

Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas - UFPE

**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE
VERMICULITA PARA O FORTALECIMENTO DO SOLO**

Por
Lidia Dely Alves de Sousa

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Recife, 2012

**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE
VERMICULITA PARA O FORTALECIMENTO DO SOLO**

**Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral-PPGEMinas, como
parte dos requisitos para obtenção do Título de**

**MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL
Área de concentração: Minerais Industriais**

**Por
Lidia Dely Alves de Sousa
Tecnóloga em Materiais**

Recife, 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

S729c Sousa, Lídia Dely Alves de.
Cinética de liberação do potássio em rejeito de mineração de vermiculita para o fortalecimento do solo / Lídia Dely Alves de Sousa. - Recife: O Autor, 2012.
v, 44 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof^o Dr^o. Áureo Octávio Del-Vecchio Machado.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2012.

Inclui Referências e Anexos.

1.Engenharia Mineral. 2.Cinética – Potássio. 3.Rejeito de Vermiculita. 4.Fortalecimento do Solo. I. Machado, Áureo Octávio Del-Vecchio (orientador). II. Título.

622.35 CDD (22. ed.) UFPE
BCTG/2012 - 167



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA

DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

LIDIA DELY ALVES DE SOUSA

“CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE
VERMICULITA PARA O FORTALECIMENTO DO SOLO”

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DE MINERAIS INDUSTRIAIS

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência
do Dr. Áureo Octávio Del-Vecchio Machado.

LIDIA DELY ALVES DE SOUSA, Aprovada.

Recife, 11 de Maio de 2012.

Dr. ÁUREO OCTÁVIO DEL-VECCHIO MACHADO

Orientador (UFPE)

Dr. LUIZ CARLOS BERTOLINO

Examinador Externo (UERJ)

Dr. CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES BALTAR

Examinador Interno (UFPE)

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Minerais e Rochas Industriais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Áureo Octávio Del Vecchio Machado
(DEMINAS - UFPE)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
(DEMINAS - UFPE)

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
(CETEM / UERJ)

Coordenador do PPGEMinas:

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Áureo Octávio Del Vecchio Machado, pela orientação, conselhos, paciência, que foram fatores que contribuíram para o meu crescimento profissional, os meus sinceros agradecimentos.

Ao professor José Yvan Pereira Leite, por seu constante incentivo em todos os momentos e orientação no ambiente do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo do IFRN.

Ao professor Carlos Adolpho Magalhães Baltar, pela amizade, carinho e aulas durante todo o período.

A secretária do PPGEMinas Voleide Barros, pela atenção e carinho.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao PPGEM pela infra-estrutura e qualidade de ensino oferecida.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) pela infra-estrutura e disponibilidade do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo (LPMR) para a realização dos experimentos.

Ao professor André Calado, por todo apoio e conselhos dado a extensão deste trabalho.

A Douglnilson e a bolsista Larissa do Laboratório de Análises de Águas do IFRN pela ajuda na realização nos ensaios de lixiviação.

Agradeço a Deus e aos meus pais, Francisco Alves e Maria das Graças pela oportunidade de poder estar escrevendo este trabalho, graças à educação, saúde e por todo tipo de apoio dado e ainda pela confiança em tudo que faço.

Agradeço as minhas irmãs, Aliviene, Denise e Monique e meus familiares por torcerem e vibrarem com minhas conquistas.

Ao meu marido, Allan Meira, por todo amor e carinho, apoio e paciência.

A minha amiga Viviane Pinheiro, por todo carinho, amizade, parcerias no mestrado e no ambiente do Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduo do IFRN.

Aos amigos João Paulo e Moacir Veras e Bruno Rodrigo pelo companheirismo e parcerias no mestrado e no ambiente do Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduo do IFRN.

A todos os amigos do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos (LPMR) pelos momentos de descontração e auxílio.

A Dr. Janaina Costa por todo carinho e apoio dado durante este período e que foi de fundamental importância para conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao projeto fortalecimento da estrutura de apoio a pesquisa para o APL Mineral do RN, financiado pelo CNPq, Finep e Fapern, pela concessão da bolsa DTI - III no período do mestrado.

A minha filha, Talita.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 POTÁSSIO	2
2.2 PRODUÇÃO E DEMANDA DE POTÁSSIO	3
2.3 FONTES ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO	5
2.3.1 Forma e disponibilidade de potássio no solo.....	6
2.4 MICAS.....	7
2.5 VERMICULITA	8
2.5.1 Lavra e Beneficiamento	10
2.5.2 Vermiculita aplicada na agricultura	11
2.6 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO	12
3. METODOLOGIA	14
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE VERMICULITA	16
3.1.1 Análise granulométrica	16
3.1.2 Análises químicas.....	16
3.1.3 pH do solo.....	17
3.1.4 Matéria Orgânica	17
3.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC).....	17
3.1.6 Análise mineralógica.....	18
3.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
3.2 TESTES DE LIXIVIAÇÃO	19
3.2.1 Cinética de Liberação de Potássio.....	22
3.2.2 Análise mineralógica após ensaio cinético	23
3.3 TESTE DE ROCHAGEM.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE VERMICULITA	25
4.1.1 Análise granulométrica	25
4.1.2 Análises químicas.....	25

4.1.3 Análise mineralógica.....	26
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4.2 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO	28
4.2.1 Análise Mineralógica	32
4.3 TESTE DE ROCHAGEM.....	36
5. CONCLUSÕES.....	38
6. SUGESTÕES	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
ANEXOS	43
ANEXO I – Quantidade de potássio removido em função do tempo com o extrator cítrico e oxálico.	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização das minas de potássio e fosfato no Brasil. Fonte: IBRAM, 2010.	3
Figura 2. Origem das importações Brasileira De Potássio. Fonte: IBRAM, 2010.	4
Figura 3. Forma e disponibilidade do potássio no solo (Nascimento et al., 2008).	6
Figura 4. Estrutura do mineral vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de H ₂ O (Ugarte <i>et al.</i> , 2005).	9
Figura 5. Pilhas de rejeito da mineração de Vermiculita, em Santa Luzia-PB.	11
Figura 6. Pilha do rejeito de vermiculita depositado próximo à empresa.	14
Figura 7. Pilha de homogeneização da amostra de rejeito de vermiculita.	15
Figura 8. Fluxograma com as etapas realizadas.	15
Figura 9. Espectrômetro de fluorescência de raios-x utilizado na análise química.	17
Figura 10. Difratorômetro de raios-X utilizado na análise mineralógica.	19
Figura 11. Preparação de ensaio para testes de liberação de potássio.	20
Figura 12. Incubadora Shaker utilizada nos ensaios de cinética de liberação.	21
Figura 13. Fotômetro de chama utilizado para determinações de potássio.	22
Figura 14. Plantação de mudas de bananeira com uso de formulações.	24
Figura 15. Análise granulométrica do rejeito de vermiculita.	25
Figura 16. Difratorograma de raios-X do rejeito de vermiculita. Fonte: Sousa, 2011.	27
Figura 17. Imagens da amostra de rejeito de vermiculita (SE).	28
Figura 18. Quantidade de potássio removido em função do tempo.	29
Figura 19. Quantidade de extração acumulada de potássio em função do tempo.	30
Figura 20. Resultados de cinética de liberação de potássio.	31
Figura 21. Difratorogramas de raios-X do rejeito de mineração de vermiculita antes (a) e depois do estudo de cinética com ácido cítrico (0,01 mol/L) (b).	33
Figura 22. Difratorogramas de raios-X do rejeito de mineração de vermiculita antes (a) e depois do estudo de cinética com ácido oxálico (0,01 mol/L) (b).	35
Figura 23. Resultados de crescimento de mudas de bananeiras.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rochas e Minerais fontes de macronutrientes de solo (Bezerra, 2010).	5
Tabela 2. Formulações dos materiais para teste de rochagem.	24
Tabela 3. Composição química da amostra estudada.	26
Tabela 4. Coeficientes da equação parabólica da difusão $(Kt/K_0) = a + b t^{1/2}$ para o rejeito de vermiculita.	32
Tabela 5. Resultados de análise foliar de macronutrientes.	37

RESUMO

A demanda de potássio para fins agrícolas é crescente no Brasil, sendo o país deficitário para suprir as demandas internas. Rochas ricas em potássio vêm sendo utilizadas como fertilizantes como alternativa tecnológica para a agricultura, a qual objetiva reverter o uso desmedido de produtos químicos e reduzir dependência do setor por esses produtos. Isto eleva a fertilidade do solo sem comprometer o equilíbrio do meio ambiente, trazendo uma alternativa para a valorização do rejeito. Assim, o trabalho teve como objetivo utilizar o rejeito da mineração de vermiculita da União Brasileira de Mineração - UBM, em Santa Luzia-PB, com a finalidade de verificar o seu potencial para a agricultura, caracterizado do ponto de vista físico-químico por meio de estudo da liberação do potássio. Ensaio de caracterização envolveram análise de tamanho por peneiramento, determinação da composição mineralógica por difratômetro de raios-X (DRX), determinação da composição química por fluorescência de raios-X (FRX). A lixívia resultante do ensaio de liberação foi submetida a espectrofotometria de chama para determinação dos teores de potássio em solução. Os estudos de cinética de liberação foram realizados com partículas menores que 2 mm, com adição de ácidos orgânicos: cítrico e oxálico; na concentração de 10^{-2} mol/L. Após o estudo cinéticos as amostras foram analisadas por DRX. O trabalho cinético foi realizado em incubadora shaker com 300 rpm de agitação e variação de tempo variando de 1 a 240 h para melhor compreender a disponibilidade de potássio no solo. A amostra apresentou um teor de 3,46% K_2O . Nos resultados de liberação de potássio, os valores encontrados foram semelhantes para ambos ácidos orgânicos, tendo o ácido oxálico apresentado uma extração ao final do tempo (1.321 h) de 208 mg/L de K, enquanto para o ácido cítrico a extração de potássio acumulada foi de 207 mg/L. Os estudos realizados com os ácidos cítrico e oxálico, mostraram que as velocidades de liberação foram praticamente equivalentes, com os coeficientes de velocidade (k) de $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ e $2,55 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$, respectivamente. Em termos estatísticos para os dois ácidos, a equação linearizada representa mais de 99,0 % a partir dos ensaios experimentais. A quantidade de potássio liberada pelo rejeito de mineração de vermiculita poderia viabilizar seu uso como fertilizante alternativo de liberação lenta.

Palavras-chave: Rejeito de vermiculita, cinética de liberação de potássio, fortalecimento do solo.

ABSTRACT

Potassium demand for agriculture purposes has increased at Brazil, which has great internal demands deficit. Potassium rich rocks have been used as fertilizers as technological alternatives for agriculture that await to reduce the amount of chemicals and the sector dependence for such products. This increase the soil fertility without compromise the environmental balance, bringing alternative to increase the value of such tailings. This work aims study the use of vermiculite tailings from União Brasileira de Mineração – UBM, at Santa Luzia – PB, in agriculture by physic-chemical characterization studies of potassium liberation. The samples characterization conver size determination by sieving, mineralogical composition by XRD, chemical composition by XRF. The lixivia liquor was analyzed by flame emission spectrophotometer do determine the amount of potassium in solution. Studies of liberation kinetic with particles smaller than 2 mm with addiction of organic acids (citric and oxalic) at 10^{-2} mol/L concentration; The samples was analyzed by XRD after kinetic assays. The work was conducted at shaker incubator with 300 rpm agitation and time variation between 1-240 h to better understand the potassium availability in the soil. XFR results show presence of K_2O at 3.46% at vermiculite tailings. The liberation results from potassium show that values to both organic acids was identical and the oxalic acid achieve the extraction at 1.321 h of 208 mg/L. The citric and oxalic acids raised the speed of liberation to almost the same level with speed coefficients (k) of $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ e $2,55 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ respectively. In statistics terms for both acids, the linear equation represents more than 99.0% from the experimental assays. The amount of liberated potassium from vermiculite tailings could be used as a long term alternative to fertilizers in agriculture cultures.

