



## **ESTUDO DA SOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO EM SILTITOS VERDES POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA**

R. S. SCHIMICOSKI, C. N. ÁVILA-NETO\*

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

\*E-mail: avilaneto@ufu.br

**RESUMO** – *Um minério silicatado rico em potássio, proveniente da região de São Gotardo (MG), denominado Verdete, foi submetido a reações em condições hidrotermais na presença de ácido sulfúrico. O objetivo foi entender a cinética de lixiviação do potássio presente no Verdete através da reação com ácido sulfúrico e caracterizar os produtos formados em relação à estrutura, morfologia e composição. Após as reações, o produto foi analisado por fotometria de chama, obtendo-se a fração de potássio extraída da estrutura mineral, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Os resultados demonstraram que, após 5 min de reação, foi possível atingir um máximo de extração de potássio (10%), e que a fração solúvel é composta de sulfatos variados, como por exemplo,  $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$ .*

### **1. INTRODUÇÃO**

A aplicação de rochas silicatadas ricas em nutrientes é uma possibilidade para complementar as adubações convencionais na agricultura. Apesar disso, a baixa solubilidade de silicatos, na maioria dos casos, impossibilita que sejam tão eficientes como os fertilizantes convencionais solúveis. Dessa forma, investiga-se tratamentos que aumentem a solubilização e o valor dos produtos advindos destes minérios.

A maneira mais simples de aumentar a solubilidade de rochas potássicas é a inserção de uma fonte externa de energia, num processo capaz de romper ou alterar a estrutura cristalina dos minerais portadores de nutrientes e aumentar sua solubilidade (LEITE, 1985). Existem várias maneiras de obter essa fonte externa de energia podendo ser de natureza física, química e biológica.

Iniciando com os tratamentos físicos, a moagem e a calcinação são bons exemplos. A moagem objetiva diminuir o tamanho do mineral dessa forma ela aumenta a superfície específica do mineral, diminuindo o tempo para sua decomposição. Segundo Silva (2012), a rochagem (produto obtido a partir da moagem de rochas ricas em nutrientes) favorece a diminuição do consumo de fertilizantes tradicionais que demandam bastante energia para sua fabricação.

Outro tratamento físico bastante difundido é a calcinação, ela promove a quebra da estrutura físico-química do mineral dessa forma eleva a liberação do K contido no mineral. Exemplificando Moretti (2012), realizou um trabalho para analisar os efeitos da calcinação do



verdete para liberação de potássio para a cultura do milho. Concluindo que, a solubilidade do K alterou conforme a temperatura de calcinação.

Outro tratamento seria por método biológico, a interação da rocha com microrganismos ou subprodutos procedentes do metabolismo microbiano pode biossolubilizar a rocha e liberar elementos para o meio. Como exemplo temos o uso de bactérias e fungos, que são aptos para solubilizar o potássio por meio de sua decomposição (WEED et al., 1969).

Tratamentos químicos como a acidificação ou a alcalinização são caracterizados por quebrarem as ligações que dão estrutura ao mineral, objetivando solubilizar algum elemento da rocha. No caso das rochas, pode ser chamado de lixiviação ácida ou alcalina que é o processo de extração de elementos solúveis de um sólido por meio do contato com um solvente. Por exemplo, Dutra (1980) analisou qual seriam as consequências da acidificação em dois tipos de rocha, biotita e leucita, para isso ele utilizou duas soluções ácidas diferentes, sendo elas  $H_2SO_4$  e  $HCl$ , com o intuito de solubilizar K para o emprego na cultura do milho. O autor concluiu que depois de submeter a biotita a acidificação, as plantas que receberam esse produto, da acidificação, apresentaram um crescimento parecido com o das plantas que receberam  $KCl$ , fertilizante tradicional, como precursor de potássio.

Considerando os tratamentos existentes e os estudos já realizados até então, conclui-se que, geralmente, a eficácia agrônômica das rochas possui relação direta com vários fatores sendo eles: a sua origem e composição; das características do solo; do tratamento químico ou físico empregado e das culturas utilizadas; do tempo de exposição; e ainda, características do tratamento usado.

Para diminuir a dependência da importação de fertilizantes potássicos, é de suma importância a continuação de estudos que gerem novos produtos, advindos de rochas não tradicionais, para o fornecimento de K para o solo e também o melhor aproveitamento das jazidas de fertilizantes potássicos nacionais (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004; LOPES, 2005). O Verdete, um pelito (rocha sedimentar detrítica clástica) verde composto majoritariamente de micas, feldspato potássico e quartzo (Moreira, 2016), encontrado na região de São Gotardo (MG), é uma possibilidade. Embora possua baixa solubilidade em água, tal mineral é uma matéria-prima potencial para a produção de fertilizantes potássicos.

