

CARACTERIZAÇÃO DO VERDETE DE CEDRO DO ABAETÉ PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL COM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE POTÁSSIO**A. A. S. da Silva¹, M. E. Medeiros¹, J. A. Sampaio² e F. M. S. Garrido¹**¹Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro²Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
asoeirol@cetem.gov.br - jpsampaio@cetem.gov.br

Artigo submetido em setembro/2012 e aceito em outubro/2012

RESUMO

Neste trabalho, propõem-se a caracterização do verdete de Cedro do Abaeté, para a avaliação do seu potencial de aplicação como fonte de potássio no desenvolvimento de fertilizantes alternativos. A caracterização química e mineralógica da rocha foi feita por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV). A análise dos resultados indica que o teor de K₂O no verdete 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. A ocorrência desse mineral foi confirmada por DRX, pela

presença de picos característicos em 2 Theta = 10,16; 22,78 e 40,41 graus, e por IV pelas bandas em 3520, 3440, 1020 e 630 cm⁻¹. A solubilidade do potássio foi determinada usando-se extrações sequenciais com ácido cítrico 0,1 mol/L; ácido oxálico 0,1 mol/L e solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L). Após 1857 horas de experimento, foi possível a extração de 10,7% do potássio total, presente na amostra, quando o ácido oxálico foi usado como extrator. Para o ácido cítrico e a solução Mehlich-1 foi possível a extração de 2,4 e 3% do potássio total, presente na amostra, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Potássio, glauconita, fertilizantes alternativos.**CHARACTERIZATION OF VERDETE FROM CEDRO DO ABAETÉ TO THE DEVELOPMENT OF A POTASSIUM CONTROLLED RELEASE MATERIAL****ABSTRACT**

In this work, the characterization of a verdete from Cedro do Abaeté, was carried out to evaluate its use as a source of potassium to the development of alternative fertilizers. The chemical and mineralogical characterization of this rock was run by X-ray diffraction, (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and infrared spectroscopy (IR). The results show that this rock contains around 7% of K₂O. This content is due to the presence of glauconite, a potassium mineral. Analyzing the XRD and IR results it is possible to confirm the presence of glauconite due to the occurrence of

characteristic peaks on 10.16, 22.78 and 40.41 degree and the presence of bands at 3520, 3440, 1020 and 630 cm⁻¹. The potassium solubility was determined by sequential extractions on 0.1 mol.L⁻¹ citric acid solution, 0.1 mol.L⁻¹ oxalic acid solution or Mehlich-1 solution (0.05 mol.L⁻¹ HCl and 0.0125 mol.L⁻¹ H₂SO₄). After 1857 hours of experiment, 10.7% of the total amount of K₂O on the rock was extracted using oxalic acid as extractor. Using citric acid and Mehlich-1 solution it was possible to extract 2.4 and 3% of the total content of potassium on the rock, respectively.

KEY-WORDS: Potassium, glauconite, alternative fertilizers.

CARACTERIZAÇÃO DO VERDETE DE CEDRO DO ABAETÉ PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL COM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE POTÁSSIO

INTRODUÇÃO

A produção agrícola no Brasil depende diretamente das características química e física do solo. Sendo que, os solos brasileiros possuem baixos teores de nutrientes e elevada acidez, em virtude das suas condições climáticas (Lapido e Nascimento, 2009). Dessa forma, o emprego de uma quantidade elevada de fertilizantes, para compensar a falta de nutrientes, engloba cerca de 40% dos custos variáveis de produção de alimentos. Portanto, a busca por fertilizantes alternativos é de grande importância para a sociedade brasileira, em virtude do aumento constante da demanda por alimentos (Fyfe, *et al.*, 2006). A utilização de rochas como nutrientes agrícolas pode contribuir para reduzir o consumo de fertilizantes industriais, que são em grande parte importados e que demandam grande quantidade de energia para sua fabricação (van Straaten, 2006).