Key-Words: Vermiculite; tailing; kinetic; potassium liberation.

1. INTRODUÇÃO

O Potássio (K) é um dos macronutrientes mais utilizados pelas plantas, ficando atrás apenas do nitrogênio e fósforo. O K é matéria-prima indispensável ao desenvolvimento das plantas e sua forma solúvel é facilmente lixiviada pelo solo. É o elemento ativador de muitas enzimas, atua na fotossíntese e na síntese de proteínas (Moura Filho e Alencar, 2008).

O Brasil possui uma dependência externa de fontes de potássio usadas como fertilizantes, devido à sua pequena produção interna, com destaque para o cloreto de potássio, sendo o Complexo de Mina/Usina de Taquari/Vassouras/SE com reservas de silvinita (KCl + NaCl) a única fonte produtora de fertilizantes em todo o hemisfério sul. Mais de 95% da produção mundial de potássio é utilizada como fertilizante e os 5% restantes são consumidos pela indústria química; cerca de 91% do potássio usado no Brasil é importado (IBRAM, 2010).

No país são encontradas reservas de minerais primários com teores elevados de K, entretanto a maior parte possui o K na estrutura, de difícil solubilização ou pouco solúvel, o que dificulta a disponibilização desse elemento para as plantas, o que ocorre, por exemplo, com os silicatos (Martins *et al.*, 2008).

O uso de rochas ricas em potássio como fertilizantes vem sendo uma alternativa tecnológica na agricultura com o intuito de reverter o uso desmedido de produtos químicos e reduzir a dependência do setor por esses produtos. Dessa forma, minerais do grupo mica como a biotita, flogopita ou as vermiculitas provenientes da alteração dessas micas são também fontes de potássio e vêm sendo estudadas como alternativas para aplicação no solo (Nascimento e Loureiro, 2009; Silva *et al.*, 2010).

A vermiculita apresenta teores de potássio variável de 3,0 a 6,5%, é um mineral do tipo 2:1, formada por processo moderado de intemperismo, a partir de minerais primários aluminossilicatados (França *et al.*, 2010).

De acordo com Melo *et al.* (2005), o potássio é retido nos poros entre lâminas tetraédricas adjacentes de minerais de argilas do tipo 2:1, como vermiculita e minerais de argilas interestratificadas, como também pode ser encontrado nas bordas parcialmente intemperizadas de micas.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como oxálico, cítrico, láctico, dentre outros estão envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais por meio da formação de

complexos ácidos orgânico-metálicos, trocas de ligantes e reações de protonação. Nas plantas, os ácidos orgânicos são liberados pelas raízes; sua concentração depende de fatores genéticos e das condições de estresse a que são submetidas (Silva *et al.*, 2001).

Soluções diluídas desses ácidos têm sido utilizadas em estudo de cinética de liberação de potássio (Silva, 2009; Melo *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2008). Equações matemáticas mais comuns (primeira-ordem, Elovich, parabólica de difusão) são utilizadas para descrever a cinética de liberação de potássio do solo (Sparks, 1985).

Este trabalho tem como objetivo utilizar o rejeito da mineração de vermiculita de Santa Luzia-PB, tendo em vista verificar o potencial para aplicação na agricultura por meio de estudo de cinética de liberação do potássio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POTÁSSIO

O potássio é o sétimo elemento mais comum na crosta terrestre, está largamente distribuído, porém nunca aparece na sua forma elementar por possuir alta reatividade e afinidade com outros elementos. Além dos típicos minerais de minério formados por cloretos e sulfatos, o potássio está presente em numerosos outros: com teores acima de 10%, em uma centena de minerais e, em muitos mais com valores entre 2% e 10%, (Nascimento e Lapidou-Loureiro, 2004).

O potássio (K) é um dos macronutrientes mais utilizados pelas plantas, ficando atrás apenas do nitrogênio e fósforo. O K é matéria-prima indispensável ao desenvolvimento das plantas e sua forma solúvel é facilmente lixiviada pelo solo.

É o elemento ativador de muitas enzimas, atua na fotossíntese e na síntese de proteínas (Moura Filho e Alencar, 2008). É um nutriente importante para culturas como cana-de-açúcar, batatas, frutas e cereais. (Nascimento e Loureiro, 2009).

Os principais minerais de potássio mais explorados, são a silvita (KCl) e a carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Outros minerais menos explorados são a langbeinita ($\text{KMg}_2(\text{SO}_4)_3$), polihalita ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4\text{H}_2\text{O}$) e kainita ($4\text{KCl}_4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

O Brasil possui uma dependência externa de fontes de potássio usados como fertilizantes, com destaque para o cloreto de potássio, devido a sua pequena produção interna, sendo o Complexo de Mina/Usina de Taquari/Vassouras/SE, reservas de silvinita (KCl + NaCl), a única fonte produtora de fertilizantes em todo o hemisfério sul (Oliveira, 2007).

2.2 PRODUÇÃO E DEMANDA DE POTÁSSIO

O Brasil é o décimo maior produtor de Potássio, com produção aproximada de 417 mil toneladas (2010), que representa 1% da produção mundial estimada, de 33 milhões de toneladas.

O Canadá é líder em produção, com 9,5 milhões de toneladas. A produção de Potássio fertilizante no Brasil, iniciada em 1985, está restrita ao complexo mina/usina Taquari–Vassouras e esteve a cargo da Petrobrás Mineração S/A – Petromisa, até outubro de 1991.

A Petrobrás arrendou à Vale os direitos referentes à concessão de lavra, que inclui o complexo mina/usina de Taquari– Vassouras, por um prazo de 25 anos (IBRAM, 2011). A Figura 1 mostra localizações de minas de potássio e fosfato no Brasil.



Figura 1. Localização das minas de potássio e fosfato no Brasil. Fonte: IBRAM, 2010.

O setor agrícola é responsável pela maior demanda de fertilizante potássio (Cloreto de Potássio). O sulfato de potássio e o sulfato duplo de potássio e magnésio também são usados, em menor proporção, na agricultura em culturas específicas.

Em termos mundiais, mais de 95% da produção de Potássio são utilizados como fertilizante, sendo 90% dessa produção apresentados na forma de Cloreto de Potássio. O restante é consumido pela indústria química (Nascimento *et al.*, 2008).

O Brasil é o maior consumidor desse minério. A produção brasileira, embora tenha crescido nos últimos anos, está ainda muito abaixo da demanda interna. A produção supre, apenas, 9% dessa necessidade. O restante, 91%, é importado. A Figura 2 mostra o mapa com a origem das importações brasileira de Potássio.

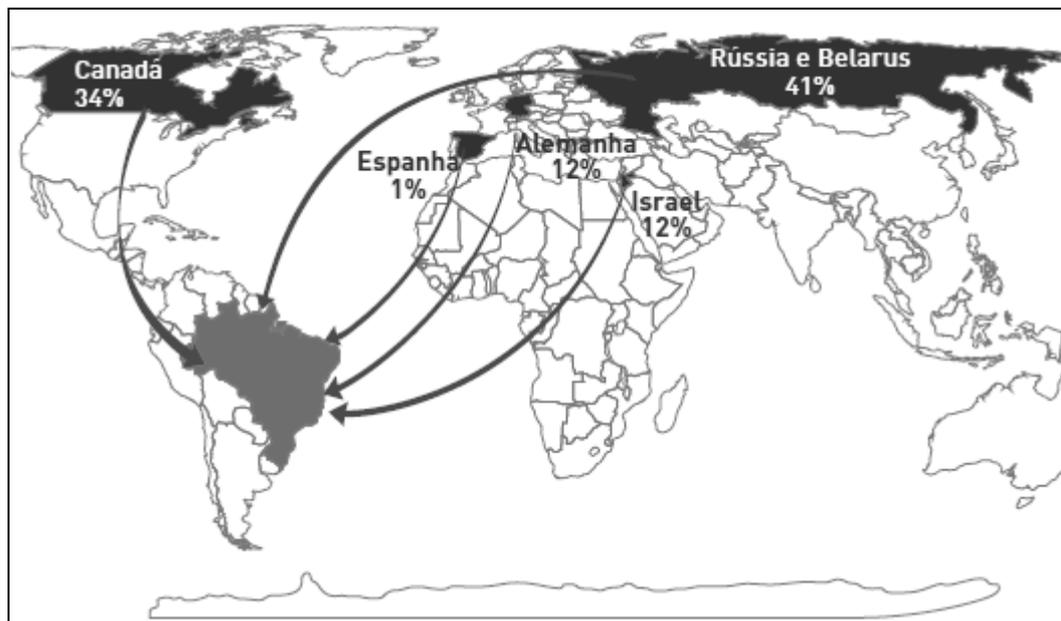


Figura 2. Origem das importações Brasileira De Potássio. Fonte: IBRAM, 2010.

Segundo Martins *et al.* (2008), existe a expectativa de que o novo empreendimento da Vale, também em Sergipe, possa resultar na produção de 800 mil toneladas de K_2O . E também o aproveitamento das reservas de Nova Olinda, no Estado do Amazonas.

Para reverter o quadro de dependência externa que o Brasil possui, é necessário buscar fontes alternativas de K.

2.3 FONTES ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO

Em decorrência das poucas jazidas mundiais de potássio, dos altos preços unitários e dos custos de transporte, tem ocorrido em diversas partes do país e do mundo, o aproveitamento de outros minerais e rochas, inclusive rejeitos industriais ou de mineração. (Bezerra, 2010). Os minerais e rochas são usados com as funções de fertilizantes ou condicionadores de solos, em seu estado natural ou modificados por processos físicos, químicos ou biológicos.

Rochas e minerais portadores de K que ocorrem no território nacional são estudadas como opção para o fornecimento do nutriente às plantas ou em rotas alternativas de obtenção de fertilizantes (Tabela 1). Pesquisas sobre o uso de fontes alternativas de K foram enfatizadas entre os anos de 1970 a 1980 (Coelho, 2005).

Instituições de ensino e pesquisas (UNB, EMBRAPA, UFBA, CETEM, CPRM) criaram a Rede de Pó de Rocha na agricultura, verificar o uso e aplicação de potássio a partir de rochas brasileiras (Pinheiro, 2009).

Tabela 1. Rochas e Minerais fontes de macronutrientes de solo (Bezerra, 2010).

Rocha ou Mineral	Nutrientes
Rochas ultrabásicas	Mg, Ca
Basalto / Gabro	Mg, Ca
Carbonatito	Ca, Mg, P, K
Serpentinito	Si, Ca, Mg, Fe, Na, K
Rochas alcalinas	K
Rochas graníticas ricas em feldspato K	K
Gipsita / Fosfogesso	S, Ca
Calcário / Dolomito	Ca, Mg
Biotita xisto	K, Na, Fe, Ca, Mg

De acordo com Martins *et al.* (2008), os principais fatores associados às rochas usadas como fontes alternativas de potássio constituem os desafios da pesquisa, são:

- A complexa composição das rochas;
- A localização dos depósitos dessas rochas em relação ao local de aplicação;
- Os métodos de lavra e os processos de moagem, que devem ser de baixo custo;
- O comportamento dessas rochas na interação com o meio onde são aplicadas (solo, plantas, organismos, ambiente, dentre outros).

2.3.1 Forma e disponibilidade de potássio no solo.

As formas de como o potássio está disponível para as plantas podem ser classificadas em: estrutural, não-trocável, trocável, e em solução. Quando somadas estas formas fornecem o K total (Pinheiro, 2009). A Figura 3 mostra as formas de potássio disponíveis no solo para as plantas.

