

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



TAINARA CRISTINA DE ASSIS

**FLOGOPITITO DE PINDOBAUÇÚ – BA COMO FONTE DE POTÁSSIO
NA AGROINDÚSTRIA NACIONAL**

Rio de Janeiro

2020

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



TAINARA CRISTINA DE ASSIS

Trabalho de conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos à conclusão da graduação em Química.

Orientadores: Fernanda Arruda Nogueira da Silva

Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Adriana de Aquino Soeiro Felix

Rio de Janeiro

2020

Ficha catalográfica

Assis, Tainara Cristina

Flogopitito de Pindobaçú–BA como fonte de potássio na agroindústria nacional. Assis, T. C. -2020

72 f. : il.

Orientadora: Fernanda A. N. G. da Silva

Co-Orientadora: Fernanda V. M. Pontes e Adriana A. S. Felix

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Agromineral, 2. Flogopitito, 3. Calcinação 4. Ativação mecanoquímica, 5. Potássio 6. Fertilizante de liberação lenta.

TAINARA CRISTINA DE ASSIS

Trabalho de conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a conclusão da graduação em Química.

Rio de Janeiro, 17 de novembro de 2020.

Profa. Dra. Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva
(Orientadora)

Profa. Dra. Fernanda Veronesi Marinho Pontes
(Co-Orientadora)

Profa. Dra. Adriana de Aquino Soeiro Felix
(Co-Orientadora)

Prof. Roberto Salgado Amado (DQI-IQ/UFRJ)

Prof. Carla Napoli Barbato (IFRJ- Duque de Caxias)

Prof. Aline Maria dos Santos Teixeira (IFRJ- Duque de Caxias)

Dedico esse trabalho aos meus pais Junior e Joyce e minha irmã Tamires, que com muito carinho e apoio me permitiram chegar nessa etapa e em memória aos meus avós João de Assis e Conceição Tavares.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus e a Nossa Senhora Aparecida, pelo dom da vida, por honrarem a minha fé em todos os momentos me amparando e me dando forças, permitindo que hoje eu esteja aqui realizando um grande sonho.

Aos meus pais, Júnior e Joyce, que são o exemplo de cumplicidade e parceria em todos esses anos. Vocês embarcaram no meu sonho de menina e nunca duvidaram do meu potencial, por mais difícil que fosse se acostumar com a ideia de ver a filha de apenas 18 anos de idade saindo de casa para viver sozinha na cidade grande. Reconheço e sou eternamente grata por todo esforço de vocês para me proporcionarem a melhor educação possível, por abrirem todas as portas que estavam no alcance de vocês e mais ainda por terem me ensinado a ser uma mulher intriga de caráter e muito determinada. Vocês sempre serão meus maiores incentivadores e razão de tudo na minha vida.

A minha irmã, melhor amiga e meu maior e melhor presente Tamires, você sempre esteve ao meu lado desde a infância e em cada dia em cada gesto me ensinou muito mais do que você pode imaginar. Foi você a primeira pessoa com quem compartilhei todo esse sonho e pretendo compartilhar tantos outros.

Aos meus familiares que vibraram com essa conquista e estiveram ao meu lado. Principalmente a minha avó Conceição que no tempo que teve comigo não me deixou um dia sequer esquecer de que o mundo poderia ser meu se eu quisesse conquistar e ao meu avô João que apesar do pouco tempo marcou a minha vida. Eu sei que vocês estão muito felizes no céu vendo a menina de vocês crescendo e se tornando uma mulher de fibra, obrigado por cuidarem de mim todos os dias e nunca me deixarem só.

A minha amiga e irmã de vida Thalita, você foi o presente de Deus na minha vida. Obrigada por ter sido meu anjo da guarda e minha companheira durante esses 16 anos. Muito obrigada por provar que amizade é questão de ser e não de estar e por provar para todos que não importa o tamanho da nossa distância física nossos corações estão para sempre ligados.

Aos meus amigos Kelly, Grazielly, Alex, Christiano, Nathália e Giovana por toda a amizade confiança e torcida, agradeço muito a amizade sincera de vocês. Ao professor incentivador e amigo Fabio, obrigada por ter alimentado durante anos o meu sonho.

A minha mais que orientadora, minha mãe acadêmica Fernanda Arruda. Como digo a todos você foi com certeza a melhor escolha que eu fiz na vida, muito obrigada por ter me acolhido no seu grupo de pesquisa, por ter me ensinado tanto nesses últimos anos, obrigada por ser tão incrível por ter um coração imenso e por querer sempre o nosso melhor tanto no ambiente profissional quanto pessoal. Nada que eu diga conseguirá expressar o quanto sou grata a você.

A minha orientadora Fernanda Veronesi, que sorte a minha foi ter você como orientadora acadêmica e depois de vida. Fer, obrigada por ter me apoiado sempre com palavras pequenas, por me lembrar de todas as inscrições de disciplinas por sempre ter uma palavra amiga para acalmar meus surtos acadêmicos e por toda a orientação nesse projeto.

A minha orientadora Adriana Soeiro, que me deu a oportunidade lá em 2017, acreditou no meu potencial durante esses anos e me ensinou muito desde então. Foi uma honra ser sua orientada e desenvolver esse projeto durante esses últimos anos.

Ao meu Orientador Bertolino, por todo estímulo nesses dois anos e pelo projeto incrível desenvolvido no CETEM com a Palygorskita. Sou grata por tudo que o senhor me passou nesses anos.

A todos os professores do instituto de química, por todas as aulas ministradas com maestria, por todo conhecimento transmitido e por toda as palavras de apoio. Agradeço imensamente a professora Marta, obrigada por ter sido a melhor professora que tive nestes nove períodos de graduação, por dar aula com paixão e ternura no olhar e mais ainda obrigada por se tornado uma das minhas referências. Obrigada por todas as palavras de carinho e conforto, por todas as conversas no corredor ou na sua sala, por todos os conselhos e inúmeros ensinamentos não só de química.

Aos amigos que a UFRJ me deu, sem vocês com certeza essa trajetória seria mais difícil e bem menos divertida. Obrigada por aguentarem meus dias de mau humor, meus dramas e meu jeitinho grossa de ser. Matheus obrigada por estar comigo desde o trote até aqui, por ser minha dupla inseparável e por dividir comigo todos os surtos em cada um dos períodos. Leonidas, meu presentinho de Rondônia, que desbravou todo esse Rio de Janeiro ao meu lado. Ao Ítalo que viveu ao meu lado os seis meses mais intensos da minha vida, meu cheiro do Maranhão obrigada por ter mudado a minha vida. Paula, Tatiana,

Guilherme, Ramon, Júlia, Paulo, Marcos, Raphael e tantos outros eu só tenho que agradecer todos vocês por cada um dos momentos que vivemos.

Aos meus amigos que a atlética me deu, Villas, Maicon, Letícia, Anna, Breno, Luiza, Lucas, Leonardo. Obrigada por dividirem comigo momentos incríveis dentro e fora de quadra. “Vou te conta de uma paixão que vem de dentro um sentimento que nunca vai se acabar.”

A Giullia e ao Ruan que foram as melhores pessoas que eu podia ter conhecido, vocês entraram na minha vida para tornar ela muito melhor. Obrigada por estarem do meu lado todos os dias nesses dois anos e meio, vocês me mudaram muito, me incentivaram em todos os momentos e me mostraram sempre o lado bom das coisas, vocês tornaram o final dessa trajetória incrível. Contém comigo para tudo que eu estarei com vocês para sempre.

A todos do grupo de pesquisa, agradeço imensamente ao LabTecRom e ao LAA por terem sido minha família e minha segunda casa nesses anos. Rayssa, Adriana, Marcelle, Bruna, Leonardo, Daniel, Jéssica, Vitor, Victor Brandão, Danielle, Nathalia e Maria Luiza sou grata por conviver e aprender com cada um de vocês. Karla obrigada por ter se tornado muito mais que uma companheira de laboratório, todas as conversas, abraços, cafés da manhã e almoços foram muito importantes, você conseguiu me conhecer e me entender como poucos.

Ao IQ por toda a infraestrutura fornecida para o desenvolvimento desse projeto, aos técnicos e laboratórios parceiros. Ao CETEM por toda a infraestrutura e aprendizado que tive acesso nos últimos quatro anos agradeço a todos os técnicos e servidores, principalmente ao Gilvan, Edivaldo, Josimar e Cláudio.

Aos professores Roberto Salgado, Carla Napoli e Aline Teixeira por aceitarem o convite para serem banca examinadora deste trabalho e por todas as contribuições pertinentes.