Este trabalho tem como objetivo realizar um tratamento químico do Verdete com ácido sulfúrico, caracterizar os produtos da reação e estudar os efeitos das variáveis do processo objetivando otimizar a reação, e, finalmente, entender o mecanismo específico de lixiviação de potássio.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

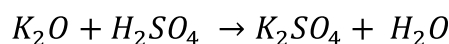
O desenvolvimento deste trabalho aconteceu no Laboratório de Engenharia Termoambiental da Universidade Federal de Uberlândia - UFU. Realizou-se uma série de reações, em um forno, com um conjunto de reatores composto por 5 reatores do tipo autoclave, com corpo de aço-inox e revestidos internamente com teflon, que pode ser visto na Figura 1. A alimentação foi constituída por “verdete” (em granulometria pré-estabelecida), ácido sulfúrico e água.

---



Figura 1 – (A) Reator tipo autoclave e (B) parte interna do reator.

Para o cálculo da alimentação utilizou-se como base a reação global do ácido sulfúrico com o óxido de potássio:



O reator foi alimentado de tal modo:

Tabela 1- Alimentação	
Massa "Verdete" "(g)	Solução ácida (mL)
11,15	23,6

Obedecendo as seguintes condições:

Tabela 2- Condições da reação.						
Temperatura (°C)	180					
Concentração sol. Ác. (mol/L)	1					
Tempos (min)	5	15	30	45	60	300

Após o fim da reação os produtos foram secos em estufa por um dia e então fez-se a caracterização do produto.

As análises realizadas estão citadas a seguir:

- Para determinar o teor de potássio solúvel das amostras, a fotometria de chama, equipamento Analyzer 910MS (anteriormente a análise a amostra foi extraída com



ácido cítrico 2% segundo a metodologia do MAPA-Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento);

- Usado para a caracterização mineralógica, a difração de raios X (DRX), equipamento Shimadzu XRD-6000;
- Usado para caracterizar as superfícies das amostras obtidas, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento Zeiss EVO, modelo MA10;
- Para obter a composição química aproximada de pontos selecionados, a espectroscopia em energia dispersiva (EDS), equipamento da Oxford Instruments.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se as reações em 6 tempos diferentes, como dito anteriormente, e os resultados da caracterização dos produtos das reações são apresentados a seguir.

Primeiramente o resultado a partir do fotômetro, que fornece o teor de potássio solúvel de cada uma das amostras. A partir desses dados fez-se o gráfico da média do ( $K_{\text{extraído}}/K_{\text{total}}$ ) *versus* o tempo com o seu desvio padrão. Tem-se a seguir a figura 3 que traz os dados citados anteriormente.

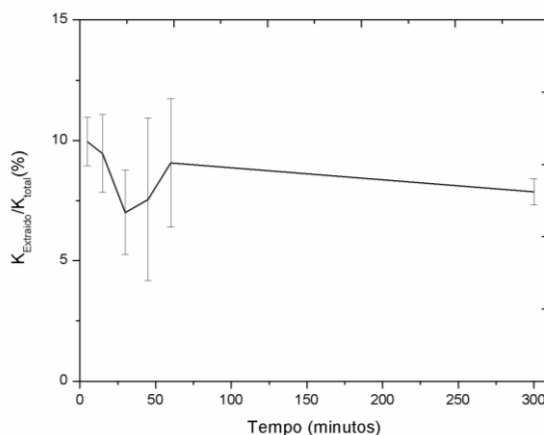


Figura 1- Gráfico da média dos resultados e seu desvio padrão.

Observando a Figura 3 percebe-se que foi extraído quase 10% do potássio total presente no verdete e que esse pico de extração ocorreu com um baixo tempo de reação, confirmando a constatação de Safatle (2018), prediz que em seu estudo que o máximo de extração de potássio na reação entre o verdete e o ácido sulfúrico ocorria antes da sua primeira hora. Nota-se também que existe um pico ente 5 e 15 minutos, seguido por uma queda na solubilização entre os tempos de 30 e 45 minutos e aparece novamente um novo pico em uma hora de reação.