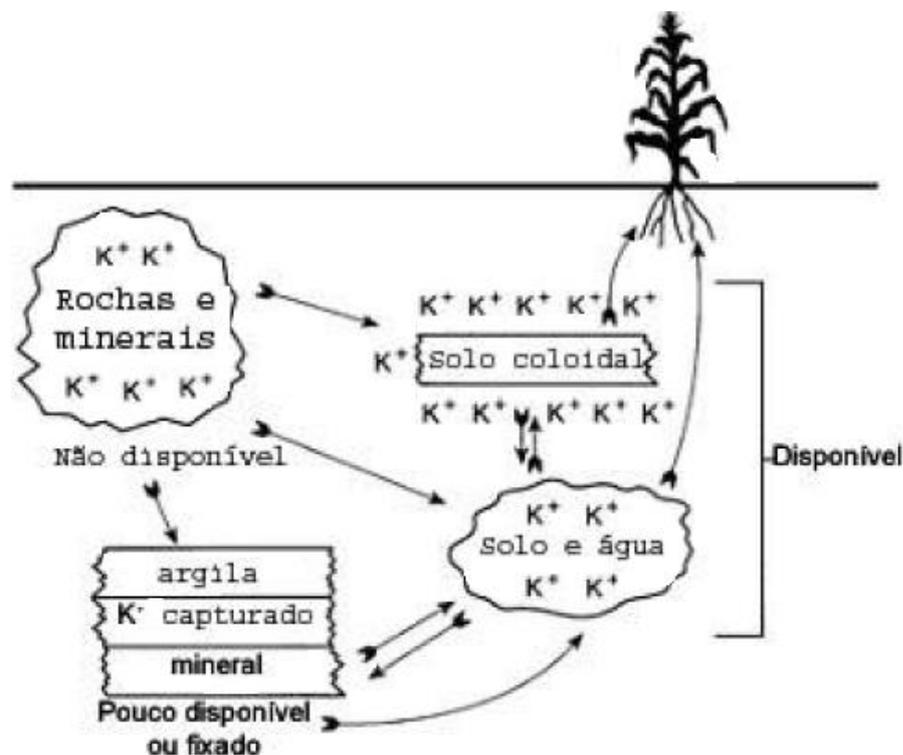


Figura 3. Forma e disponibilidade do potássio no solo (Nascimento et al., 2008).

As plantas absorvem K da solução, tamponado pelas formas trocáveis, que são obtidas pelas formas de K-não trocáveis, consideradas reservas utilizadas em longo prazo para as

plantas. O K-não trocável, representante da reserva em longo prazo, é lentamente liberado para o solo, então pode ser absorvido pelas plantas, retido pela CTC, fixado ou lixiviado (Andrade, 2007).

O K-não trocável é retido nos poros ditrigonais entre lâminas tetraédricas adjacentes de minerais de argilas do tipo 2:1 com alta densidade de carga negativa, como: vermiculita e minerais de argilas interestratificadas, como também pode ser encontrado nas bordas parcialmente intemperizadas de micas na zona de cunha (Melo *et al*, 2005).

2.4 MICAS

Mica, do latim *micare* (brilho), é um termo genérico aplicado ao grupo dos minerais constituído por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, por vezes, lítio, cristalizado no sistema monoclinico, com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Possui clivagem fácil, flexibilidade; baixa condutividade térmica e elétrica. Devido a suas características são usadas em múltiplas aplicações industriais (Baltar *et al*. 2008).

Os minerais de mica mais conhecidos são: moscovita, biotita, vermiculita, lepidolita, glauconita, paragonita, flogopita, dentre outros.

O maior teor de K é encontrado nos minerais primários, principalmente nas micas e feldspatos. Os feldspatos potássicos e as micas são, normalmente, os principais minerais potencialmente fornecedores de K, sendo abundantes numa grande variedade de rochas.

Na estrutura da mica, uma em cada quatro átomos de silício é substituído por alumínio criando um excesso de carga negativa por substituição isomórfica; e para promover a eletroneutralidade, requer a adição de um monocatión tal como o K^+ , podendo formar: a biotita estando o Mg^{2+} ou Fe^{2+} ligados aos hidróxidos, mantendo as camadas unidas; a flogopita; ou a muscovita, tem estrutura similar as outras micas, no entanto contém Al^{3+} , ao invés de Mg^{+2} ou Fe^{+2} (Andrade, 2007).

A biotita e a flogopita se decompõem com mais facilidade que a muscovita, devido à existência do Fe^{2+} , em sua estrutura que se oxida facilmente, ou o Mg^{2+} que tende a interagir com hidroxilas. A muscovita é muito resistente ao intemperismo, mas também se decompõe; as micas apresentam como produto do intemperismo: argilominerais, hidróxido de ferro ou

alumínio, compostos de silício e $K^+(aq)$. Essas micas são importantes fornecedoras de K ao solo e estão associadas às argilas. A muscovita é mais comum que a biotita e a flogopita devido a sua maior resistência ao intemperismo (Oliveira, 2002).

A clorita e a vermiculita são formadas por processo moderado de intemperismo, a partir de minerais primários alumínio-silicatados. Em cada caso a formação de argilas silicatadas é acompanhada pela remoção de elementos solúveis, como K, Na, Ca e Mg. Além disso, a cristalização possibilita a formação de mais de um tipo de argila, a partir de um determinado mineral originário dependendo das condições de intemperismo e dos íons presentes na respectiva solução (Sengik, 2005).

2.5 VERMICULITA

A vermiculita está no grupo dos filossilicatos 2:1 (duas camadas tetraédricas e uma octaédrica), onde cada partícula monocristalina tem formação pela superposição de camadas de estrutura e espessura bem definidas, separadas por intervalos denominados espaços interfoliares (Soeiro, 2009).

O espaço interfoliar é ocupado por cátions hidratados que neutralizam as cargas elétricas geradas pelas substituições isomórficas ocorridas na estrutura do mineral. Os cátions interfoliares mais comuns encontrados em vermiculitas naturais são magnésio e cálcio, e podem ser trocados por potássio, sódio, rubídio, célio, lítio e amônio (Chui, 2005). A Figura 4 mostra a estrutura da vermiculita.

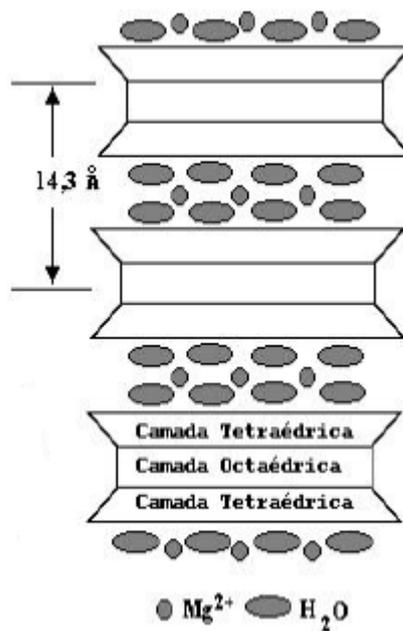


Figura 4. Estrutura do mineral vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de H₂O (Ugarte *et al.*, 2005).

A vermiculita possui porosidade elevada e baixa densidade e na sua estrutura cristalina, possui uma molécula d'água que é retirada com aquecimento (800 - 1.100°C) o que resulta numa esfoliação de suas palhetas. Esse processo é denominado de expansão ou esfoliação e pode provocar um aumento de seu volume de até 30 vezes. O produto expandido tem baixa densidade e baixa condutividade térmica, elétrica e acústica (Ugarte *et al.*, 2005). Essas características fazem com que a vermiculita possua uma variedade de aplicações industriais, como:

- i) na construção civil, como agregados leves para concreto e argamassas, isolante térmico e acústico, etc;
- ii) na agricultura, como condicionador de solos, como veículo para macro e micronutrientes, retenção de água, aeração e CTC;
- iii) na indústria, como isolante térmico para alta e baixa temperaturas, no esfriamento lento de moldes de fundição, como cobertura de tanques de galvanoplastia, na fabricação de lonas de freio, etc.

Normalmente os principais minerais e rochas associados à vermiculita são: biotita, flogopita, clorita, piroxênio, apatita, anfibólio, sienito, serpentinito, diopsídio, talco e argilas (Nascimento, 2008).

2.5.1 Lavra e Beneficiamento

Os depósitos e jazidas de vermiculita brasileiros encontram-se nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Localizados nas cidades de Paulistana e Queimadas (PI), Parnamirim (PE), Santa Luzia (PB), Brumado (BA).

As vermiculitas de Santa Luzia (PB) se compõem de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas como: talco, hidrobiotita, biotita e flogopita. A lavra do minério de vermiculita é feita a céu aberto com desmonte mecânico usando trator de esteira para escarificação do minério, que é levado por caminhões basculantes até a usina de concentração.

De acordo com Luz (2002), o processo de beneficiamento de vermiculita da União Brasileira de Mineração, na Paraíba, em Serrote Branco, é a seco. Inicialmente, o minério lavrado é transportado para um pátio, onde é depositado em uma camada fina e exposto ao sol para secagem. Após essa secagem o minério é levado para usina de beneficiamento.

A correia transporta o minério para uma peneira de dois deques, com aberturas de tela de 6,35 e 0,5 mm. O minério retido segue para o moinho de martelos, que alimentam as peneiras vibratórias com telas de 0,5 mm. A fração fina (pó) abaixo de 0,5 mm é descartada (Luz *et al.*, 2002). A Figura 5 mostra pilhas de rejeito da mineração de vermiculita depositado próximo à empresa.



Figura 5. Pilhas de rejeito da mineração de Vermiculita, em Santa Luzia-PB.

O minério retido na tela de 0,5 mm é transportado para alimentar duas peneiras vibratórias horizontais e assim dividido em diferentes granulometrias armazenados em silos intermediários. Esse minério é levado através de correias para os classificadores pneumáticos e dividido em diferentes granulometrias para comercialização.

2.5.2 Vermiculita aplicada na agricultura

Por apresentar elevada CTC (Capacidade de Troca Catiônica), a vermiculita na forma expandida auxilia na correção do pH e no condicionamento de solos ácidos e argilosos. A vermiculita expandida acelera a germinação, tornando os solos mais soltos, porosos e arejados, de forma a proporcionar um melhor desenvolvimento nas raízes das plantas (Ugarte *et al.* 2008).

Por ser um excelente retentor de umidade, age sobre a água do solo, melhorando a disponibilidade da mesma em caso de uma pequena estiagem.

2.6 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO

Para compreender melhor a dinâmica e taxas de liberação do potássio, estudos sobre cinética e sua relação com a disponibilidade e absorção estão sendo realizados com a finalidade de fornecer subsídios para melhor adequação das recomendações de adubação. Nesses estudos, soluções salinas diluídas, ácidos orgânicos de baixo peso molecular (cítrico e oxálico) e resinas trocadoras de cátions foram usadas para a determinação do K (Castilhos *et al.*, 2001).

Castilhos *et al.* (2001) com o intuito de quantificar e descrever a cinética de liberação de potássio, com o uso do ácido oxálico, em frações granulométricas de um planossolo pela equação parabólica de difusão. Os estudos mostraram que o ácido induziu a liberação de potássio, o que representou somente 2,1% do K total. A descrição de liberação pela equação parabólica de difusão mostrou que o processo ocorreu em duas e três fases em diferentes frações, com taxas variando entre $0,65 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ a $3,55 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Em estudo de liberação com flogopitito da Bahia (teor de 8,25 de K_2O) com o uso de HNO_3 0,01 mol/L, $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$ 0,01 mol/L e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,01 mol/L, e o tempo de contato de 168 horas, a amostra de flogopitito obteve um teor máximo de aproximadamente 50 mg/L de K^+ extraído quando uma solução de $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$ 0,01 mol/L foi utilizada (Silva *et al.*, 2010).