E a tantos que foram citados, mas que me acompanharam até aqui e estão guardados com todo carinho no meu coração.

RESUMO

Palavras-chave: Flogopitito, agromineral, modificação estrutural, calcinação, ativação mecanoquímica, potássio, fertilizante alternativo

O potencial agrícola do Brasil é caracterizado pelo clima tropical, porém a sua produção pode ser comprometida pelas características físico-químicas do solo e falta de nutrientes. O potássio é um dos macronutrientes requerido em maior concentração (20 a 50 g kg⁻¹) para o pleno desenvolvimento das plantas. O baixo teor de potássio disponível para as plantas no solo é o que gera a necessidade de importação de fertilizantes. Assim, estudos com diferentes rochas que possuem alto teor de potássio (acima de 6% de K₂O) são desenvolvidos visando a redução do custo da produção agrícola e o pleno desenvolvimento do setor econômico. Diante do exposto, neste projeto de pesquisa estudou-se a rocha flogopitito da região de Pindobaçu-BA como fertilizante alternativo de potássio. O flogopitito possui 8,26 % m/m de K₂O em sua composição química e é formado majoritariamente pelo mineral flogopita, da classe das micas, que possui o potássio inserido em sua estrutura cristalina. Duas metodologias para modificação estrutural da rocha foram adotadas. Na primeira, foram realizados ensaios de calcinação, da amostra com 10% m/m de CaO, nas temperaturas de 600, 900 e 1200°C. Na segunda, a mistura da amostra com 10% m/m CaO foi submetida a ativação mecanoquímica por 30, 60 e 90 min, e posteriormente foi submetida a calcinação a 600, 800 e 1000°C. Em ambas metodologias as amostras foram submetidas a ensaios de extração com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ durante 24, 48 e 96 h. Ao final dos ensaios observou-se um aumento da solubilidade do nutriente de 0,450 g L⁻¹, considerando-se a rocha *in natura*, para 4,14 g L⁻¹, para a amostra calcinada a 1200°C após a adição de 10% m/m de CaO e 24 h de extração em solução de ácido cítrico 0,1 mol.L⁻¹ e 25,1 g L⁻¹ para a amostra ativada mecanoquimicamente durante 90 min com 10% m/m de CaO, calcinada a 1000 °C e extraída durante 48 h com solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹. O aumento de quase dez vezes da solubilidade do nutriente, para a amostra sem ativação mecanoquímica com CaO e um aumento de cinquenta e seis vezes do teor solúvel, para a amostra submetida a ativação mecanoquímica, confirmou a expectativa sobre a possível aplicação do flogopitito como fonte alternativa de nutrientes para agricultura.

ABSTRACT

Keywords: Phlogopitite, agromineral. structural modification, calcination, mechanochemical activation, potassium alternative fertilizer

Brazil's agricultural potential is characterized by its tropical climate, but its production may be compromised by the physical-chemical characteristics of the soil and lack of nutrients. Potassium is one of the macronutrients required in the highest concentration (20 to 50 g kg⁻¹) for the full development of plants. The low potassium content available to plants in the soil is what creates the need to import fertilizers. Thus, studies with different rocks that have a high potassium content (above 6% to K₂O) are developed aiming at lowering agricultural production and the full development of the economic sector. In view of the above, in this research project the phlogopitite rock from the Pindobaçu-Ba region was studied as an alternative potassium fertilizer. Phlogopitite has 8.26% w/w of K₂O in its chemical composition and is formed mainly by the mineral phlogopite, of the micas class, which has potassium inserted in its crystalline structure. Two methodologies for structural modification of the rock were adopted. In the first, calcination tests were performed on the sample with 10% m/m CaO, at temperatures of 600, 900 and 1200 ° C. In the second, the sample mixture with 10% w/w CaO was subjected to mechanochemical activation for 30, 60 and 90 min, and later was subjected to calcination at 600, 800 and 1000 ° C. In both methodologies the samples were subjected to extraction tests with 0.1 mol L⁻¹ citric acid for 24, 48 and 96 h. At the end of the tests, an increase in the solubility of the nutrient of 0.450 g was observed. L⁻¹, considering the rock in natura, to 4.14 g L⁻¹, for the sample calcined at 1200 ° C after the addition of 10% w/w CaO and 24 h of extraction in citric acid solution 0.1 mol.L⁻¹ and 25.1 g L⁻¹ for the sample mechanically activated for 90 min with 10% w/w CaO, calcined at 1000 ° C and extracted for 48 h with citric acid solution 0, 1 mol L⁻¹. The increase of almost ten times in the solubility of the nutrient, for the sample without mechanochemical activation with CaO and a fifty-six times increase in the soluble content, for the sample submitted to mechanochemical activation, confirmed the expectation about the possible application of phlogopitite as a source. alternative nutrients for agriculture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo do potássio no solo FONTE: Reetz, 2016.....	23
Figura 2 - Mapa do Brasil onde estão destacadas as regiões de Taquari Vassouras -SE e Nova Olinda -AM, onde estão localizadas as minas de potássio do país	24
Figura 3 -Gráfico da produção de K ₂ O no Brasil nos anos de 2007 a 2018 segundo os dados disponibilizados pelo DNPM	25
Figura 4 - Gráfico de setores no qual é apresentado os principais minerais importados pelo Brasil no ano de 2019, destaca-se a importação de potássio com 37%.	26
Figura 5 - Mapa mundo com destaque para Canadá, Rússia, Belarus e Israel, países esses que são os maiores fornecedores de potássio do Brasil.....	26
Figura 6 -Esquema ilustrando as principais funções do potássio nos tecidos vegetais.	27
Figura 7 - Representação da estrutura cristalina do tipo 2:1 típica dos minerais classificados como mica.	31
Figura 8 - Rocha flogopitito, extraída na região de Pindobaçu-BA como rocha encaixante de esmeraldas.	32
Figura 9 - Estrutura cristalina do mineral flogopita, formado por duas camadas tetraédricas de sílica envolvendo uma camada octaédrica de alumina, com átomos de potássio ligados nos espaços interlamelares para compensar a carga negativa da estrutura. (ADAPTADA: BIGHAM et al., 2001).....	33
Figura 10 - Sequência de reações dentro do espectrômetro de emissão atômica por chama, desde a vaporização do íon em solução até o átomo retornar ao seu estado fundamental	37
Figura 11 -Região de Pindobaçu-BA, da qual é proveniente a rocha flogopitito utilizada no estudo	38
Figura 12 - Diagrama de blocos referente as etapas de preparação e beneficiamento do flogopitito	38
Figura 13 - Britador de mandíbulas utilizado na etapa de britagem	39
Figura 14 - Pilha cônica para a homogeneização da amostra de flogopitito abaixo de 2,38 mm.	39
Figura 15 - Moinho de barras utilizado na moagem a úmido 1:1 (rocha:água)	40
Figura 16 - Análise granulométrica da amostra de flogopitito desde 1,2 mm até 150 µm	41
Figura 17 – A direita moinho utilizado na etapa de ativação mecanoquímica com 10% m/m de CaO (450g de amostra: 50 gramas CaO) e a esquerda a moagem a 75 r.p.m.....	43
Figura 18 - Mufla utilizada na etapa de calcinação das amostras	44
Figura 19 - Mesa agitadora da marca Novatécnica modelo NT-155, utilizada nos ensaios de extração	45
Figura 20 - Espectrômetro de chama, utilizado nas análises de quantificação de K solúvel	46