As rochas ou minerais industriais com elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de sais de potássio ou mesmo pela sua aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta (Silva, 2009). Deste modo, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria o setor agrícola e mineral. Dentre estas rochas, o verdete de Cedro do Abaeté (Figura 1), 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 seu teor de K_2O que varia entre 6 e 14%, sua coloração verde característica se deve à existência de íons Fe^{2+} na estrutura da glauconita, o seu principal constituinte (Toledo Piza, *et al.*, 2011 e Silva, *et al.*, 2012).



Figura 1 - Verdete de Cedro do Abaeté - MG.

Neste trabalho, propõem-se o beneficiamento e a caracterização do verdete de Cedro do Abaeté, assim como, a avaliação do seu potencial de aplicação como fonte de potássio para o desenvolvimento de fertilizantes alternativos, como por exemplo, os fertilizantes termopotássicos que se caracterizam por sua insolubilidade em água e solubilidade em ácido cítrico e em solução de citrato de amônio (Vallareli, 1993). Assim sendo, a liberação de potássio, pelo verdete, será testada em diferentes extratores.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO

Para o desenvolvimento deste estudo foram coletadas amostras de verdete no município de Cedro do Abaeté. As amostras foram homogeneizadas, seguindo-se o procedimento padrão desenvolvido no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCTI (Oliveira e Aquino, 2007).

A primeira etapa deste trabalho constou da preparação da amostra, na qual se procedeu a cominuição do material, com auxílio de um britador de mandíbulas. O produto da britagem foi rebritado em um britador de rolos, operando em circuito fechado com uma peneira de 2,38 mm (8 malhas). 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 (Figura 2a) para a coleta de alíquotas de 1,0 kg, que foram utilizadas neste estudo (Figura 2b). A utilização adequada deste tipo de quarteador é fundamental para garantir uma boa homogeneidade das amostras que serão utilizadas nas diferentes etapas de caracterização e de testes de extração.

Portanto, é importante se saber que o quarteador tipo Jones é constituído por calhas inclinadas (inclinação $> 45^\circ$) montadas, alternadamente, para um lado ou para o outro. Na parte final dessas canaletas, são colocadas as caixas para coleta do material, uma de cada lado do equipamento. Sendo que, o número de calhas deve ser par e estas devem ter a mesma largura, sendo, no mínimo, três vezes o tamanho da maior partícula do lote a ser quarteado. Quanto maior o número de calhas, maior será a representatividade das amostras obtidas. A quantidade de amostra a ser adicionada no quarteador deve ser suficiente para cobrir o conjunto de calhas do mesmo. Além disso, a forma de distribuição da amostra sobre as calhas deve ser uniforme, isto é, não deve ser concentrada em uma parte das calhas, principalmente, quando o quarteador não dispõe de um retentor da amostra no fundo do silo de alimentação (Oliveira e Aquino, 2007).

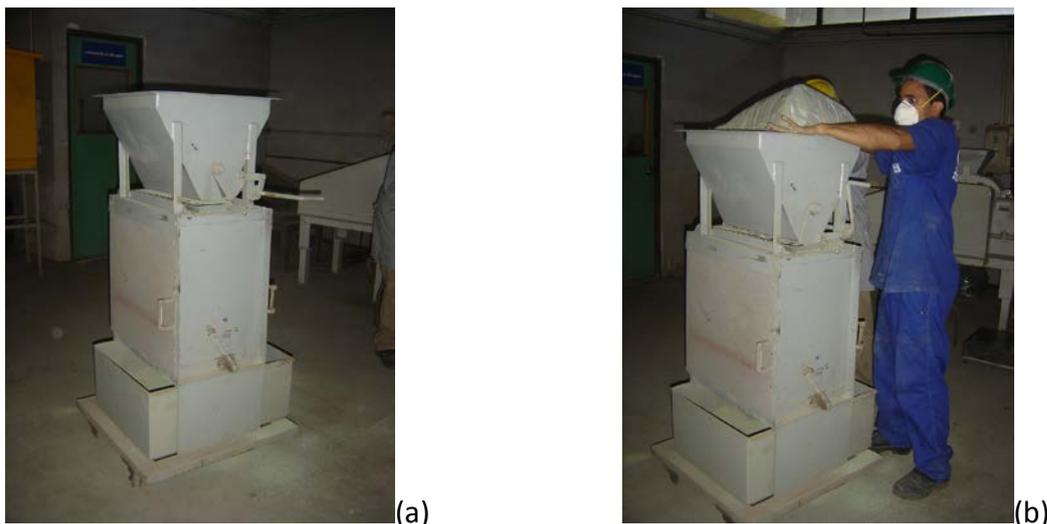


Figura 2 – (a) Quarteador tipo Jones e (b) coleta das alíquotas de 1 Kg de verdete de Cedro do Abaeté.