Para caracterizar esses produtos obtidos nos diferentes tempos de reação foram feitos os difratogramas de raio X e para efeito de comparação da evolução da reação com o passar do tempo na



Figura 4 plotou-se as linhas de difração do verdete *in natura*, dos produtos dos tempos 15 e 60 minutos que obtiveram os picos de solubilização e do produto da reação de 30 minutos que obteve o mínimo de solubilização do potássio.

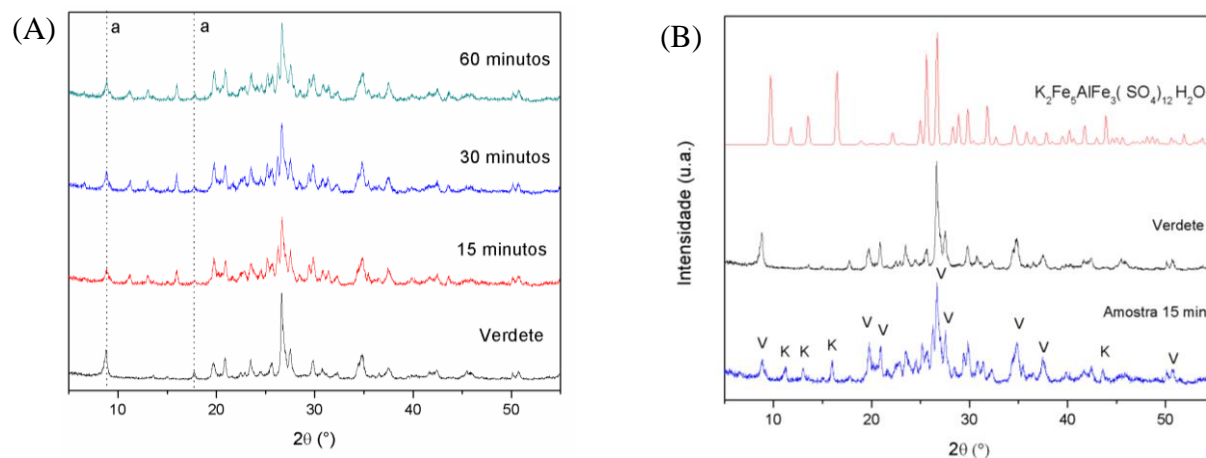


Figura 4 – (A) Gráfico comparativo do DRX com o passar do tempo de reação. (B) DRX da amostra da reação com duração de 15 minutos

Ao comparar as linhas de difração de cada produto, nota-se que mesmo a porcentagem de solubilização sendo diferente, essas linhas são bastante semelhantes indicando que os minerais relacionados aos planos cristalográficos foram consumidos ou formados desde os primeiros 15 minutos de reação. Os picos identificados por *a*, na Figura 4-a, são os únicos que obtiveram um comportamento ligeiramente diferente, onde em 15 minutos (amostra com maior solubilidade) esses picos mostraram uma menor intensidade.

Objetivando identificar os componentes dos produtos formados, fez-se a análise de compatibilidade das linhas de difração da amostra obtida com 15 minutos de reação com as linhas adquiridas na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Escolheu-se a amostra obtida da reação com duração de 15 minutos, já que foi o produto que mostrou melhores resultados em relação a solubilização do potássio e também devido as semelhanças dos difratogramas de raios X das amostras, ele pode representar o produto formado nos 3 tempos analisados. Os componentes identificados nessa amostra estão apresentados na Figura 4(B).

A partir das linhas dos difratogramas da Figura 4 (B), sugere-se a formação de um sulfato, o  $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$  (ICSD 9254). Aparecendo na Figura 5, nos picos de difração indicados pela letra *k* em  $2\theta$  aproximadamente iguais a  $11,3^\circ$ ;  $13^\circ$ ;  $15,9^\circ$  e  $43,6^\circ$ . Outras linhas de difração identificadas no produto obtido possivelmente são provenientes do verdete *in natura* não reagido, na Figura 4 (B) os picos estão identificados pela letra *v*, e são encontrados em  $2\theta$  aproximadamente iguais a  $8,9^\circ$ ;  $19,7^\circ$ ;  $20,9^\circ$ ;  $26,8^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $34,8^\circ$ ;  $37,5^\circ$  e  $50,6^\circ$ .



A composição elementar do produto obtido após 15 minutos de reação foi estimada aplicando-se análise EDS em quatro pontos escolhidos do MEV desse material. Os pontos escolhidos e os resultados obtidos estão na Figura 5 e na Tabela 3.