Figura 21- Difractogramas de raios X (DRXs Co(K α)) da amostra in natura da rocha flogopitito com granulometria menor que 150 μ m. F = Flogopita (KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂) e T= talco magnesiano (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂).....	47
Figura 22- Espectro no infravermelho (IV) da amostra in natura de flogopitito com granulometria abaixo de 150 μ m.	49
Figura 23- Imagens obtidas na microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da rocha flogopitito in natura, fração menor que 150 μ m.	50
Figura 24 -Difractogramas de raios X (Co(K α)) obtidos das amostras de flogopitito, in natura e calcinadas a 1.200 °C por 4 h com 10% m/m de CaO e extraídas com C ₆ H ₈ O ₇ a 0,1 mol L ⁻¹ por 24, 48 e 96 h, F = Flogopita (KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂) D = Diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆) e T= talco magnesiano (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂).....	53
Figura 25- Espectros no infravermelho (IV) das amostras de flogopitito calcinadas a 1.200°C por 4 h com 10% m/m de CaO e extraídas com C ₆ H ₈ O ₇ a 0,1 mol L ⁻¹ por 24, 48 e 96 h. Diminuição da banda em 3440 cm ⁻¹ característico da flogopita e surgimento de bandas na região de 1100 cm ⁻¹ referente a rede vítrea rica em sílica e modificada por CaO	55
Figura 26- Difractogramas de raios X (Co(K α)) obtidos das amostras de flogopitito ativadas mecanoquimicamente com 10% m/m de CaO durante 90 min, calcinadas a 1.000 °C por 4 h com e extraídas com C ₆ H ₈ O ₇ a 0,1 mol L ⁻¹ por 24, 48 e 96 h, F = Flogopita (KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂), D = Diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆) e T= talco magnesiano (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)	57
Figura 27- Espectros no infravermelho (IV) das amostras de flogopitito ativadas mecanoquimicamente com 10% m/m de CaO por 90 minutos, calcinadas a 1.000 °C por 4 h e extraídas com C ₆ H ₈ O ₇ a 0,1 mol L ⁻¹ por 24, 48 e 96 h. Diminuição da banda em 3440 cm ⁻¹ característica da flogopita e o surgimento de bandas na região de 1100 cm ⁻¹ referente a rede vítrea rica em sílica e modificada por CaO	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Minerais constituintes de depósitos evaporíticos, que são as principais fontes de potássio por possuírem elevados teores de K_2O	21
Tabela 2- Composição química da amostra in natura da rocha flogopitito com granulometria abaixo de 150 μm obtida pela FRX.....	48
Tabela 3- Vibrações características das ligações presentes na amostra de flogopitito obtida pelo IV.	49
Tabela 4- Resultados de K^+ disponível dos ensaios extração da rocha flogopitito com granulometria menor que 150 μm , submetida a ensaios de modificação estrutural por calcinação.	52
Tabela 5- Resultados de K^+ disponível dos ensaios extração da rocha flogopitito com granulometria menor que 150 μm , submetida a ensaios de modificação estrutural por ativação mecanoquímica com 10% m/m de CaO	56
Tabela 6- Tabela de comparação com os melhores resultados obtidos para as duas metodologias aplicadas, com os resultados obtidos para as rochas verdete, sienito e rocha potássica.	59

LISTA DE EQUAÇÃO

Equação 1 - Reação de hidrólise do grupo siloxano presente nas rochas, reação essa que é acelerada durante o processo de ativação mecanoquímica.....	34
Equação 2 - Reação de hidrólise dos silicatos em meio ácido, presentes durante o processo de extração, que culminam na liberação de íons K^+ na solução.....	36
Equação 3 - Reação de hidrólise que ocorre na fase mineral flogopita ao ser colocada em contato com a solução extratora ácida, liberando os íons K	54

LISTA DE SIGLAS

ANM - Agência Nacional Mineral

CETEM/MCTI - Centro de Tecnologia Mineral

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de raios X

FAES - Espectroscopia de Emissão atômica com Chama

FRX - Fluorescência de Raios X

IV- Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

IQ - Instituto de Química

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

r.p.m.- Rotação por minuto

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Potássio	21
3.2 Potássio no Brasil	21
3.2.1 Potássio no Solo	21
3.2.2 Produção de potássio	23
3.3 Importância do potássio para a agricultura	26
3.4 Principais fertilizantes potássicos na agroindústria	28
3.5 Fertilizantes Alternativos	29
3.6 Rochagem	29
3.7 Micas	30
3.7.1 Flogopitito	32
3.8 Calcinação	33
3.9 Ativação mecanoquímica	34
3.10 Extração	35
3.11 Espectrometria de emissão atômica por chama (FAES)	36
4.1 Amostragem e Beneficiamento	38
4.2 Caracterização da Rocha Flogopitito	41
4.2.1 Difração de raios X (DRX)	41
4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	42
4.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)	42
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
4.3.1 Adição de óxido de cálcio	42
Ativação mecanoquímica	43
4.3.2 Calcinação	43
Flogopitito <i>in natura</i> com granulometria menor que 150 µm e após a adição manual de CaO	44
Flogopitito após a ativação mecanoquímica	44
4.3.3 Extração	44
4.6 Fotometria de chama	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Caracterização da amostra de flogopitito <i>in natura</i>	47
5.2 Modificação Estrutural do Flogopitito	51

5.2.1 Ensaio de calcinação com adição de CaO 10% m/m	51
5.2.2 Ensaio de ativação mecanoquímica com 10% CaO m/m	55
7. TRABALHOS FUTUROS.....	63
8. REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

O setor do agronegócio é importante para a economia brasileira, uma vez que representou em 2019 cerca de 21,4% do PIB total, segundo os dados do CEPEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada), valor esse que representa um aumento de 3,81% comparado ao ano anterior. Esse aumento, está atrelado principalmente ao ramo pecuário, já que foi observado uma queda no ramo agrícola, que está vinculada à um aumento do custo de produção e uma queda na quantidade produzida.

A queda de produção e o aumento do custo da produção agrícola estão vinculados diretamente as características do solo brasileiro. O solo tem a função de abrigar as plantas, armazenar água e fornecer os nutrientes, a sua fertilidade está vinculada a capacidade química desse de suportar o desenvolvimento das plantas, o que está ligado diretamente com a presença de determinadas substâncias no solo (BEZERRA, 2010). Os nutrientes primários são necessários para o desenvolvimento das plantas, dentre eles, tem-se o nitrogênio, o fósforo e o potássio.

O potássio (K) é o macronutriente mais importante para as plantas, não possui nenhuma função estrutural, entretanto catalisa diversas reações, atua na síntese de carboidratos, de proteínas, adenosina trifosfato (ATP), na regulação osmótica, na ativação enzimática associada à fotossíntese e a respiração e está diretamente ligado a resistência a pragas e a doenças (KARIMI, 2017). As plantas conseguem absorver o macronutriente do solo quando esse está na forma de íon K^+ , porém cerca de 90-98% do potássio presente no solo está associado a estrutura cristalina de minerais, não podendo ser absorvido pelas plantas. Assim a disponibilidade do K está diretamente ligada as características físico-químicas do solo. (ZORB et al.,2014).

Por causa da baixa disponibilidade no solo e da importância no desenvolvimento das culturas, aproximadamente 95% da produção mundial de K é aplicada na indústria de fertilizantes, sendo 90% desses fertilizantes na forma de KCl (OLIVEIRA, 2017). O solo brasileiro possui baixa concentração de minerais contendo potássio em suas estruturas, além disso, possui baixa capacidade de retenção de cátions, o que favorece a lixiviação do K^+ . Além das baixas concentrações no solo o Brasil possui apenas duas regiões produtoras de potássio no país: a Mina de Taquari-Vassouras-SE e a região de Nova-Olinda-AM.

Segundo o Boletim do Setor Mineral (OLIVEIRA, 2020), no ano de 2018 a produção de K_2O em território nacional foi de 201,2 mil toneladas, produção essa que representou apenas 0,73% da produção mundial, deixando o Brasil na décima primeira posição no ranking de produtores (BRASIL, 2018). Com esse cenário de baixas concentrações no solo e baixa produção interna, o Brasil é responsável pelo consumo de 7% de todo o fertilizante mundial, sendo 38% de todo o fertilizante aplicado, o cloreto de potássio tem dependência externa de 95% (RICHETTI, 2019).

Dessa forma, Silva e colaboradores (2013, b), apontaram a necessidade de se desenvolver pesquisas buscando fontes alternativas de fertilizantes ricos em potássio, melhorando, assim, a produção agrícola e ao mesmo tempo promovendo uma queda no custo dessa produção. Dentre as pesquisas desenvolvidas destaca-se o processo de rochagem, que segundo Luz e colaboradores (2010) é um processo de fertilização do solo por meio da aplicação direta de rochas moídas, promovendo dessa forma a remineralização deste solo. Estudos realizados por Felix (2014) mostraram que rochas com teores acima de 6,0% de K_2O podem ser utilizadas como fonte alternativa desse nutriente para a agricultura por meio do método de rochagem. Sendo assim as rochas utilizadas comumente para rochagem são aquelas constituídas de minerais classificados como feldspatos alcalinos e micas.

O flogopitito da região de Pindobaçu-BA é um subproduto da exploração de esmeraldas e é constituído principalmente de flogopita, mineral classificado como mica. A composição química do flogopitito estudado nesse trabalho de conclusão de curso é constituída por 8,26% m/m de K_2O devido a presença do mineral flogopita [$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$], que apresenta a fase cristalina rica em íons K^+ , podendo ser empregado como uma fonte alternativa de K^+ na agricultura.