França *et al.* (2010), em estudos preliminares verificou a possibilidade de aplicação de resíduos de vermiculita (-5,0 mm) na agricultura, com teor de 4,6% de K_2O . Foram utilizados HNO_3 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (solução Mehlich-1), $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em diferentes concentrações para ensaios cinéticos num período de 24 h. Resultados mostraram que a quantidade liberada de potássio (faixa de 1,0 a 3,0%) possibilita o uso desse resíduo como fertilizante alternativo de liberação lenta.

Nobre *et al.* (2011), analisou o potencial do rejeito da cerâmica estrutural (teor de 4% de K_2O) como fonte de potássio, com o uso dos ácidos orgânicos: cítrico e oxálicos, com até 48h, sob agitação de 300 rpm. Os autores obtiveram extrações de 8,16% de potássio para o ácido oxálico com o tempo de contato de 48h e 7,64% com o uso de ácido cítrico. A liberação promoveu a solubilização das espécies que contém o mineral K, permitindo que os íons mais internos fossem alcançados. Os resultados mostraram que o material estudado é uma fonte potencial para extração de potássio para uso na agricultura.

Em estudos de cinética de liberação de formas não-trocáveis e estruturais de K e Mg de fração argila de solos de diferentes materiais de origem no Triângulo Mineiro, Melo *et al.*, 2005, com o uso de ácido cítrico (0,1 mol/L), verificou a evolução da mineralogia com o tempo de extração. O tempo total acumulado de extração foi de 1.382 h. A liberação dos nutrientes foi definida pelo estado de intemperismo e material de origem dos solos.

Ainda de acordo Melo *et al.* (2005), o uso da equação parabólica de difusão para descrever as taxas de liberação de Mg e K, mostrou que o processo ocorreu em velocidades diferenciadas e em duas fases. A equação parabólica de difusão tem sido a mais usada para determinar a taxa de liberação de K em solos.

Sousa Junior *et al.* (2011) avaliaram alterações promovidas pela incorporação de vermiculita ao solo em diferentes granulometrias e proporções, após 60 dias de incubação. Foram observadas concentrações de cálcio + magnésio no solo com um valor mais elevado do que encontrado antes da aplicação da vermiculita no solo. Nas condições em que o ensaio foi conduzido, a vermiculita pode ser usada como condicionador de solo, atuando como fornecedor de cálcio, magnésio e potássio.

Silva *et al.* (2008) investigaram a cinética de liberação do potássio nas frações de dois solos do Estado de Minas Gerais (Latossolo e Nitossolo). Foram realizadas oito extrações sucessivas (0 a 665h) com citrato e oxalato (1 mmol.L^{-1}) e foram comparadas quatro equações para descrever a cinética. Os resultados de K foram somados e plotados em função do tempo.

Foram comparadas as equações de ordem zero, primeira ordem, Elovich e parabólica de difusão, a fim de verificar qual delas melhor descreveria a cinética. Dentre as equações utilizadas a de primeira ordem descreveu melhor os resultados do Latossolo e a equação de Elovich para aos resultados do Nitossolo.

3. METODOLOGIA

Para compor a amostra global de rejeito de vermiculita, foi coletada de diversos pontos das pilhas aproximadamente 250 kg, fornecida pela empresa de mineração União Brasileira de Mineração (UBM) localizada no município de Santa Luzia no Estado da Paraíba.

A lavra do material é feita a céu aberto com desmonte mecânico, durante o beneficiamento a fração fina menor que 0,5mm é descartada do circuito, por meio de correias transportadoras. O rejeito é depositado próximo à empresa, como mostra a Figura 6.



Figura 6. Pilha do rejeito de vermiculita depositado próximo à empresa.

Inicialmente a amostra estava acondicionada em 5 sacos de 50kg. A amostra foi homogeneizada para se obter uma distribuição mais uniforme dos constituintes pelo método da pilha longitudinal. A Figura 7 mostra a pilha longitudinal feita no Laboratório de Tratamento de Minérios do IFRN.



Figura 7. Pilha de homogeneização da amostra de rejeito de vermiculita.

Após etapa de homogeneização, foram retiradas amostras representativas de 1 kg para realização dos ensaios de caracterização do rejeito e os testes de liberação de potássio. O fluxograma apresentado na Figura 8 mostra as etapas desenvolvidas no estudo.

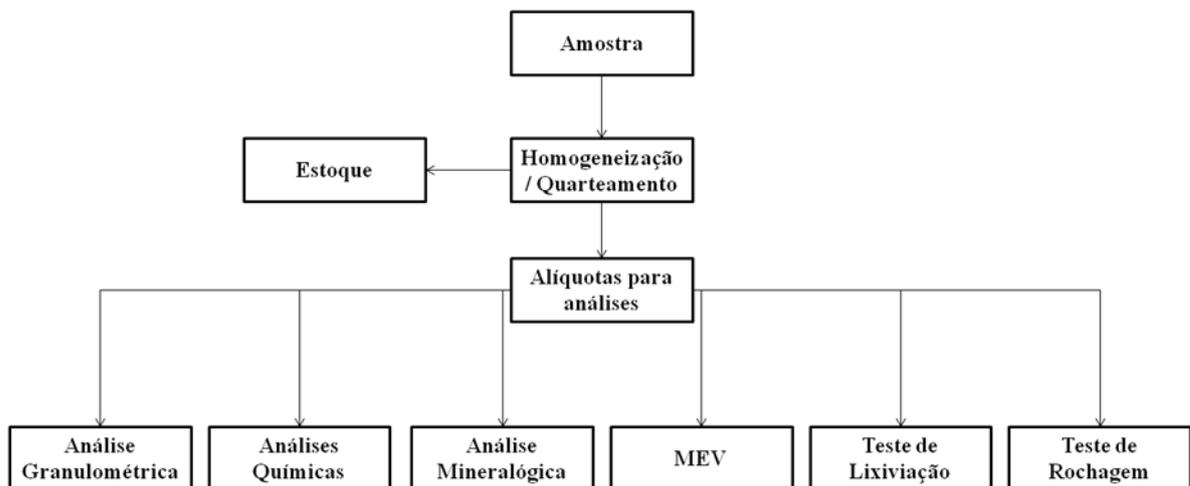


Figura 8. Fluxograma com as etapas realizadas.

Os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos (LPMR) no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN).

Os testes de lixiviação foram realizados com a finalidade de avaliar a liberação de potássio pelo rejeito de vermiculita para aplicação no fortalecimento do solo realizando estudo cinético.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE VERMICULITA

3.1.1 Análise granulométrica

Depois de separadas alíquotas do rejeito de vermiculita foi realizado o peneiramento via úmido, a mostra foi passada em um conjunto de peneiras com abertura de 2 mm até 37 micrômetros. Depois foram removidas todas as frações retidas nas peneiras e, em um recipiente apropriado, secados em estufa na temperatura de 110°C, por 24 horas. Em seguida foi realizada pesagem de cada fração para o cálculo da distribuição granulométrica.

3.1.2 Análises químicas

Foi usada a técnica de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX) para análise química das amostras. As análises foram realizadas no laboratório de processamento mineral de resíduos (LPMR), IFRN, usando o equipamento EDX 720, da marca Shimadzu, apresentado na Figura 9.

As amostras foram moídas até a granulometria inferior a 200 malhas. Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes.



Figura 9. Espectrômetro de fluorescência de raios-x utilizado na análise química.

3.1.3 pH do solo

O pH do rejeito de vermiculita foi determinado em suspensão sólido:líquido (água), 1:2,5. A amostra foi agitada e após repouso de uma hora, os eletrodos foram mergulhados na suspensão homogeneizada para proceder a leitura do pH, foi usado um medidor da marca Digimed, modelo DM-22.

3.1.4 Matéria Orgânica

A matéria orgânica foi determinada pelo método de colorimetria. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Solos da Empresa de Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN).

3.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions (CTC) foi obtida pelo método de acetato de amônio em pH 7, seguindo metodologia EMBRAPA (1997) realizados no Laboratório de Solos da Empresa de Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN). Para extração da acidez trocável foi utilizado pelo método de KCl.

A CTC do solo é definida com a soma das bases e acidez trocável, pela equação (1) abaixo:

$$\text{CTC (cmol}_c\text{/kg)} = (\text{S} + \text{acidez}) \quad (1)$$

Onde, S corresponde a $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ e acidez a $\text{H}^+ + \text{Al}^{+++}$.

3.1.6 Análise mineralógica

Para análise mineralógica foi utilizada a técnica difração de raios-X (DRX), com moagem dos materiais abaixo de 200 malhas. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos (LPMR) do IFRN, utilizando o equipamento XRD – 7000 da marca SHIMADZU com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com varredura variando de 2° a 80° para 2θ , com velocidade de $2^\circ/\text{min}$, como é mostrado na Figura 10.



Figura 10. Difratorômetro de raios-X utilizado na análise mineralógica

3.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi usado o equipamento microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550 da marca SHIMADZU para determinação da morfologia do rejeito de vermiculita. A análise foi realizada no Laboratório do CTGÁS (LABEMAT).

3.2 TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Os métodos usados para cinética de liberação de potássio foram os mesmos adotados nos trabalhos de Castilhos e Meuer (2001), Melo *et al.* (2005) e Silva *et al.* (2008). Desta forma, o rejeito utilizado foi passado na peneira de 9 malhas (2mm) para deixar a amostra homogênea, para a evitar passagem de partículas grossas e, assim, cinco gramas da amostra de rejeito de vermiculita foram colocadas em um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora com relação amostra:solução de 1:10.

No estudo foram usados os ácidos orgânicos, cítrico e oxálico, individualmente, com concentração molar de 0,01 mol/L. A Figura 11 mostra adição da solução para teste de extração de potássio.



Figura 11. Preparação de ensaio para testes de liberação de potássio.

O equipamento utilizado no trabalho para o estudo de cinética de liberação do potássio foi a incubadora Shaker de marca Marconi modelo MA 420, como mostra a Figura 12.



Figura 12. Incubadora Shaker utilizada nos ensaios de cinética de liberação.

O tempo de contato de cada extração variou de 1 até 240 h (1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240h), de modo que o tempo cumulativo para o estudo de liberação de potássio foi de 1.321 h. A agitação da amostra se manteve em 300 rpm.

Os experimentos foram realizados em triplicata, na temperatura ambiente e, a cada extração, o sobrenadante foi filtrado e reservado para determinação do potássio por fotometria de chama, no equipamento da marca Digimed de modelo DM-62 (Figura 13).



Figura 13. Fotômetro de chama utilizado para determinações de potássio.

Novas soluções dos ácidos orgânicos foram adicionadas às amostras remanescentes no erlenmeyer, repetindo os procedimentos até o final de 11 extrações. Os resultados do ensaio de liberação de potássio foi expresso em mg/L.

3.2.1 Cinética de Liberação de Potássio

Os resultados dos teores de potássio foram descritos pela equação (3), equação parabólica de difusão, para determinação da cinética de liberação. Para cada equação, foi determinado o coeficiente de correlação (r) e o erro padrão estimado (EPE) foi calculado pela equação (4) (Martin e Spark, 1983).

$$(K_t/K_o) = a + b t^{1/2} \quad (3)$$

Onde:

K_t é a quantidade acumulada de K liberada até o tempo t ;

K_o os teores acumulados de K até 1.321h;

t o tempo;

a o intercepto no eixo das ordenadas;

b o coeficiente de velocidade da liberação do potássio.

$$EPE = [\sum(K_t - K_t^*)^2 / (n-2)]^{1/2} \quad (4)$$

K_t e K_t^* são as quantidades de potássio liberadas, medidas no ensaio e estimadas pela equação, respectivamente, no tempo t ; e n o número de observações.