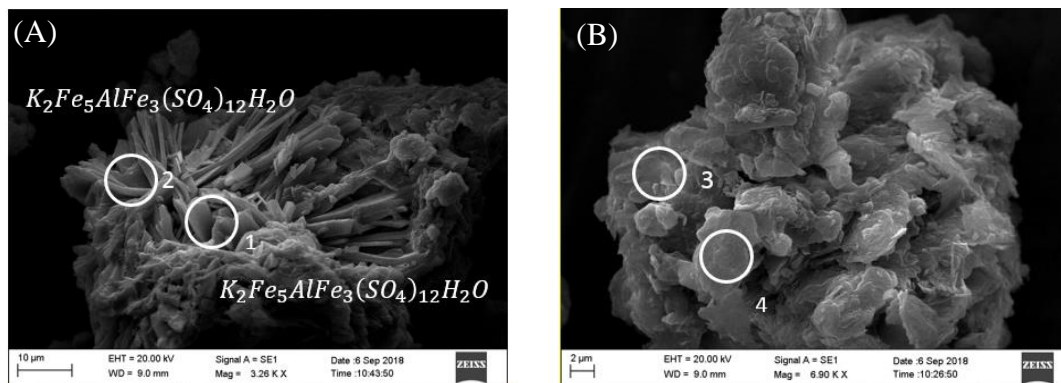


Figura 5 - (A e B) MEV e EDS do produto da reação de 15 minutos entre o verdete e o ácido sulfúrico (1 mol/L).

Tabela 3- Resultado do EDS da amostra da reação com duração de 15 minutos.

Ponto	Análise EDS (% em peso)								
	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au*
1	3.45	46.88	0.40	0.93	0.87	17.96	8.77	10.35	8.20
2	11.62	33.07	0.55	1.11	1.83	16.39	8.28	10.87	14.25
3		47.49	0.65	8.45	19.27	3.76	5.45	0.21	0.74
4	2.12	51.32	0.45	3.99	26.15		2.07	0.60	13.18

Os teores obtidos pela análise EDS, apresentados na Tabela 3, ratificam os resultados adquiridos por meio do DRX (Figura 4 (B)), uma vez que nos pontos 1 e 2 os elementos encontrados são os necessários para formação do sulfato  $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$ , e os pontos 3 e 4 tem-se possivelmente a presença do verdete *in natura* que não reagiu.

## 4. CONCLUSÕES

Culmina-se que o ácido sulfúrico é eficaz no aumento da solubilidade do potássio no siltito verde, alcançando em 5 minutos de reação quase 10% de solubilização do K total do minério. Corroborando com o estudo de Safatle (2018), que indicou que o máximo de solubilização dessa reação ocorria antes de uma hora.

Constatou-se também que existem picos de solubilização em 5, 15 e 60 minutos de reação e após as análises de DRX, MEV e EDS nos produtos, conclui-se que possivelmente há a formação do sulfato  $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$ , e também que ainda existe verdete *in natura* não reagido em todos os produtos dos diferentes tempos de reação, já que os resultados das análises convergem.



## 5. REFERÊNCIAS

LEITE, P. C. 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, 1985.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: In: NOVAIS, R. F.; et al. (Ed.). Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

McKinsey & Company. Resource Revolution: Meeting the world's energy, materials, food, and water needs. Nov, 2011;

MOREIRA, S. D; UHLEIN, A; FERNANDES, S. L. M; MIZUSAKI, M. A; GALÉRY, R; DELBEM, D. I. Estratigrafia, petrografia e mineralização de potássio em silitos verdes do grupo bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. Geociências, São Paulo v. 35 n. 2, p. 157-171, 2016.

NASCIMENTO, L. R; MIRANDA, A. L. Exploração de potássio no Brasil. Brasília: Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2015.

NASCIMENTO, M. LOUREIRO, F.E.L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p. (Série Estudos e Documentos, 61), 2004.

SAFATLE, F. A. Solubilização do potássio de silitos verdes da região de São Gotardo, Minas Gerais, através de lixiviação ácida e básica, sob pressão. Uberlândia, 2018. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia;

SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.B.; SAMPAIO, J.A.; GAMIDO, F.M.S. Verdete de cedro de Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. Revista Matéria, 17:1062-1073, 2012a.

WEED, S. B.; DAVEY, C. B.; COOK, M. G. Weathering of mica by fungi. Soil Science Society American Procedures, v. 33, p. 702-706, 1969.