Dessa forma, este TCC, baseado nos estudos realizados por nosso grupo de pesquisa (Felix, 2014; Dias, 2014; Fontoura, 2017) propõe o estudo de modificação estrutural da rocha flogopitito por meio da calcinação e de ativação mecanoquímica, visando a sua utilização como fonte alternativa de potássio para a agricultura.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

A proposta desse projeto de pesquisa é aumentar a solubilidade dos íons potássio que compõem a estrutura cristalina da rocha flogopitito e avaliar a possibilidade de uso da rocha como fertilizante alternativo de potássio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Potássio

O potássio é o sétimo elemento mais abundante na crosta Terrestre, por ser extremamente reativo nunca ocorre na sua forma elementar. O elemento ocorre em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais de lagos salinos. Sendo os teores mais elevados encontrados nos minerais evaporíticos e nos silicatos.

Dentre os silicatos, os feldspatos alcalinos, como a muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$) e a leucita ($KAl(Si_2O_6)$), são os que possuem maior teor de K_2O em sua estrutura, variando entre 10 a 20% m/m, entretanto não considerados fontes efetivas do íon pois são insolúveis em água e suas estruturas cristalinas não são facilmente rompidas. Dessa forma, os depósitos evaporíticos são as principais fontes de potássio. Os principais minerais que constituem esses depósitos são apresentados na tabela 1, no qual destaca-se a silvita (KCl) que por possuir alto teor de K_2O , 63% m/m, é o mineral de maior importância. Nos depósitos a ocorrência de silvita se dá associada a halita (KCl + NaCl), que são facilmente separadas durante o processamento mineral (OLIVEIRA, 2009).

Tabela 1- Minerais constituintes de depósitos evaporíticos, que são as principais fontes de potássio por possuírem elevados teores de K_2O (OLIVEIRA, 2009).

Mineral	Fórmula estrutural	Teor de K_2O (%)
Silvita	KCl	63
Carnalita	$KCl.MgCl.6H_2O$	17
Cainita	$KCl.MgSO_4.3H_2O$	29
Langbeinita	$K_2SO_4.2MgSO_4$	23
Polialita	$K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$	15,6
Schoenita	$K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$	23,4
Singernita	$K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$	28

3.2 Potássio no Brasil

3.2.1 Potássio no Solo

O solo é de grande importância para agricultura, pois tem função de abrigar as plantas, armazenar a água e fornecer os nutrientes. A fertilidade do solo está vinculada com a sua capacidade química de suportar o desenvolvimento das plantas, o que está diretamente ligado a presença de nutrientes. Os nutrientes primários necessários para o desenvolvimento são nitrogênio, fósforo e potássio. Os nutrientes secundários são: cálcio,

magnésio, enxofre, ferro, boro, cloro, manganês, zinco, cobre e molibdênio (BEZERRA, 2010).

O solo contém, geralmente, 20 toneladas ha^{-1} de potássio, entretanto a maior parte do potássio que ocorre no solo está presente na estrutura de minerais (90-98%), não estando diretamente disponível para ser absorvido pelas plantas. Dessa forma, a disponibilidade do K está diretamente ligada as características físico-químicas do solo (ZORB et al., 2014). Existem quatro formas do potássio no solo, o K estrutural que está ligado diretamente a estrutura cristalina dos minerais, fração essa que não é facilmente liberada. O K trocável, que é a forma acessível as plantas e está ligado as superfícies negativas dos compostos orgânicos e inorgânicos do solo (YAMADA et. al.,2005). A forma não trocável de K ocorre é quando o nutriente está preso na estrutura dos minerais e a quarta forma é o potássio presente na solução do solo, ou seja, dissolvido na água do solo também disponível para as plantas (NOVAIS et. al.,2007). Essas quatro formas somadas constituem o potássio total presente no solo.

A distribuição do potássio no solo é controlado por uma série de equilíbrios químicos, direcionados pelo gradiente de concentração formado pela diminuição da forma trocável do nutriente, o que origina o ciclo do potássio no solo, que pode ser observado na figura 1. Com baixos níveis de potássio trocável, a forma não trocável e a proveniente do resto das culturas são liberadas para a solução do solo repondo a concentração da forma trocável. Dessa forma apesar de representar apenas 0,1 a 0,2% do K total do solo, a forma trocável é a principal forma de absorção das plantas (REBELLATTO, 2013).

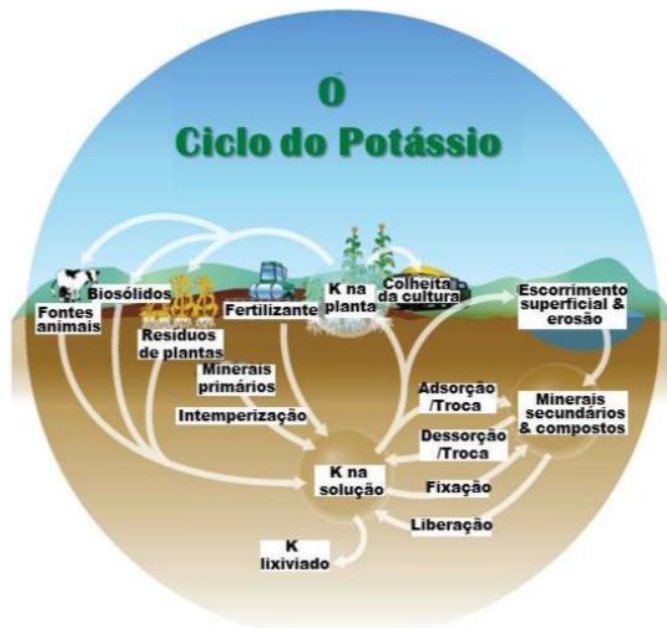


Figura 1 - Ciclo do potássio no solo FONTE: Reetz, 2016.

O solo brasileiro possui baixa concentração de minerais contendo potássio em suas estruturas, além disso, o solo possui uma baixa capacidade de retenção de cátions, o que favorece a lixiviação do K^+ . A lixiviação do íon consiste no movimento vertical desse, provocado pela água de drenagem, até profundidades não alcançadas pelas raízes das plantas (OLIVEIRA, 2008). Esse processo é mais evidenciado em solos com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e solos com índice elevado de precipitação (ERNANI et al.,2007). No caso do Latossolo, solo típico brasileiro, existe grande presença de argilas com carga superficial positiva, o que faz com que o K^+ presente esteja imediatamente móvel, elevando o nível de lixiviação e aumentando o risco de contaminação de águas subterrâneas (SILVA, 2004).

3.2.2 Produção de potássio

No Brasil as regiões produtoras de potássio são a mina de Taquari Vassouras- SE e região de Nova Olinda- AM, figura 2. Segundo a Agência Nacional de Mineração as reservas de K_2O no Brasil são de 1,4 milhões de toneladas, o que é de baixa significância mundialmente se comparado as reservas encontradas no Canadá, Rússia, Bielorrússia e China, que são os maiores produtores mundiais.

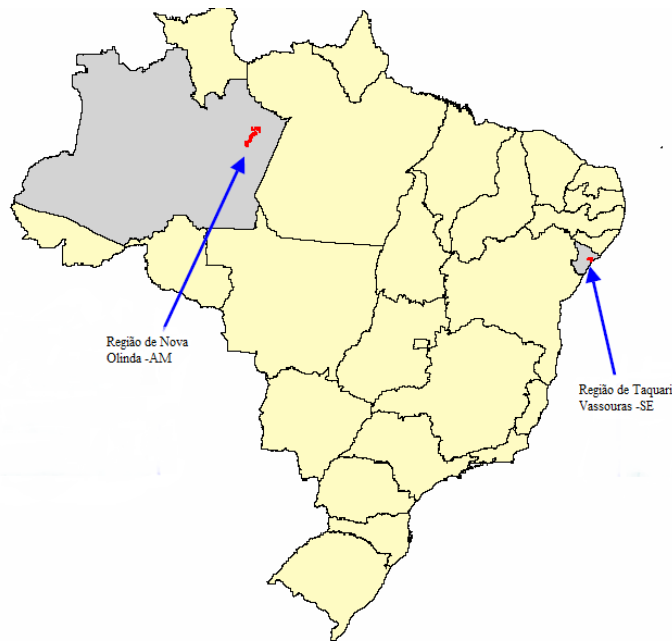


Figura 2 - Mapa do Brasil onde estão destacadas as regiões de Taquari Vassouras -SE e Nova Olinda - AM, onde estão localizadas as minas de potássio do país