3.2.2 Análise mineralógica após ensaio cinético

Ao final do tempo de contato as amostras de rejeito de vermiculita residual nos erlenmeyeres foram retiradas, lavadas com água destilada e secas em estufa a 110°C por 24 horas. Após secagem foi feita a moagem do material abaixo de 200 malhas para análise mineralógica.

3.3 TESTE DE ROCHAGEM

Os testes de rochagem foram realizados no Laboratório de Biotecnologia (LB) da EMPARN - RN em casa de vegetação com irrigação controlada.

As mudas utilizadas foram de bananeiras micro-propagadas da variedade Pacovan Ken. As mudas de bananeira Pacovan Ken passaram sete meses em Laboratório, sendo subcultivadas de 20 em 20 dias até a fase de enraizamento, os vidros contendo as mudas visivelmente enraizadas foram abertos e as mudas lavadas em água corrente.

O rejeito utilizado foi passado na peneira de 9 malhas (2mm) para deixar a amostra homogênea. Os testes foram feitos em quatro bandejas contendo 30 tubetes cada. O teste teve duração de 50 dias. A Figura 14 mostra etapas do ensaio do rochagem.



Figura 14. Plantação de mudas de bananeira com uso de formulações.

Para determinação da quantidade de potássio absorvida pelas plantas, foram realizadas análises foliar de matéria seca de mudas de bananeiras no laboratório de análise de solo, água e planta na EMPARN-RN.

As formulações do solo em cada bandeja foram classificadas como F1, F2, F3 e F4. O rejeito de vermiculita foi adicionado a duas bandejas. A formulação 2 é a utilizada pelo LB. A Tabela 2 mostra as formulações dos testes de rochagem em mudas de bananeira.

Tabela 2. Formulações dos materiais para teste de rochagem.

Amostra	Formulações			
	F1	F2	F3	F4
Rejeito de Vermiculita			X	X
Solo	X	X	X	X
Húmus		X	X	
Vermiculita expandida		X		

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE VERMICULITA

4.1.1 Análise granulométrica

A Figura 15 apresenta a distribuição granulométrica do rejeito de vermiculita.

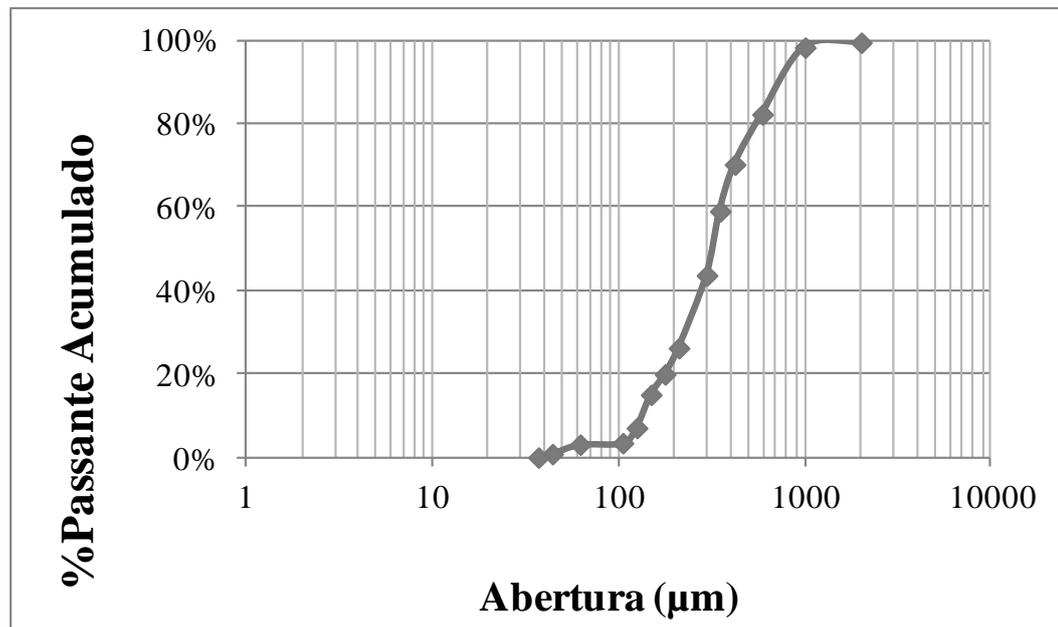


Figura 15. Análise granulométrica do rejeito de vermiculita.

O resultado mostra que 98% das partículas estão abaixo de 1 mm, obtendo-se, assim, uma amostra fina e mais homogênea para os ensaios cinéticos de lixiviação de potássio. Os 2% restantes estão retidos na peneira de 9 malhas.

4.1.2 Análises químicas

Na Tabela 3 são apresentadas as características e a análise química do resíduo de vermiculita.

Tabela 3. Composição química da amostra estudada.

Óxidos	SiO₂	MgO	Fe₂O₃	Al₂O₃	CaO	K₂O
(%)	45,34	16,14	12,7	10,12	9,35	3,46
Óxidos	P₂O₅	TiO₂	BaO	Cr₂O₃	Outros	-
(%)	0,91	0,67	0,66	0,24	0,37	-

A amostra apresentou um teor de 3,46% de K₂O, que corresponde a 2,9% de K. Sua disponibilidade depende da capacidade de troca iônica e de condições químicas para a liberação.

A amostra apresentou elevados teores de macronutrientes, magnésio e cálcio, importantes para o crescimento e produção de culturas.

O alumínio presente na amostra pode inibir a absorção de íons pelas plantas, mas os ácidos orgânicos que são produzidos constantemente pelas raízes das plantas podem ser muito eficientes para complexar o alumínio, sendo este um mecanismo para controlar a sua toxidez (Schlindwein *et al.*, 2003).

A amostra apresentou um pH de 8,43, caracterizado pela presença de cálcio e magnésio. O rejeito estudo apresenta matéria orgânica de 1,84 g.kg⁻¹. A CTC encontrada para o rejeito de vermiculita foi de 29,81 cmolc.dm⁻³. Quando o resultado é superior a 27 cmolc.dm⁻³ é considerada de alta atividade (Benassi, 2008), com maior capacidade de retenção de nutrientes e de umidade.

4.1.3 Análise mineralógica

A Figura 16 mostra o defratograma da amostra de rejeito de mineração de vermiculita.

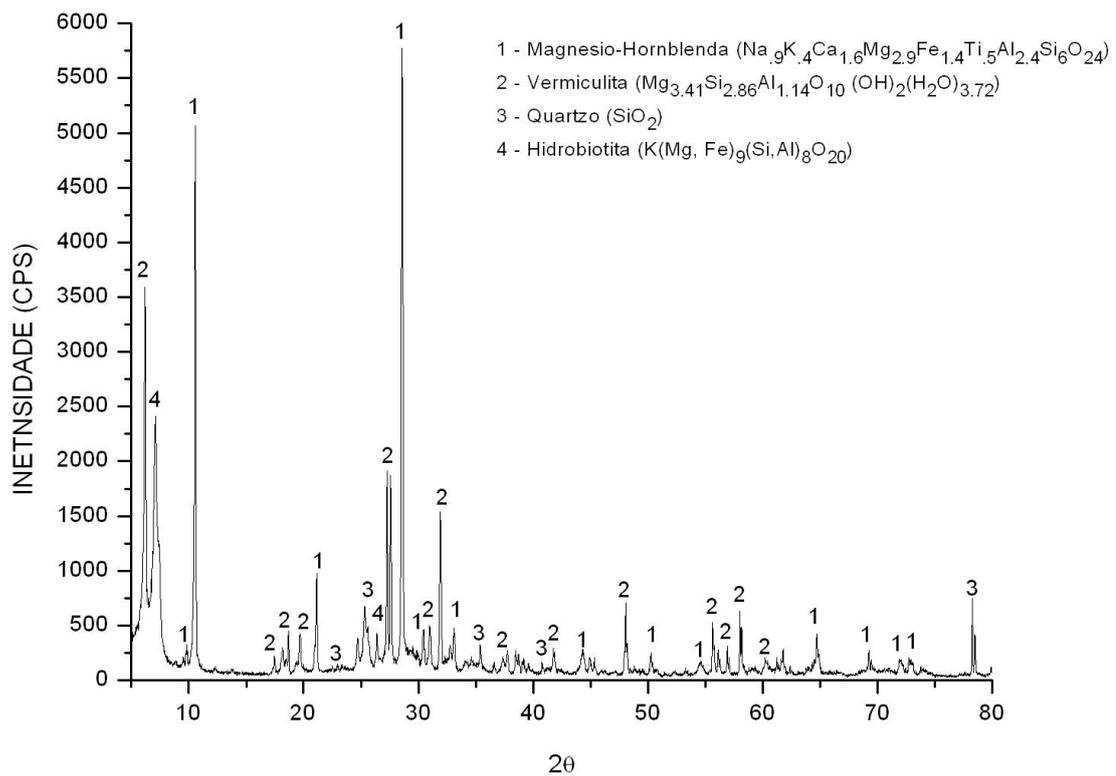


Figura 16. Difratoograma de raios-X do rejeito de vermiculita. Fonte: Sousa, 2011.

A composição mineralógica de caráter qualitativo identificou os minerais: anfibólio Mg-Hornblenda, quartzo, vermiculita e hidrobiotita, derivados principalmente da alteração de biotita.

Os minerais apresentados são semelhantes aos encontrados em amostras provenientes da União Brasileira de Mineração por França *et al.* (2010).

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas observações na amostra. A Figura 17 representa a micrografia do rejeito de vermiculita.

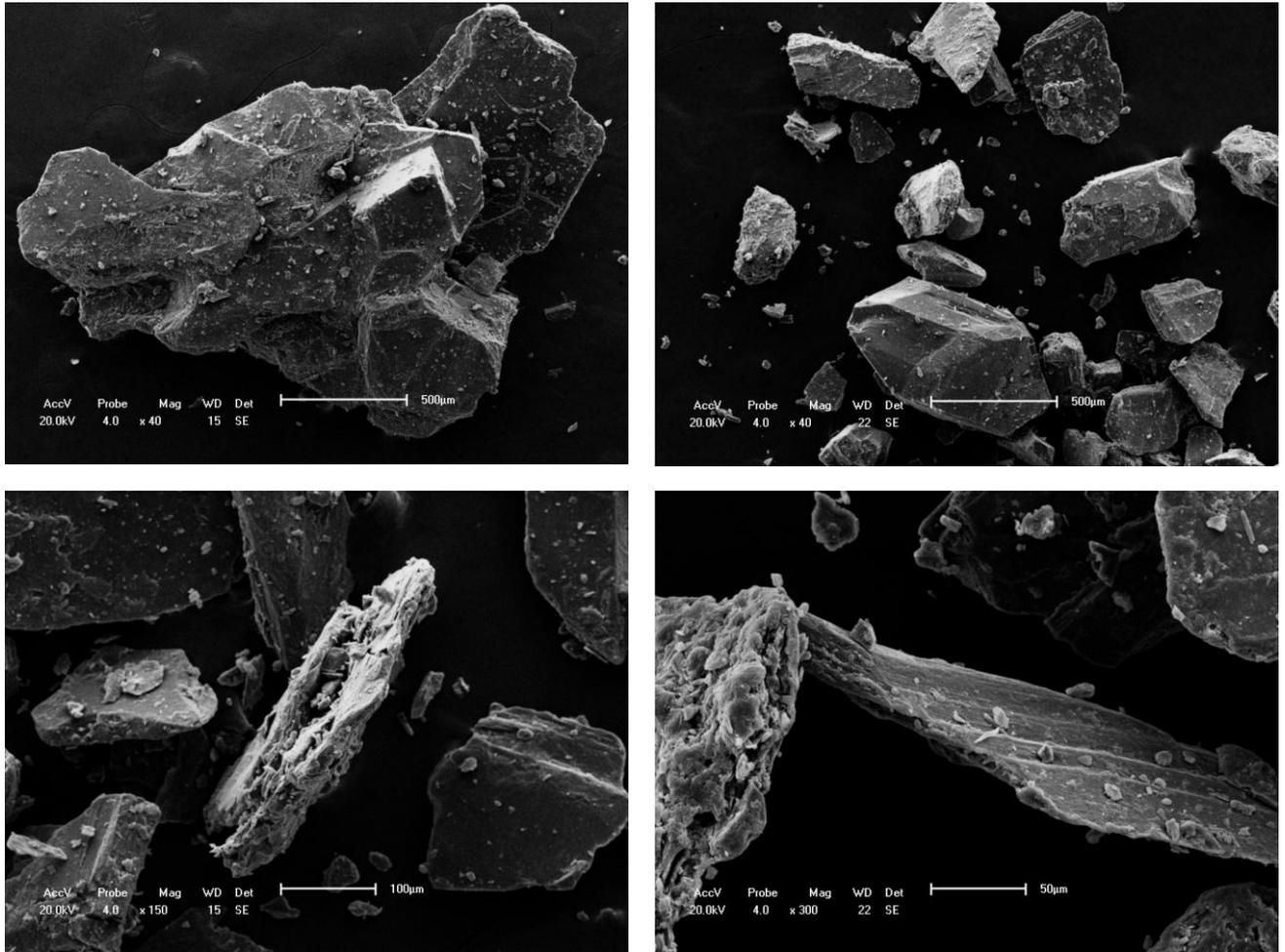


Figura 17. Imagens da amostra de rejeito de vermiculita (SE).