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Os ensaios de análise granulométrica foram realizados com amostras de 1,0 kg, segundo o método a úmido (SAMPAIO e SILVA, 2007). Para tanto, utilizou-se um peneirador vibratório (ASSITEC/PVA) (684,5 rpm), equipado com um conjunto de peneiras de aberturas desde 1680 até 37 μm , segundo a série Tyler. Todas as frações das análises granulométricas obtidas nos ensaios foram secadas em estufa (100°C) e pesadas.

A caracterização química e mineralógica dos materiais foi feita por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Difração de Raios X: Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{CoK}\alpha$ (40 kV/40 mA) $\lambda=1,78897 \text{ \AA}$; velocidade do goniômetro de $0,02^\circ (2\theta)$ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a $80^\circ (2\theta)$, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas dos difratogramas foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 em software Bruker DiffracPlus.

Fluorescência de Raios X: Nesta análise, a amostra foi preparada por prensagem do material sob pressão de 20 t. A pastilha obtida foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X BRUKER-AXS modelo S4- Explorer, equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo *software Spectra plus v.1.6* no modo *standardless method*, ou seja, sem curva de calibração específica.

Espectroscopia no Infravermelho: A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada em equipamento *Bomem - Hartmann & Braun* – com registros de 4000 a 400 cm^{-1} , e medições a cada 4 cm^{-1} .

ENSAIOS DE LIBERAÇÃO DE K_2O

A solubilidade do potássio foi quantificada, com base no método de extrações sequenciais em cada uma das seguintes soluções: ácido cítrico 0,1 mol/L; ácido oxálico 0,1 mol/L e solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H_2SO_4 0,0125 mol/L) (Castilhos e Meurer, 2001). Para tanto, pesou-se 10,0 gramas do verdete de Cedro do Abaeté, a partir de uma das alíquotas preparada no quarteador tipo Jones e que apresenta a granulometria determinada na etapa anterior de caracterização. Transferiu-se esta massa para um erlenmeyer e adicionou-se 100 mL da solução correspondente. O conjunto foi levado ao *shaker*, no qual permaneceu por tempo pré-determinado. Os tempos de contato foram: 1, 8, 24, 48, 72, 144, 288, 312, 336 e 624 h. Após cada tempo de contato o erlenmeyer permaneceu em repouso para que a solução sobrenadante decantasse. Após a decantação, a solução foi cuidadosamente extraída do erlenmeyer com o auxílio de uma pipeta. À amostra de verdete remanescente no erlenmeyer adicionou-se nova alíquota de 100 mL da solução correspondente, repetindo-se esse procedimento até um total de 10 extrações, uma para cada tempo de contato. A solução sobrenadante, extraída de cada um dos experimentos, foi analisada por absorção atômica para determinação do teor de potássio solubilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A classificação granulométrica de um minério é compreendida como um processo de separação de partículas por tamanho. Alguns fatores devem ser levados em consideração como a forma e a densidade das partículas. Entretanto, considera-se como fator determinante o tamanho da partícula (SAMPAIO e SILVA, 2007). Os resultados obtidos no ensaio de análise granulométrica da rocha britada estão registrados na Tabela 1.

A análise dos resultados obtidos na distribuição granulométrica indica que a rocha, após as etapas de britagem, homogeneização e quarteamento, possui larga variação na dimensão das partículas, de modo que aproximadamente 42% das partículas da rocha possuem granulometria superior a 1,190 mm. Pode, ainda, ser observado que cerca de 19% das partículas correspondem a dimensões inferiores a 0,037 mm.