Os depósitos de silvinita e carnalita no Estado do Sergipe foram descobertos pela Petrobrás durante uma perfuração de poço petrolífero no ano de 1963, entretanto a implementação da mina Taquari-Vassouras ocorreu no ano de 1979 afim de aproveitar o KCl presente nessas rochas. A jazida de K ocorre em uma sucessão de evaporitos associados a carbonatos (SOUZA LIMA, 2008). Os minérios se encontram em uma profundidade inferior a 300 m, sendo a espessura da jazida variando de 15 a 50 m. A camada de silvinita localizada na região de Olinda do Norte-AM foi descoberta em 1974, também em uma operação de perfuração de poços petrolíferos da Petrobrás. A região está localizada as margens do rio Madeira e a 130 km da capital do estado, estando a uma profundidade de 1000 a 1500 m (KULAIF, 2016). As reservas na região oeste da bacia são de anidritas e halitas associadas a carbonatos. Já na região leste, por causa da diluição provocada pela água tem-se anidritas intercaladas com carbonatos, com camadas de halita nas partes extremas e de silvinita na parte central (COSTA, 2008).

O Boletim do Setor Mineral de 2019, registrou uma produção nacional de 201,2 mil toneladas de K_2O no ano de 2018, que é a menor dos últimos anos como pode ser observado no gráfico da figura 3. O país ocupa a 11^a posição na escala de produção mundial, representando apenas 0,73% da produção mundial, na qual destacam-se Canadá (28,57%), Rússia (17,41%), Bielorrússia(15,24%), China (14,76%) e Israel (5,24%), (BRASIL, 2018).

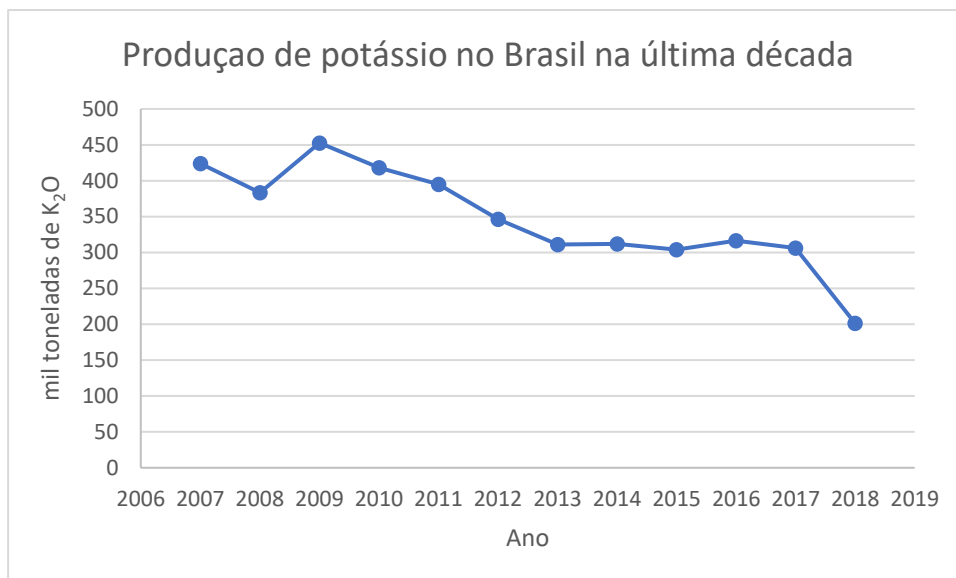


Figura 3 -Gráfico da produção de K₂O no Brasil nos anos de 2007 a 2018 segundo os dados disponibilizados pelo DNPM

A produção nacional não supre a necessidade do mercado interno, fazendo com que o potássio seja o segundo mineral mais importado pelo Brasil, ficando atrás apenas do carvão mineral, como mostra o gráfico da figura 4. Com a produção interna em queda, tem-se uma dependência da importação de mais de 90% para que seja suprida as necessidades do mercado. Importação essa que segundo os dados do Agência Nacional de Mineração em 2019 foi de 10.453.000 toneladas o que culminou em um déficit econômico de 3,407 bilhões de dólares. Os países com as maiores reservas de potássio são também os maiores exportadores de KCl para o Brasil, como é observado no mapa da figura 5 destacando-se como principais exportadores o Canadá (34%), a Bielorrússia e Rússia (41 %), a Alemanha (12 %) e Israel (12 %), (COSTA, *et al.*, 2019).

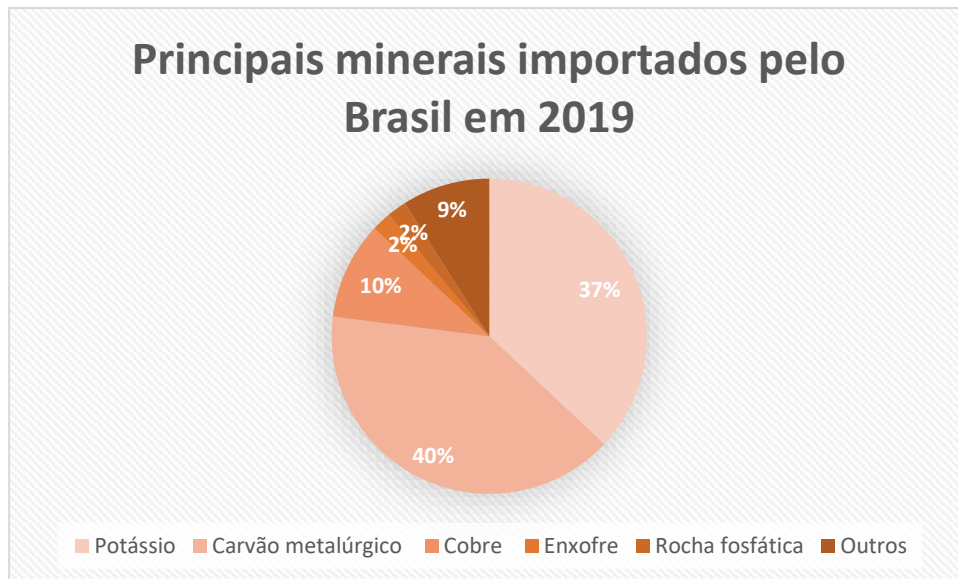


Figura 4- Gráfico de setores no qual é apresentado os principais minerais importados pelo Brasil no ano de 2019, destaca-se a importação de potássio com 37%.

Fonte: DTTM/SGM, COMEX-STAT/ME (2020)



Figura 5 - Mapa mundo com destaque para Canadá, Rússia, Belarus e Israel, países esses que são os maiores fornecedores de potássio do Brasil.

3.3 Importância do potássio para a agricultura

O potássio é o nutriente presente em maior concentração nos tecidos vegetais e é absorvido da solução do solo por meio das raízes na forma de K^+ . Apesar da elevada concentração o nutriente não faz parte de nenhuma estrutura ou molécula orgânica, esse é encontrado exclusivamente na forma de cátions livres facilmente trocados entre as células e tecidos (PEREIRA, 2008).

O nutriente atua na regulação osmótica, no balanço de cátions-ânions, na relação hídrica nas plantas, no movimento dos estômatos, no alongamento celular, na estabilização do pH do citoplasma, na neutralização de ânions orgânicos e inorgânicos, na ativação enzimática para cerca de sessenta enzimas, na síntese de proteína e na fotossíntese, estando diretamente relacionado a turgescência das folhas, e no transporte de açúcares no floema (FURLANI, 2004, EMBRAPA, 2005). É possível observar na figura 6, um esquema destacando as principais atuações do potássio nas culturas.