A morfologia da amostra mostra lamelas características do mineral vermiculita. Há presença de finos e placas de superfícies menos limpas. Características também observadas por Viera, (2003) em micrografias referentes à vermiculita de Santa Luzia-PB.

A presença de finos na amostra de rejeito estudado influencia na extração de potássio, devido a maior área superficial. A área superficial elevada permite um contato maior entre os extratores, resultado na liberação do potássio mais acelerada.

4.2 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO

O resultado de liberação mostra comportamento similares para ambos os ácidos orgânico. A Figura 18 mostra os resultados de liberação de potássio em cada tempo de contato com as soluções extratoras.

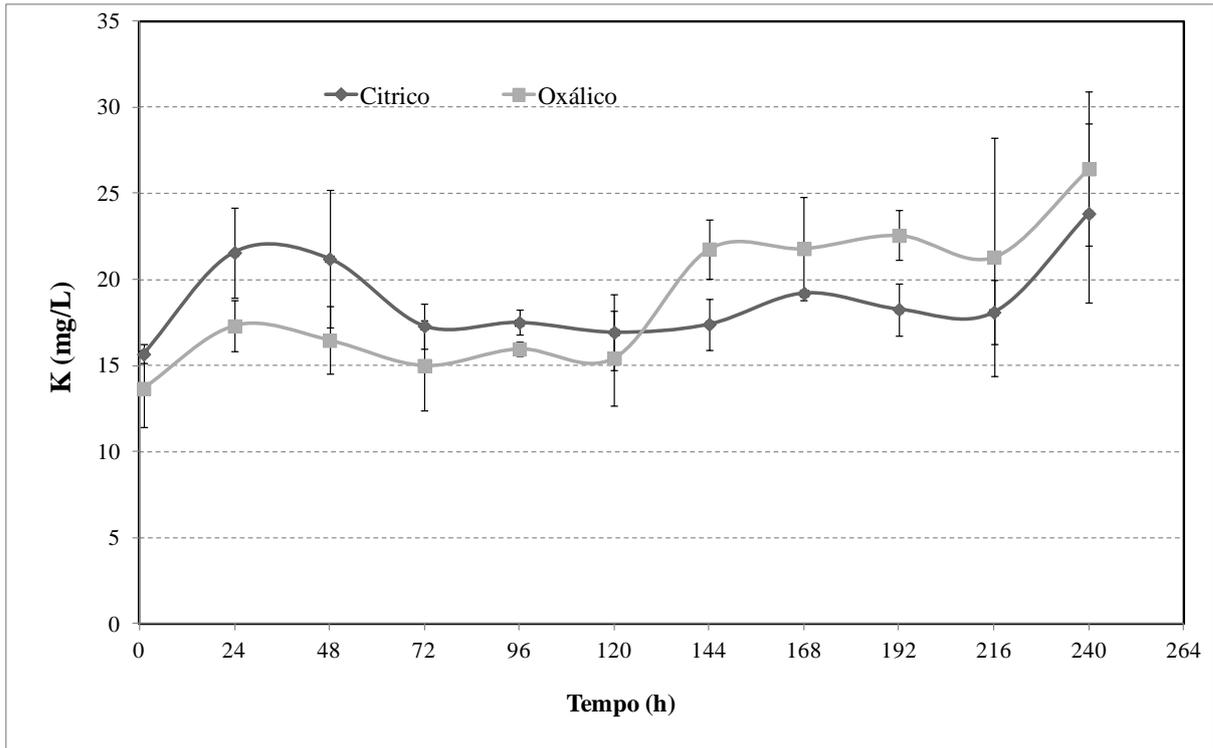


Figura 18. Quantidade de potássio removido em função do tempo.

A liberação de potássio com o uso do extrator cítrico foi maior inicialmente ao comparar com o uso do ácido oxálico até o tempo de 120 h. Após esse tempo o ácido oxálico se manteve superior até o final do ensaio de lixiviação. Os resultados da quantidade de potássio removido em função do tempo pode ser visto no ANEXO I.

Silva (2010), em estudos com flogopitito da Bahia (teor de 8,26% de K_2O), com uso de ácidos cítrico e oxálico, não observa variação considerável no processo de troca iônica após 120 h de extração. A autora considera que os íons K liberados no início de reação entre o mineral e as soluções ácidas são devido a sítios mais acessíveis aos extratores situadas próximo às bordas ou da superfície das partículas do mineral.

A Figura 19 mostra o resultado acumulado de liberação de potássio com o uso dos ácidos cítrico e oxálico.

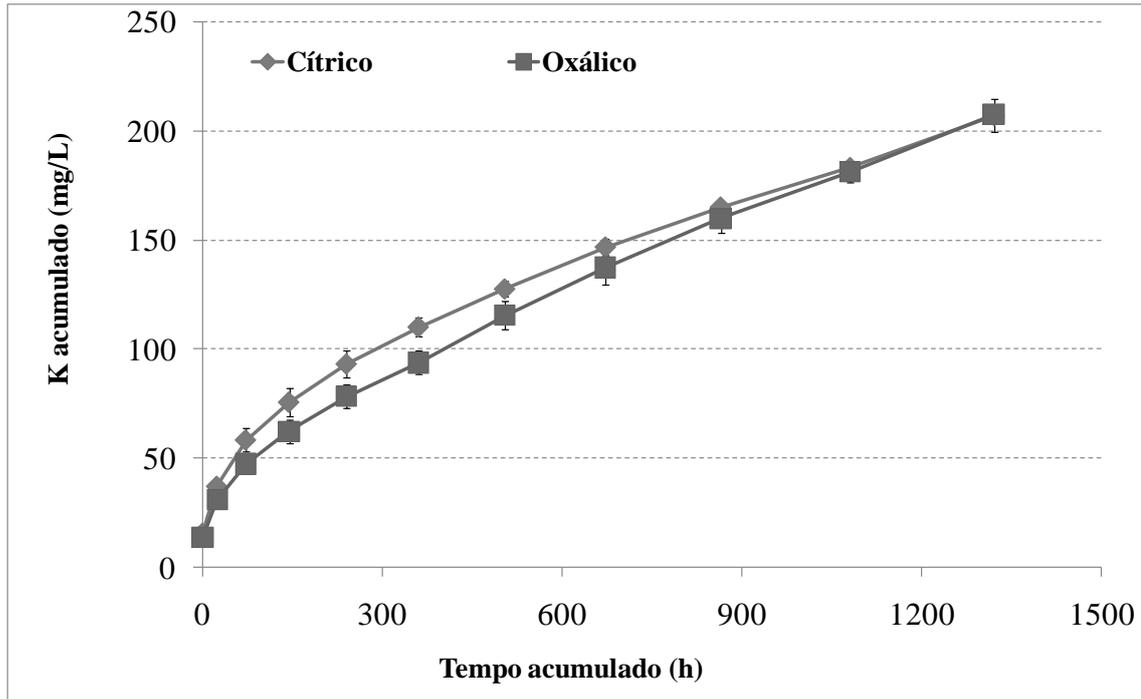


Figura 19. Quantidade de extração acumulada de potássio em função do tempo.

Conforme os resultados obtidos, a liberação acumulada de potássio apresentou valores próximos e comportamentos similares para ambos ácidos orgânicos. O ácido oxálico apresentou uma extração ao final do tempo (1.321 h) de 208 mg/L de K.

A taxa inicial de liberação de potássio com o ácido cítrico se mostrou maior que para o ácido oxálico, diminuindo com o tempo, de modo que a extração ao final do mesmo tempo (1.321 h) foi de 207 mg/L. Desse modo, ambos os ácidos orgânicos utilizados nos experimentos aceleraram a solubilização do rejeito, que gerou a liberação do potássio.

Embora os resultados de liberação pareçam baixos, Castilhos *et al* (2001) com maior tempo de contato (até as 3.409 h), com ácido oxálico como extrator, verificou em diferentes frações de solos baixa liberação total de potássio, de 181,30 mg/L, no Gleissolo, e de 135,75 mg/L no Chernossolo.

França *et al* (2010) com o uso de ácidos orgânicos em testes com vermiculita até o tempo de 24 horas, obtiveram resultados superiores com 538 mg/L e 462 mg/L com o uso de ácidos cítrico e oxálico, respectivamente.

A Figura 20 mostra o resultado da cinética de liberação do potássio com o uso da equação parabólica da difusão.

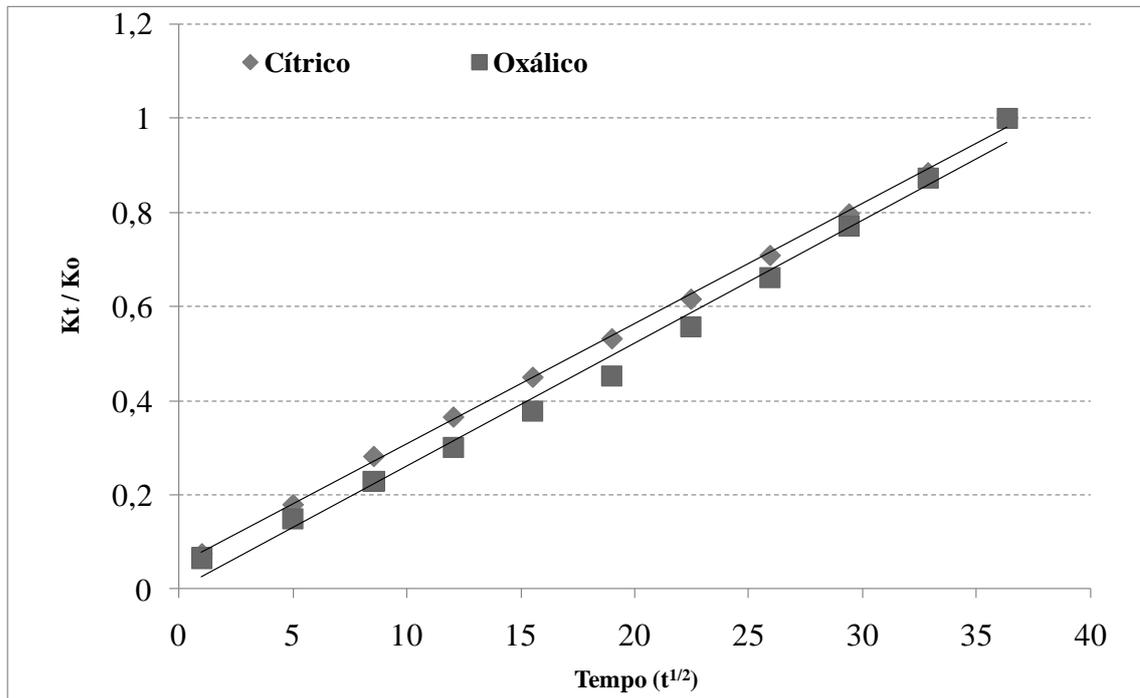


Figura 20. Resultados de cinética de liberação de potássio.

