de potássio e multinutrientes para remineralização de solos, III Congresso Brasileiro de Rochagem, 2016.
- Bigham, J.M., Bahtti, T., Vourionen, A. & Toouvinen, O.H., Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferron iron. Hydrometallurgy, v .59, p.301-309, 2001
- Dias R. S. S. Caracterização da Rocha Potássica Visando sua Aplicação como Fertilizante. Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Escola de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ), 2014.
- Lima, T.M. Mica (Muscovita). In: Lima, Thiers Muniz, Neves, Carlos Augusto Ramos (Coord). Sumario Mineral- 2015. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2015.
- 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.

Fontoura T. C. S. Desenvolvimento de um método de modificação de rochas potássicas visando a agroindústria. Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Instituto de química- universidade federal do rio de janeiro (IQ/UFRJ),2017.

Luz, A. B.; Lapido-Loureiro, F. E.; Sampaio, J. A.; Castilhos, Z. C.; Bezerra, M. S. (2010. Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos, In: Agrominerais para o Brasil, (Ed.) Francisco R. C, Fernandes, Adão B. Luz e Zuleica C, Castilhos, Cap. 4, CETEM/2010.

Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6a ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

Nascimento, A.P.P.; figueiredo, A.M.R.; Miranda, P.R. “Dimensão do PIB do agronegócio na economia de Mato Grosso” Ensaio FEE, Porto Alegre, v.38, n.4; p.903-930, mar.2018

Oliveira, L. A. M. Potássio. In: Sumário Mineral, (Ed.) Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília. DNPM, 2018.

Silva, D.J.; mendes, A.M.S.; Silva, D.O.M.; Lins, M.A. & silva, É.R. “Potencial de um Resíduo de Mineração de Flogopitito na Liberação de Nutrientes. I. Características Químicas do Solo” In: XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2009.

Silversteins, R.M., Bassler, G.C. & Morril, T.C., Espectroscopia no infravermelho. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 5ª edição, p. 85-152, 1994.

Van Straaten, P. (2007). Agroecology: The Use of Rocks for Crops, Canadá, Guelph, p.440.