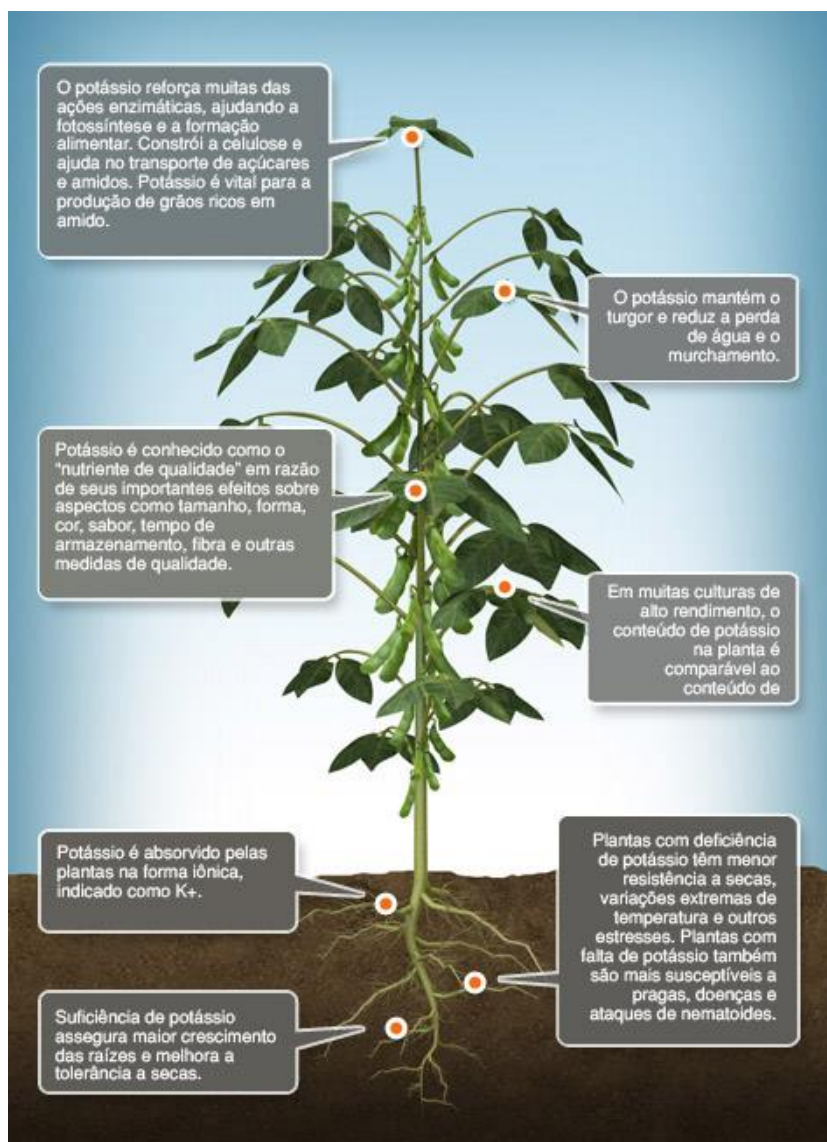


Figura 6 -Esquema ilustrando as principais funções do potássio nos tecidos vegetais.

FONTE: <https://www.nutricaoodesafras.com.br/periodica/>

Em geral para que as plantas se desenvolvam de maneira ideal é necessário a presença de 20 a 50 g kg⁻¹ de potássio na matéria seca das plantas, frutos e tubérculos (MEUER, 2006). Entretanto algumas plantas possuem a capacidade de absorver do solo

concentrações superiores a essas, o que é denominado como consumo de luxo do nutriente (FERNANDES, 2006). Quando as culturas se desenvolvem em solos com deficiência de potássio é possível observar o acamamento das plantas, desenvolvimento de caules fracos, a clorose de folhas velhas, a necrose das folhas que culmina na sua queda prematura, o atraso da floração, a diminuição do tamanho dos frutos e a diminuição da folhagem verde, o que afeta diretamente a fotossíntese (SFREDO, 2004). As culturas que mais sofrem com a deficiência de potássio são a cana de açúcar, o milho, o arroz, a soja, o café, o feijão, o citros, o algodão, o trigo, a banana e as forrageiras pois demandam alto consumo de carboidratos para seu desenvolvimento.

3.4 Principais fertilizantes potássicos na agroindústria

Devido aos baixos níveis de potássio no solo e sua importância no pleno desenvolvimento das culturas, 95% do potássio mundialmente produzido, é aplicado como fertilizantes potássicos (OLIVEIRA, 2017). Os fertilizantes potássicos convencionais, são provenientes de depósitos geológicos salinos, que apesar de não possuírem altos teores de K_2O , são de alta concentração, solúveis em água e classificados como fertilizantes de ação rápida. Dentre esses sais destacam-se o cloreto de potássio (KCl), o sulfato de potássio (K_2SO_4) e o nitrato de potássio (KNO_3).

O cloreto de potássio ou o também conhecido muriato de potássio é extraído dos depósitos minerais na forma de KCl, silvita, associado a NaCl, halita, no mineral silvinita. Ao sofrer o processamento mineral o KCl se separa do NaCl e pode ser aplicado como fertilizante. Esse fertilizante possui coloração branca, pode ser aplicado na superfície do solo antes desse sofrer aração, ou nos sulcos próximos as linhas das sementes. Esse sal possui de 60 a 63% m/m de K_2O em sua composição o que resulta em teores de 50 a 52% m/m de potássio, a elevada concentração do nutriente inviabiliza o contato direto das sementes com o fertilizante (BERTOL et al., 2007). Ao ser aplicado no solo, o sal se dissolve imediatamente, e os íons K^+ se ligam às argilas nos sítios de troca catiônica e na matéria orgânica, sendo disponibilizados a solução do solo conforme o potássio disponível é absorvido pelas plantas (REETZ, 2016).

O sulfato de potássio, ou sulfato de potassa é encontrado em jazidas misturados a uma grande diversidade de minerais, a separação ocorre por meio da lavagem com água. O fertilizante possui de 48 a 53% m/m de K_2O , entretanto é mais insolúvel que o KCl, dessa forma não pode ser aplicado na irrigação (BRASIL, 2018). Por possuir considerável teor de enxofre, 17 a 18% m/m o fertilizante, também, é fonte desse nutriente e dessa

forma pode ser aplicado por meio de pulverização foliar em plantações que necessitam tanto de K quanto de S. A principal aplicação desse fertilizante é em culturas que são sensíveis a Cl⁻, como o fumo e a batata inglesa (SILVA, 2009).

O nitrato de potássio ou também salitre potássico é outro fertilizante utilizado em culturas sensíveis a presença de cloreto. Possui 44 a 46% m/m de K₂O e 13% m/m de N, como o nitrogênio também é um nutriente primário para o pleno desenvolvimento das plantas, esse fertilizante é aplicado em culturas de alto valor que necessitam tanto do K quanto do N presente na forma de nitrato (PASSOS, 2008).

3.5 Fertilizantes Alternativos

Diante do cenário de escassez de fertilizantes potássicos, há décadas foram desenvolvidos fertilizantes alternativos, a fim de conseguir fontes que substituíssem os fertilizantes potássicos importados. Entretanto, os produtos obtidos, naquele momento, foram deixados de lado, por causa do longo período de disponibilização do nutriente para as plantas e o elevado custo energético o que os tornou não competitivo com o KCl.

Recentemente, estudos visando a aplicação direta da rocha *in natura* no solo como fonte de K foram desenvolvidos. Nos quais determinou-se que rochas com grande quantidade de flogopita ou biotita seriam as mais promissoras para serem aplicadas, visto que, tendem a solubilizar e liberar os íons K⁺ com certa facilidade. (RESENDE et al., 2006).

Uma das grandes vantagens de utilizar esses fertilizantes alternativos é que eles dão um destino mais nobre a alguns sub produtos de mineração. Não provocam a eutrofização e contaminação de corpos hídricos por causa de excesso de nutriente, visto sua solubilidade lenta. Além disso, o custo de aquisição dos pós de rochas são bem inferiores que dos fertilizantes NPK e a produção das culturas se equivalem, ou chegam a ser superiores as obtidas com a fertilização convencional (ALMEIDA e THEODORO, 2013).

3.6 Rochagem

A técnica de rochagem consiste na remineralização de solos substituindo os fertilizantes químicos proporcionando ganhos ambientais e econômicos. Essa técnica foi desenvolvida em países com vasta produção agrícola, porém com forte dependência de importação de insumos químicos, como o Brasil e países do continente Africano, permitindo a restauração da soberania alimentícia e econômica desses (THEODORO et

al., 2012). Além da dependência econômica os insumos importados provocam diversos problemas ambientais. Entre eles a eutrofização de corpos hídricos e acúmulo de compostos nitrosos na atmosfera.

No Brasil os estudos foram desenvolvidos, principalmente, por causa de três motivações, a busca por fontes alternativas de potássio, pois o país é grande importador desses fertilizantes, reaproveitamento de grandes quantidades de rejeitos de mineração e expansão da corrente agrícola com bases agroecológicas (CARVALHO, 2013).