A cinética de liberação do potássio representada pela equação parabólica de difusão mostra valores semelhantes de taxas de velocidade descritas pelo coeficiente angular (equivale ao parâmetro b da equação (2)).

De acordo com Melo *et al* (2005), quanto maior a carga estrutural nas camadas tetraédricas dos minerais do tipo 2:1 secundários, mais forte será a fixação do K. Dessa forma, a liberação de K é lenta, quando comparada com a mobilidade de K na solução do solo (baixo coeficiente de difusão).

Segundo Meurer e Rosso (1997) o uso da equação parabólica aos seus dados indicou que o mecanismo de liberação de potássio nos solos estudados, seria um fenômeno controlado por difusão. Os íons K^+ se difundiriam do interior das partículas do argilomineral para a superfície ou da superfície para a solução.

A Tabela 4 mostra os coeficientes da equação parabólica da difusão $(K_t/K_o) = a + b t^{1/2}$ para o rejeito de vermiculita. Observa-se que os ácidos oxálico e cítrico apresentaram praticamente o mesmo coeficiente de velocidade (b), $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ e $2,55 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$, respectivamente.

Tabela 4. Coeficientes da equação parabólica da difusão $(Kt/K_0) = a + b t^{1/2}$ para o rejeito de vermiculita.

Extrator	Linear (a)	Angular (b) ($h^{-1/2}$)	R ²	EP
Ácido Oxálico	0,0008	$2,61.10^{-02}$	0,9905	$3,38.10^{-03}$
Ácido Cítrico	0,053	$2,55.10^{-02}$	0,9991	$1,11.10^{-03}$

Em termos estatísticos, a linearizada representa mais de 99% dos dados experimentais, para ambos os ácidos.

Estudos consideram a equação parabólica da difusão como a mais adequada para determinar a cinética de liberação do potássio (Dhillon, 1990; Castilhos e Meurer, 2001).

4.2.1 Análise Mineralógica

As Figuras 21 e 22 apresentam os difratogramas das amostras do rejeito de vermiculita com o uso dos ácidos orgânicos, antes e depois do estudo cinético de liberação de potássio ao final do tempo de contato (1.321 horas).

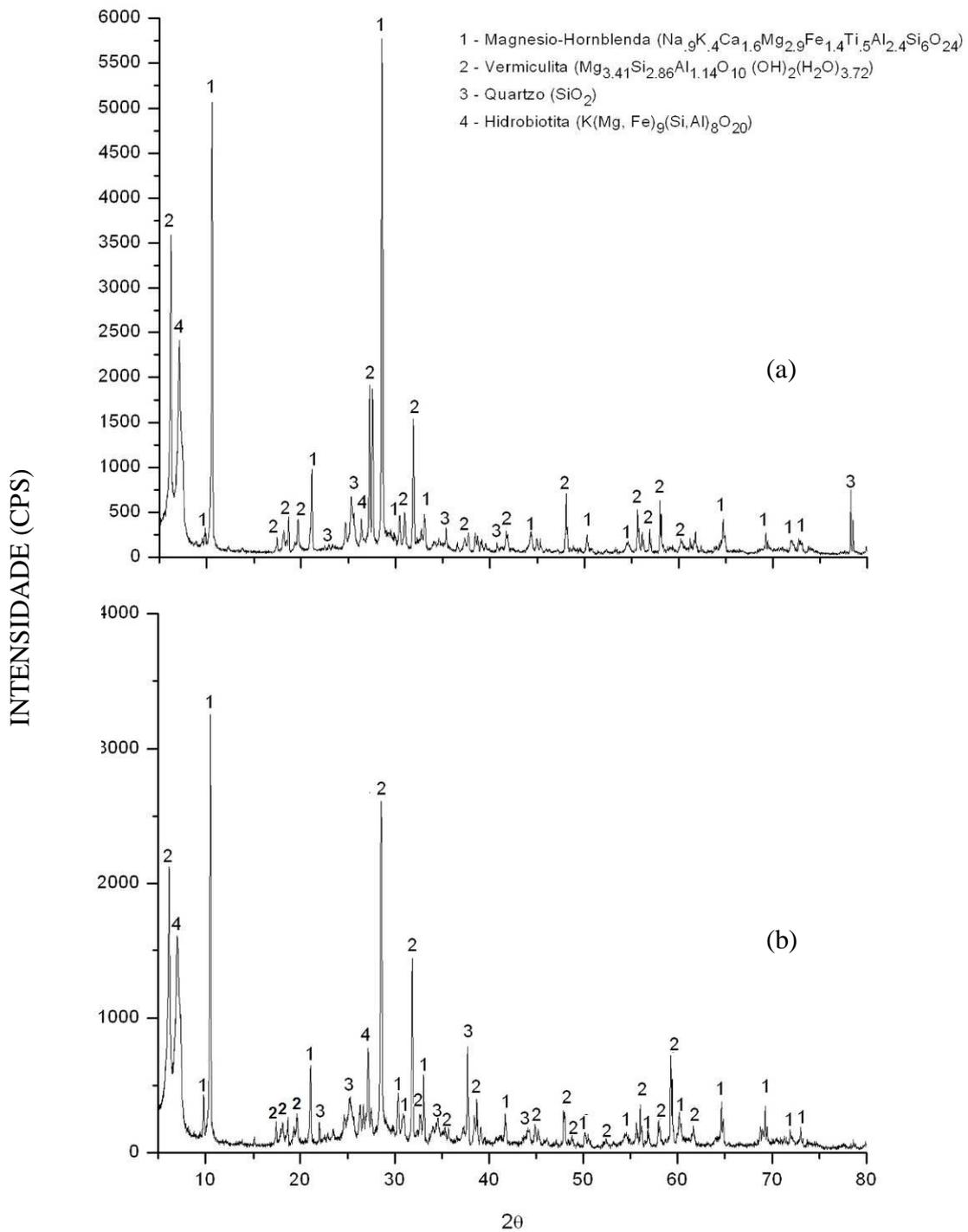


Figura 21. Difratomogramas de raios-X do rejeito de mineração de vermiculita antes (a) e depois do estudo de cinética com ácido cítrico (0,01 mol/L) (b).

Com o uso do extrator cítrico foi observado uma redução na intensidade dos picos após o final do tempo de contato para os minerais encontrados. Para vermiculita, a intensidade do pico principal inicialmente estava acima de 3500, após o ensaio obteve uma redução próxima a 2000, o que indica uma extração parcial dos minerais durante o estudo de cinética.

Melo *et al* (2005), observou em seus estudos que não houve diferenças significativas em seus resultados de difratogramas de raios-X, com o uso de ácido cítrico (0,1 mol/L). Verificou-se uma redução na intensidade da reflexão característica da mica e comportamento oposto em amostra originado de migmatito/granito.

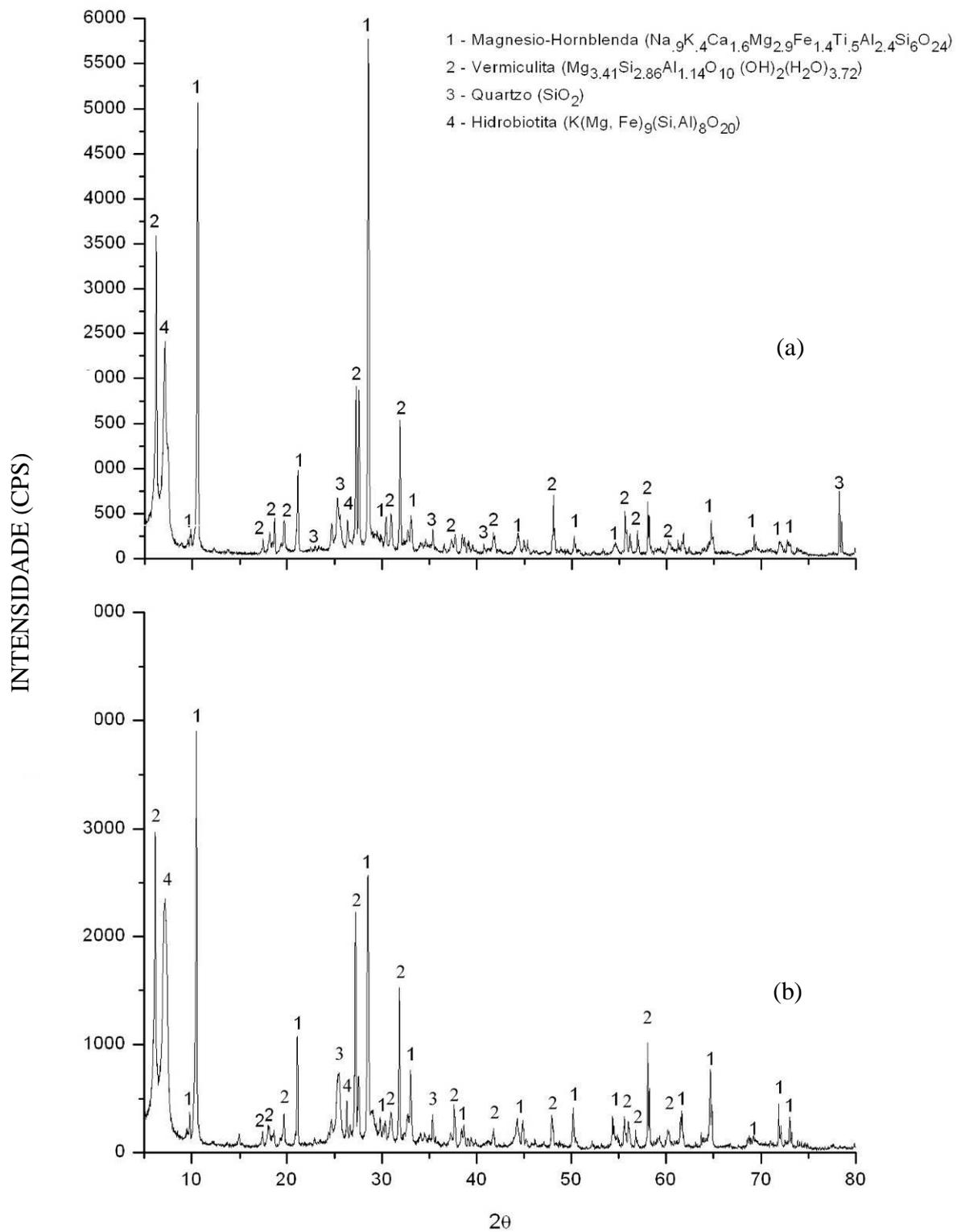


Figura 22. Difrátogramas de raios-X do rejeito de mineração de vermiculita antes (a) e depois do estudo de cinética com ácido oxálico (0,01 mol/L) (b).

Com o uso de extrator oxálico, foi observada uma redução inferior ao do ácido cítrico. A intensidade ficou próxima a 3000. O mg-hornblenda apresentou uma acentuada redução de

intensidade, ocorrido devido o contato com as soluções ácidas. O que mostra que a quantidade de potássio liberado do rejeito é também proveniente desse mineral.

4.3 TESTE DE ROCHAGEM

A Figura 23 mostra resultado do desenvolvimento das mudas de bananeiras após 50 dias de crescimento. Pode-se observar que a formulação 3 obteve o melhor resultado, seguido da formulação 2, 4 e 1.