Tabela 1: Distribuição granulométrica do verdete de Cedro do Abaeté.

Abertura (mm)	Nº de malhas (série Tyler)	Retido (%)	Passante (%)
1,680	10	28,76	71,24
1,190	14	12,88	58,35
0,841	20	9,14	49,21
0,595	28	7,93	41,28
0,420	35	3,11	38,17
0,297	48	3,49	34,68
0,210	65	3,69	30,99
0,149	100	1,32	29,67
0,105	150	3,44	26,23
0,074	200	2,28	23,95
0,053	270	2,49	21,47
0,037	400	2,92	18,55

Pela análise do difratograma de raios X da amostra de verdete de Cedro do Abaeté (Figura 3) pode-se afirmar que o minério é constituído por glauconita ($K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$), quartzo (SiO_2), clorita serpentina ($(MgAl)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$) e ilita ($KAl_2[(SiAl)_4O_{10}][OH]_2$). A glauconita é um silicato lamelar hidratado de potássio e ferro, com lamelas compostas por 3 folhas (2 tetraédricas e 1 octaédrica), sendo que, nas folhas octaédricas há a substituição isomórfica de mais da metade dos íons Al^{3+} por Fe^{2+} . Portanto, a glauconita é um mineral micáceo que é semelhante a ilita, devido à esta similaridade há uma certa dificuldade em discriminar uma ilita de uma glauconita em um difratograma de raios X (Gamero, *etal.*, 2004). No entanto, com base nas reflexões observadas em $2\theta = 10,16$; $22,78$ e $40,41$ graus, pode-se confirmar a presença da glauconita nesta amostra (Srasra e Trabelsi Ayed, 2000). Estes resultados estão de acordo com o banco de dados PDF02 (Internacional Center for Diffraction Data - ICDD).

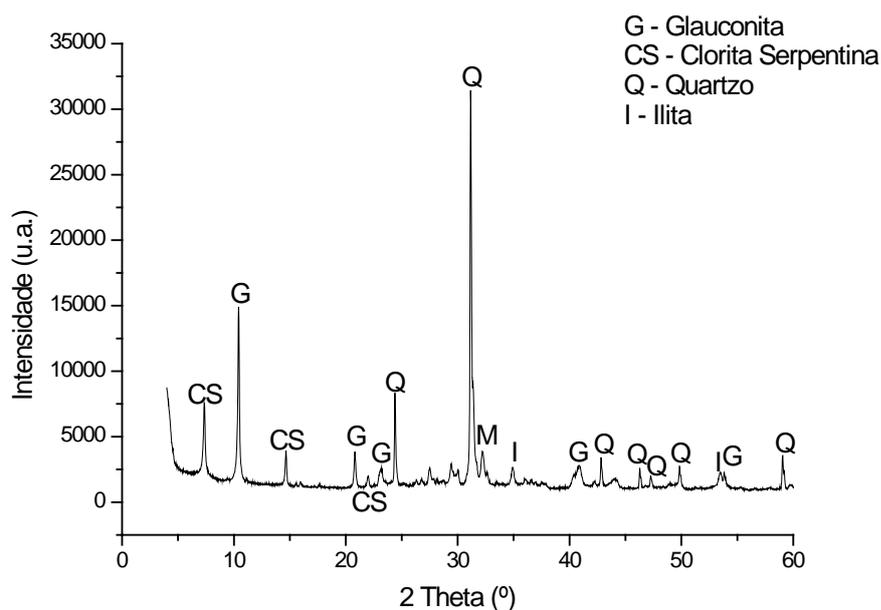


Figura 3 – Difratoograma de raios X para a amostra de verdete de Cedro do Abaeté.