O rejuvenescimento do solo é feito por meio da aplicação de Agrominerais presentes em determinados tipos de rochas (VAN STRAATEN, 2010). Os multinutrientes presentes na rocha são liberados de maneira mais lenta do que os fertilizantes químicos tradicionais, por essa característica são considerados fertilizantes inteligentes ou de baixa solubilização.

Estudos realizados por Theodoro e Leonardos (2006) indicaram que os nutrientes liberados pelos Agrominerais suprem a demanda das plantas até cinco anos depois da incorporação da rocha ao solo. Isso se dá, pois as plantas absorvem apenas o necessário para seu pleno desenvolvimento, os demais nutrientes permanecem retidos na estrutura cristalina da rocha aplicada o que forma uma espécie de estoque dos nutrientes que serão disponibilizados em safras seguintes.

Apesar de todas as rochas possuírem a propriedade de liberação lenta, a velocidade com que o pó de rocha sofre intemperismo tem relação direta com a composição mineralógica da rocha, com a granulometria do pó, com o grau de alteração dos cristais dos minerais presentes e com as condições químicas do solo no qual a rocha foi aplicada (MARTINS *et al.*, 2010).

A liberação lenta dos nutrientes assegura que não ocorrerá a contaminação do solo e dos corpos hídricos como ocorre com as formulações de NPK, nos quais o potássio é lixiviado para os rios favorecendo a eutrofização das águas. Enquanto o nitrogênio, os óxidos nitrosos, que contribuem para o efeito estufa, e o fósforo ficam retido na estrutura de argilas ricas em Fe e Al (VAN STRAATEN, 2006)

3.7 Micas

A palavra mica é derivada do termo em latim *micare*, brilho, é a classificação atribuída aos minerais constituídos de silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio,

lítio, ferro e magnésio cristalizados em sistema monoclnico (BALTAR et al., 2008). Existem mais de 30 minerais classificados dentro desse grupo sendo os mais conhecidos a muscovita, a biotita, a lepidolita, a glauconita, a paragonita e a flogopita (BAILEY et al., 1987).

As micas possuem unidade estrutural do tipo 2:1, formada por duas camadas tetraédricas de sílica envolvendo uma camada octaédrica de alumina, o que proporciona a formação de lamelas (figura 7). Nas camadas tetraédricas ocorrem substituições isomórficas do silício, tetravalente, por alumínio, trivalente, o que gera um excesso de carga negativa na estrutura, que é compensada por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro dependendo da mica, (FANNING et al., 1989). Essas substituições fornecem aos minerais diferentes propriedades físicas e químicas como alta flexibilidade, baixa condutividade térmica e elétrica, resistência a mudanças bruscas de temperatura, dureza na escala de Mohs entre 2,0 e 2,5, densidade entre 2,6 e 3,1 g cm⁻¹ e hábito foliado. Propriedades essas que tem como consequência a fixação de K na estrutura do mineral (BASSET, 1960)

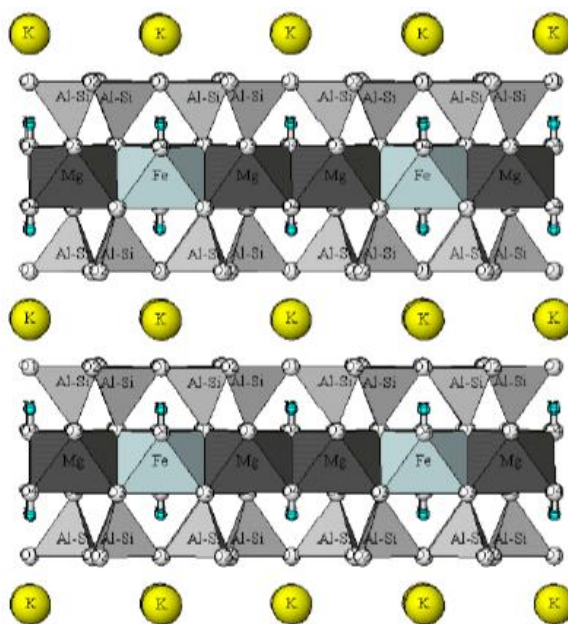


Figura 7 - Representação da estrutura cristalina do tipo 2:1 típica dos minerais classificados como mica.

FONTE: Fonte: <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/Biotite.gif>

Dentre as propriedades químicas e físicas destaca-se a fácil clivagem de lâminas de espessura até de 1µm, a baixa condutividade térmica e elétrica e resistência a mudanças abruptas de temperatura, o que lhe confere grandes aplicações industriais (BALTAR et al., 2008).

3.7.1 Flogopitito

As principais regiões de extração de flogopitito (figura 8) no Brasil são Carnaíba e Socotó na Bahia e Paraná, Marcelino Vieira e Francisco Dantas no estado do Rio Grande do Norte. Em todas essas regiões o mineral é extraído como a rocha encaixante de esmeraldas (BEZERRA, 2010).

As esmeraldas são extraídas junto com a rocha flogopitito, ao ser lapidado ocorre a separação do minério de interesse, a esmeralda, da sua rocha encaixante, o flogopitito, que é descartado como resíduo da mineração. Sendo assim, a utilização dessa rocha nos estudos de rochagem atende aos objetivos de buscar uma fonte alternativa de potássio e possibilitar uma nova utilização para os rejeitos de mineração, o que confirma o aspecto sustentável da técnica de fertilização alternativa.



Figura 8 - Rocha flogopitito, extraída na região de Pindobaçu-BA como rocha encaixante de esmeraldas.

O flogopitito é uma rocha monominerálica, formada pela mica flogopita, que possui estrutura do tipo 2:1, conforme apresentada na figura 9, na qual a compensação da carga negativa gerada pelas substituições isomórficas nas camadas tetraédricas é compensada por intercalação de cátions de potássio, o que confere a essa mica, altos teores de K_2O em sua composição (WYPYCH et al., 2005).

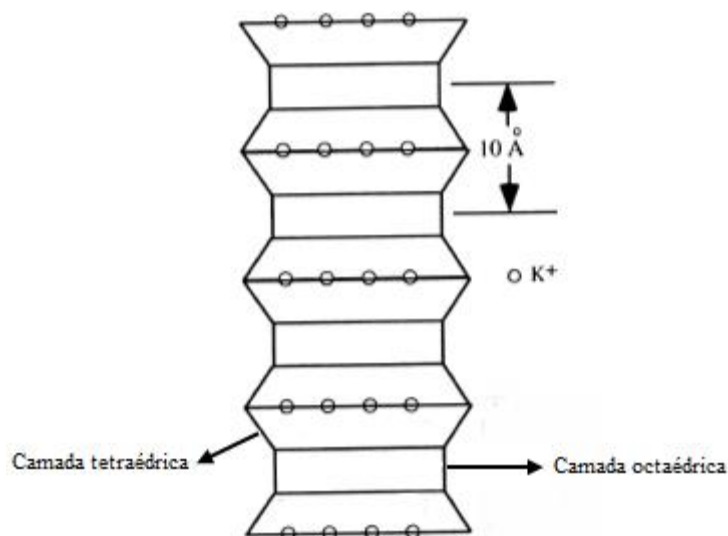


Figura 9 - Estrutura cristalina do mineral flogopita, formado por duas camadas tetraédricas de sílica envolvendo uma camada octaédrica de alumina, com átomos de potássio ligados nos espaços interlamelares para compensar a carga negativa da estrutura. (ADAPTADA: BIGHAM et al., 2001).

Estudos realizados aplicando no solo o flogopitito apenas moído, constataram que apesar dos altos teores de K_2O a rocha não provoca um aumento na quantidade de K trocável presente no solo após um período de incubação de 45 dias (RIBEIRO et al., 2010). Dessa forma torna-se importante estudos que promovam modificações nos minerais presentes na rocha, para que o potássio contido nos espaços interlamelares sejam liberado para fases mais solúveis e assim estejam disponíveis para o solo quando a rocha for aplicada como fonte alternativa do íon para a agroindústria.

3.8 Calcinação

A calcinação é definida como o tratamento térmico a que é submetido carbonatos para a remoção de CO_2 . É um processo endotérmico utilizado na formação de óxidos (ROSENQUIST, 1983). Na prática a calcinação vem sendo utilizada em diversos processos, sendo descrita como o tratamento térmico aplicado a qualquer substância sólida visando a remoção de fases voláteis, a decomposição térmica, a produção de óxidos e a mudança da estrutura de uma substância cristalina (CAMPOS, 2018).