Figura 23. Resultados de crescimento de mudas de bananeiras.

Os resultados de crescimento de mudas são comprovados pela análise foliar da matéria seca de mudas de bananeira, como é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de análise foliar de macronutrientes.

Amostras	Macronutrientes g.kg ⁻¹					
	N	P	K	Ca	Mg	Na
F1	16,25	1,48	14,63	6,7	2,67	0,85
F2	13,61	6,92	43,29	5,1	5,31	0,67
F3	16,4	4,91	57,93	5,61	8,15	0,6
F4	11,13	3,11	46,45	2,99	5,2	1,03

Nos resultados de macronutrientes, observa-se quantidades superiores de potássio aos parâmetros máximos em mudas de bananeiras (17 a 35 g.kg⁻¹) na formulação 3 (valor de 57,93 g.kg⁻¹), formulação 4 e formulação 2. As formulações 3 e 4 foram as que obtiveram os melhores resultados de absorção de potássio pelas plantas, devido provavelmente pela presença do rejeito de vermiculita.

Dessa forma, a utilização do rejeito de vermiculita em mudas de bananeiras promoveu uma maior absorção do potássio, o que influenciou no seu crescimento. O rejeito de vermiculita estudado pode viabilizar seu uso como fertilizante alternativo de liberação de potássio.

As quantidades de Mg encontradas também podem estar relacionadas ao teor encontrado na amostra de rejeito de vermiculita. O magnésio apresentou-se superior à faixa estabelecida pelos parâmetros mínimos e máximos (1,5 a 5 g.kg⁻¹).

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a amostra de rejeito utilizada no estudo apresentou um teor de 3,46% de K_2O , que corresponde a 2,9% de K, oriundo de minerais presentes no material, conforme descrito na análise mineralógica (DRX), com predominância do Mg-Hornblenda, presença de vermiculita e hidrobiotita derivados principalmente da alteração de biotita e o quartzo como impureza.

A morfologia da amostra apresentou lamelas características de minerais micáceos. Nos resultados de liberação de potássio, os valores encontrados foram semelhantes para ambos ácidos orgânicos, tendo o ácido oxálico apresentado uma extração ao final do tempo (1.321 h) de 208 mg/L de K, enquanto para o ácido cítrico a extração de potássio acumulada foi de 207 mg/L.

Os ácidos oxálico e cítrico apresentaram velocidades de liberação praticamente equivalentes, com coeficientes de velocidade (k) de $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ e $2,55 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1/2}$, respectivamente.

Em termos estatísticos, para ambos os ácidos, a equação linearizada representa mais de 99% dos dados experimentais.

Para os resultados de análise mineralógica, após estudo cinético, verificou-se a redução da intensidade dos picos principais, para os minerais detectados, com o uso dos dois extratores (cítrico e oxálico) ao final do tempo de contato. A redução de intensidade indica uma extração parcial dos minerais durante o estudo de cinética.

A quantidade de potássio encontrada na análise foliar mostra valores superiores aos parâmetros das mudas de bananeiras, o que comprova o seu crescimento com a aplicação do rejeito de vermiculita. Dessa forma, o rejeito de vermiculita estudado pode viabilizar seu uso como fertilizante alternativo de liberação lenta.

6. SUGESTÕES

Realizar estudos em casa de vegetação com a aplicação do rejeito de vermiculita no solo pela técnica de rochagem em diferentes culturas e comparar seu efeito em relação a aplicações convencionais.

Verificar a cinética de liberação de magnésio e cálcio presentes nas amostras de rejeito da mineração de vermiculita, devido ao maior teor encontrando na análise química.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, I., P. **Biofertilizantes de rochas fosfatadas e potássicas com enxofre inoculado com Acidithiobacillus na adubação da uva (Vitis vinifera L.) em Planossolo do Vale do São Francisco**, Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – UFRPE, 2007.
- BALTAR, C.A.M.; SAMPAIO, J.A.; CAVALCANTE, P.M.T. MICA. **Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações** Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. Cap. 29. CETEM/RJ, 2008.
- BENASSI, D.A. **Percepção E Uso Dos Solos: O Caso Dos Agricultores Familiares Da Região Centro-Sul Do Paraná**. Dissertação (Mestrado), UEPG, 2008.
- BRITZKE, D. **Mineralogia e liberação de potássio em solos de várzea do Rio Grande do Sul –Santa Maria**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, 2010.
- CASTILHOS, R. M. V. & MEURER, E. J. Cinética de Liberação de Potássio em Planossolo Do Estado Do Rio Grande Do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.6, p.979-983, 2001.
- CHUI, Q. S. H. Uso de Vermiculita Massapé Paulistana como Adsorvedora de Metais. **Engenharia Sanitária Ambiental** Vol.10 - Nº 1 - jan/mar 2005.
- COELHO, A. M. **O potássio na cultura do milho**. In: YAMADA, T. e ROBERTS, T. L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, p. 612-658. 2005.
- DHILLON, S.K. & DHILLON, K.S. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation saturated resins from red (Alfisols), black (Vertisols) and alluvial (Inceptisols) of India. **Geoderma**, 47:283-300, 1990.
- EMBRAPA. **Manual De Métodos De Análise De Solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2 ed. RJ, 1997
- FRANÇA, S.C.A.; Luz, A. B.; Santos, J.S. Estudo da Aplicação de Resíduos de Vermiculita como Fertilizante Alternativo de Potássio. II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. **Anais...** Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010.
- IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira** (Fosfato/Potássio/Fertilizantes). 5ª Edição. Potássio. 2010
- IBRAM. **Informações e Análises da Economia Mineral**. 6ª edição. Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, 2011.
- LUZ, A. B. et al. Vermiculita - União Brasileira de Mineração – UBM. **Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. CETEM/RJ, 2002.
- MARTIN, H.W. & SPARKS, D.L.; Kinetics of Nonexchangeable Potassium Release from Two Coastal Plain Soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, 47: pag 886, 1983.

MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; RESENDE, A.V.; MATOS, M.S.F. Rochas Silicáticas como Fontes Mineraias Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: Luz, A.B.; Lins, F.F. (EE.). **Rochas e Mineraias Industriais: Usos e especificações**. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM 2008. p. 209.

MELO, V.F., CORRÊA, G.F.; RIBEIRO, A.N.; & MASCHIO, P.A. Cinética De Liberação De Potássio E Magnésio Pelos Mineraias Da Fração Argila De Solos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29:533-545, 2005.

MEURER, E.J. & ROSSO, J.I. Cinética De Liberação De Potássio Em Solos Do Rio Grande Do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21:553-558, 1997.

MOURA FILHO, E.R. & ALENCAR, R.D. **Introdução à Agroecologia**. Cap. 3 A Planta, p. 31, Ipanguaçu: IFRN, 2008.

NASCIMENTO, M. & LOUREIRO, F.E.L. **O potássio na agricultura brasileira – fontes e rotas alternativas**. In: LAPIDO LOUREIRO, F.E et al. (Eds). Fertilizantes Agroindustriais e Sustentabilidade. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: CETEM, 2009.

NASCIMENTO, M. C. B.; **Argamassa térmica produzida com resíduos da exploração e processamento mineral de caulim e vermiculita expandida**. Dissertação (mestrado), UFPE, 2008.

NOBRE, L. L. S.; ARAÚJO, F. S. D.; DANTAS A. P. A; LEITE, J. Y. P. **Análise do Rejeito de Cerâmica Vermelha e sua Aplicação como Fonte de Potássio na Agricultura**. Revista HOLOS, Ano 27, Vol 5. Dezembro/2011.

OLIVEIRA, C.; ARAÚJO, A. P.; MAZUR, N. **Fundamentos da ciência do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Imprensa Universitária da Seropédica, 2002, 48p.

PINHEIRO, C.M. **Rocha potássica no crescimento inicial, comportamento Fotossintético e colonização micorrízica de duas Espécies arbóreas**. Dissertação. Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus – Bahia. 2009.

SCHLINDWEIN, J. A.; NOLLA, A.; ANGHINONI, I.; MEURER, E.J. Redução da Toxidez de Alumínio em Raízes de Soja por Culturas Antecessoras no Sistema Plantio Direto. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 9, n. 1, p. 85-88, jan-mar, 2003.

SOUSA JUNIOR, B.A.; MARQUES, D.M.. **Liberação de Cátions Promovida pela Incorporação de Vermiculita em Latossolo**. Publicado no XV Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e XI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2011.

SENGIK, E. **Os colóides no solo**. 2003. Disponível em: <<http://www.nupel.uem.br/coloides-2003.pdf>>. Acesso em: 31 de março de 2012.

SILVA, A.A.S. **Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso como Fertilizante Alternativo de Potássio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Rio de Janeiro. 2009.

SILVA, A. A. S.; FRANÇA, S. C. A.; RONCONI, C. M. Flogopitito Da Bahia Como Fonte De Potássio Para a Agricultura Brasileira. II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. **Anais...** Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010.

SILVA, D.S; FRANÇA, S. C. A. SILVA, A. A. S. **Beneficiamento do flogopitito para uso como fertilizante de liberação lenta.** 2008. XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao>; acessado em 19 de janeiro de 2011.

SILVA, F.A.M.; NOGUEIRA, F.D.; RIBEIRO, L.L.; GODINHO, A.; GUIMARÃES, P.T.G. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. **Revista Planta Daninha.** Volume 19 no.2. Viçosa May/Aug. 2001

SILVA, V.A.; MARCHI, G.; GUILHERM, L.R.G. Kinetics Of K Release From Soils Of Brazilian Coffee Regions: Effect Of Organic Acids. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** 32:533-540, 2008.

SOUSA, L.D.A. MACHADO, Á.O.D.V. LEITE, J.Y.P. Liberação de Potássio a Partir de Rejeito de Vermiculita. IN: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2011, **Anais...** Salvador, Bahia.

SPARKS, D.L. & CARSKI, T.H., 1985. Kinetics of Potassium Exchange in Heterogeneous Systems. **Appl. Clay Science,** 1: 89-101.

UGARTE, J.F.O. FRANÇA, S.C.A.; SAMPAIO, J.A.;VERMICULITA. **Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações.** Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. Cap. 38. CETEM/RJ.

VIEIRA, E.V.**Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo,** 2003. Cap. 4, p. 62-79. CETEM, Rio de Janeiro/RJ.

ANEXOS

ANEXO I – Quantidade de potássio removido em função do tempo com o extrator cítrico e oxálico.

Ácido Cítrico					
Tempo (h)	Potássio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio
1	16,20	15,70	15,10	15,67	0,55
24	21,50	19,00	24,20	21,57	2,60
48	25,50	17,60	20,50	21,20	4,00
72	18,80	16,60	16,50	17,30	1,30
96	16,90	17,30	18,30	17,50	0,72
120	14,60	19,00	17,20	16,93	2,21
144	17,40	18,90	15,90	17,40	1,50
168	19,40	19,10	19,10	19,20	0,17
192	16,60	19,60	18,60	18,27	1,53
216	18,90	19,40	16,00	18,10	1,84
240	29,70	22,00	19,80	23,83	5,20

Ácido Oxálico					
Tempo (h)	Potássio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Média	Desvio
1	14,80	11,10	15,10	13,67	2,23
24	18,40	17,90	15,60	17,30	1,49
48	18,30	16,70	14,40	16,47	1,96
72	16,40	16,60	12,00	15,00	2,60
96	15,60	16,40	15,90	15,97	0,40
120	16,60	12,30	17,40	15,43	2,74
144	22,70	22,80	19,80	21,77	1,70
168	21,40	25,00	19,00	21,80	3,02
192	20,90	23,50	23,30	22,57	1,45
216	19,70	28,90	15,30	21,30	6,94
240	29,90	28,00	21,40	26,43	4,46