Pela técnica de fluorescência de raios X foi possível determinar a composição química do verdete de Cedro do Abaeté. Pela análise da Tabela 2 pode-se notar que a amostra é composto basicamente por SiO_2 (64,65%), Al_2O_3 (13,52%) e K_2O (6,95%). Os altos teores de sílica e alumínio podem ser justificados pela ocorrência de quartzo e de aluminossilicatos, identificados no difratograma de raios X. O expressivo teor de potássio (6,95%) pode ser explicado pela ocorrência da glauconita, identificado no difratograma de raios X como o principal mineral fonte de potássio, na amostra. Além do potássio, observa-se também a ocorrência de outros nutrientes importantes para o desenvolvimento das plantas tais como magnésio (1,98%), cálcio (0,14%) e fósforo (0,134%), estes dois último em pequenas quantidades.

Tabela 2: Composição Química da Amostra de Verdete de Cedro do Abaeté.

Óxido	Massa (%)	Óxido	Massa (%)
SiO_2	64,65	CaO	0,14
Al_2O_3	13,52	P_2O_5	0,14
K_2O	6,95	MnO	0,11
Fe_2O_3	5,71	BaO	0,07
MgO	1,98	SrO	0,01
TiO_2	0,74	Cr_2O_3	0,02
Na_2O	0,24	Perda ao Fogo	4,39

Na Tabela 3 constam as bandas observadas no espectro de infravermelho obtido para a amostra de verdete de Cedro do Abaeté. Podem-se notar bandas características da glauconita, relativas ao estiramento da ligação OH, em 3614, 3557, 3533 e 3417 cm^{-1} (Ospitali, *etal.*, 2008). A estrutura do silicato é caracterizada pela existência de bandas ao redor de 1013 cm^{-1} que são atribuídas aos modos de vibração de estiramento das ligações Si-O-Si. Observam-se bandas dos modos de deformação referentes às ligações Si-O-Fe e Si-O em 518 cm^{-1} e 468 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 3: Atribuições tentativa para as bandas observadas no espectro de IV.

Banda Observada (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
3614, 3557, 3533 e 3417	ν (OH)
1013	ν (Si-O-Si)
518	δ (Si-O-Fe)
468	δ (Si-O)

ENSAIOS DE LIBERAÇÃO DE K_2O

Pelos resultados de caracterização apresentados na seção anterior sabe-se que o verdete de Cedro do Abaeté contém um teor em massa de K_2O de aproximadamente 7%. No entanto, apenas uma parte desse teor está disponível para as plantas. Dessa forma, com o objetivo de quantificar o teor de potássio disponível, ou seja, solúvel, ensaios de liberação de K_2O , em diferentes soluções ácidas, foram realizados.

As soluções ácidas escolhidas como extrator foram: ácido cítrico 0,1 mol/L, ácido oxálico 0,1 mol/L e solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H_2SO_4 0,0125 mol/L). Informações advindas da literatura reportam a ação destes ácidos na dinâmica de liberação de potássio de minerais, solos e suas frações granulométricas. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido cítrico e o oxálico, são utilizados como extratores padrão em estudos de cinética de liberação de potássio em solos, uma vez que, podem facilitar a intemperização de minerais pela formação de compostos nos quais o potássio encontra-se mais disponível (Castilhos e Meurer, 2001). Na Figura 4 constam os resultados obtidos para os ensaios de extração de potássio, nas diferentes soluções ácidas.

Analisando os resultados da Figura 4 pode-se notar que o uso da solução de ácido oxálico 0,1 mol/L proporcionou maior eficiência como extrator de K_2O para a amostra de verdete de Cedro do Abaeté. O teor de K_2O extraído da rocha foi de aproximadamente 750 mg/L, o que equivale a 11% do teor total de K_2O contido na rocha. As soluções de Mehlich-1 e de ácido cítrico 0,1 mol/L extraíram, respectivamente, 211 e 163 mg/L de K_2O , o que equivale a 3 e 2,3 % do teor total de K_2O contido na rocha.

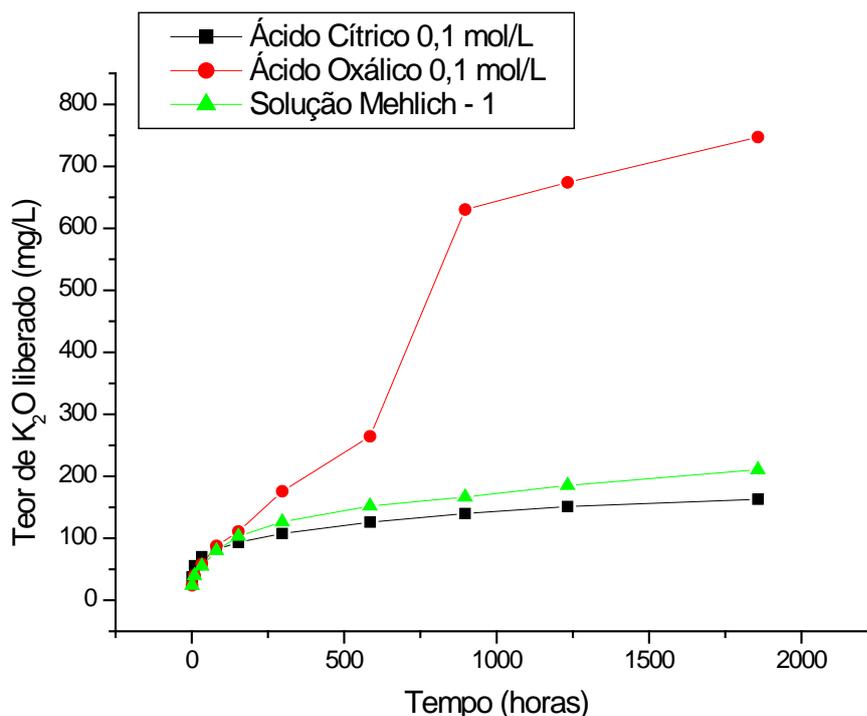


Figura 4 – Curvas de Liberação de K_2O em ácidos cítrico e oxálico 0,1 mol/L e solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H_2SO_4 0,0125 mol/L).

CONCLUSÕES

O verdete de Cedro do Abaeté *in natura* é uma rocha composta basicamente por quartzo e glauconita, com um teor de K_2O da ordem de 7% em massa. No entanto, os ensaios de liberação de K_2O em solução ácida mostraram que somente uma parcela deste nutriente encontra-se na forma solúvel. Quando uma solução de ácido oxálico 0,1 mol/L foi utilizada como extrator, aproximadamente 11% do K_2O total contido na rocha foi solubilizado. Dessa forma, pode-se concluir que o verdete de Cedro do Abaeté *in natura* possui um potencial promissor de aplicação como fertilizante alternativo de liberação lenta, em culturas que demandem potássio em longo prazo, como por exemplo, culturas perenes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro, ao Centro de Tecnologia Mineral/MCT pelo suporte laboratorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CASTILHOS, R.M.V. e MEURER, E.J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, v. 31, pp. 979-983, 2001.

2. FYFE, W.S., LEONARDOS, O.H. e THEODORO, S.H. Sustainable farming with native rocks: the transition without revolution. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.78, p. 715-720, 2006.
3. GAMERO, R.M.P., TORRADO, P.V., FERREIRA, T.O. Mineralogia e físico química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioaga. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, p. 233-243, 2004.
4. LAPIDO LOUREIRO, F.E., NASCIMENTO, M. Importância sócio-econômica-ambiental dos fertilizantes numa agricultura sustentável. *Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade*, p. 81-132, 2009.
5. OLIVEIRA, M.L.M. e AQUINO, J.A. Amostragem. *Tratamento de Minérios Práticas Laboratoriais*, p. 3-36, 2007.
6. OSPITALI, F., BERSANI, D., Di LEONARDO, G. e 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.
7. SAMPAIO, J.A., SILVA, F.A.N.G. Análise granulométrica por peneiramento. *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*, p. 55-74, 2007.
8. SILVA, A.A.S. Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso como Fertilizante Alternativo de Potássio. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de mestrado-Instituto de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
9. 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. *EPD Congress 2011*, v. 1, p. 38-45, 2012.
10. SRASRA, E., TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of acid activated glauconite. *Applied Clay Science*, v. 17, p. 71-84, 2000.
11. 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*, v.30, p. 345-356, 2011.
12. 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.
13. VAN STRAATEN, P. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.78, p. 731-747, 2006.