A temperatura de calcinação pode variar desde 400 °C, na qual ocorre a decomposição do calcário, até temperaturas nas faixas de 850 a 1000 °C (SAMPAIO 2008). As propriedades e a estrutura morfológica do produto da calcinação tem dependência direta com a temperatura utilizada no processo e com o tempo de aquecimento. Dessa forma, as modificações promovidas pelo processo são mais intensas

quando realizadas em altas temperaturas e com elevado tempo de residência (HECK, 2017).

O processo de calcinação é amplamente estudado desde a década de 80 visando a solubilização de rochas potássicas, isso se dá pois o processo possui uma simplicidade operacional e viabiliza a inserção de outros materiais a estrutura cristalina, formando novas fases mais solúveis (LEITE, 1985, SCHIMICOSKI, 2019).

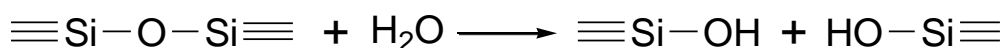
3.9 Ativação mecanoquímica

A ativação mecanoquímica é definida como o processo que promove mudanças químicas e físico-químicas no material, quando esse é submetido à aplicação de energia mecânica (BALÁZ, 2008). A energia mecânica aplicada promove a formação de alterações estruturais na superfície do material, esses defeitos resultam na emissão de fótons, elétrons ou fragmentos, que provocam modificações no retículo cristalino o que pode ocasionar um aquecimento local que torna favorável algumas reações pouco usuais.

A relação entre as propriedades físico-químicas do sólido com as interações presentes em sua superfície foi estudada pela primeira vez por Rehbinder em 1928 (MALKIN, 2012). No estudo ficou definido que a dureza do sólido era influenciada pela interação desse com o ambiente e a adsorção de moléculas na superfície do sólido tornava a interação das moléculas superficiais com o retículo cristalino mais fracas. Ao ser fraturado o sólido expõe uma nova região ao ambiente, formando uma nova superfície, essa região possui orbitais reativos que podem interagir quimicamente com outras espécies (BALL, 2006).

Os minerais presentes nas rochas ativadas mecanoquimicamente reagem com a água, entretanto, a cinética dessa reação é muito lenta. As deformações promovidas durante o processo de ativação aceleram essas reações, viabilizando a hidrólise da ligação do siloxano (equação 1), o que facilita a ruptura da rede cristalina e viabiliza a formação de novas fases, amorfas ou cristalinas (BERSHTEIN, 1987).

Equação 1 - Reação de hidrólise do grupo siloxano presente nas rochas, reação essa que é acelerada durante o processo de ativação mecanoquímica



Até a década de 50 o desenvolvimento dessa técnica de ativação se deu lentamente, focado em minerais, compostos inorgânicos e polímeros. A partir da década

de 60 vários grupos focados no desenvolvimento da ativação mecanoquímica foram criados na União Soviética e na Europa, o que difundiu o método e aumentou suas áreas de aplicação (TAKACS, 2013). A grande vantagem desse método é que esse permite a síntese de novos materiais sem a utilização de solventes, em condições ambientais de temperatura e pressão e sem a formação de resíduos, características essas que fazem com que a metodologia seja aplicada atualmente nas rotas de química verde (JONES, 2014).

3.10 Extração

Durante o processo de extração a rocha é submetida a um processo de intemperismo, Processo esse, que é definido como o desgastes sofridas pela rocha por meio de processos físicos, químicos e biológicos quando essas são expostas a elevadas concentrações de agentes lixiviantes, alterações essas que tem dependência direta com a natureza da rocha, a natureza do agente lixiviante e as condições que controlam os equilíbrios das reações (KAMPF et. al., 2009). A dissolução dos minerais promovidas durante o processo de intemperismo culminam na liberação de alguns componentes da estrutura cristalina e na formação de novas fases estáveis.

Um componente importante para o processo de extração é o agente lixiviante. Essa substância é o que promove a reação, dessa forma deve possuir algumas características como: rápida solubilização dos minerais de interesse, um custo baixo e ser de fácil acesso no mercado, deve possuir força suficiente para romper as ligações estruturais e disponibilizar os elementos para a solução. Os agentes lixiviantes podem ser ácidos, bases, soluções alcalinas e até mesmo água, dependendo do material que se deseja solubilizar, dentre esses os ácidos são os com maior área de aplicação (GUPTA, 1990).

Ao analisar o processo de extração em rochas classificadas como silicatos, temos que as reações de hidrólise são as que governam o processo de dissolução desses minerais (CARVALHO, 1995). Em condições ácidas os oxigênios presentes nos tetraedros da estrutura cristalina, são protonados pelos íons H^+ em solução formando íons hidroxila (OH^-), Essa interação enfraquece a ligação do oxigênio com o Si, o resultado desse enfraquecimento da ligação é a liberação dos íons alcalinos, Na^+ e K^+ , e alcalinos terrosos, Ca^{2+} e Mg^{2+} , para a fase líquida, como durante o processo de dissolução ocorre a formação de uma nova fase cristalina, o processo é classificado como dissolução incongruente (SOUZA, 2014). A equação 2 apresenta a reação de hidrólise do feldspato microclínio em meio ácido, na qual é possível observa a liberação do cátion potássio para a solução.

Equação 2- Reação de hidrólise dos silicatos em meio ácido, presentes durante o processo de extração, que culminam na liberação de íons K^+ na solução.



Segundo Toledo e colaboradores (2008), as reações de hidrólise progridem enquanto é mantido as condições necessárias do agente lixiviante, sendo necessário a renovação das soluções extratantes e a eliminação dos componentes solúveis do sistema, para que não ocorra a saturação do meio extrator.

3.11 Espectrometria de emissão atômica por chama (FAES)

A espectrometria de emissão em chama é também chamada de Fotometria de chama. Quando as linhas de emissão são selecionadas por monocromadores, a técnica é denominada espectrometria de emissão atômica por chama e no caso de a seleção ser feita por filtros, a técnica é chamada de fotometria de chama. A fotometria de chama é uma técnica mono-elementar baseada na emissão de energia por átomos livres no estado gasoso, presentes em chama. A técnica foi completamente aceita a partir de 1960, sendo atualmente utilizada na determinação de elementos em concentrações de $mg L^{-1}$ presentes em uma vasta gama de amostras (SKOOG et al., 2007). A fotometria de chama é utilizada para a determinação de Na, K, Li e Ca.

Nessa técnica a solução analisada é nebulizada e colocada em contato com a chama, que promove a atomização desses íons, átomos esses que são excitados por meio de absorção de luz em comprimentos de ondas adequados. Esses átomos excitados ao voltarem para o estado fundamental emitem luz que é detectada (figura 10). A quantidade de luz emitida é diretamente proporcional a ao número de átomos excitados presentes na chama.

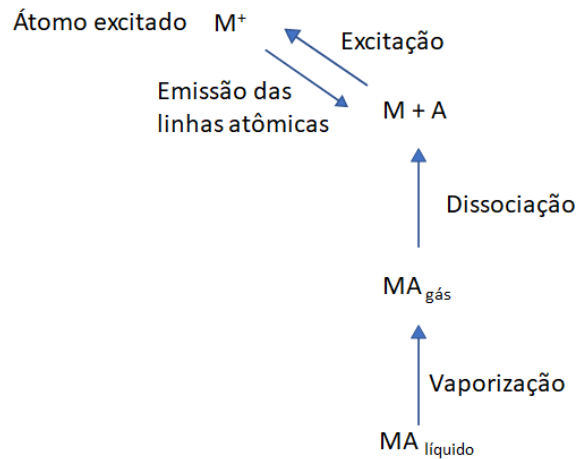


Figura 10 - Sequência de reações dentro do espectrômetro de emissão atômica por chama, desde a vaporização do íon em solução até o átomo retornar ao seu estado fundamental

Quando comparada as técnicas de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas (ICP-MS), a técnica de emissão atômica com chama possui algumas limitações. As vantagens da FAES são a facilidade de operação, baixo custo de equipamentos e operacional, menor possibilidade de interferência por sobreposição de linhas. Entretanto, sua maior desvantagem em relação ao ICP OES e ao ICP-MS é o fato dessa ser uma técnica mono-elementar, enquanto as demais são classificadas como multi-elementares. Além disso possui pequena faixa linear de trabalho e dificuldade na quantificação de elementos não metálicos (AMORIM et al., 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e Beneficiamento

A amostra de flogopitito estudada foi coletada na Serra da Carnaíba na região de Pindobaçu no estado da Bahia conforme destacado no mapa da figura 11, e é o subproduto da exploração de esmeraldas.

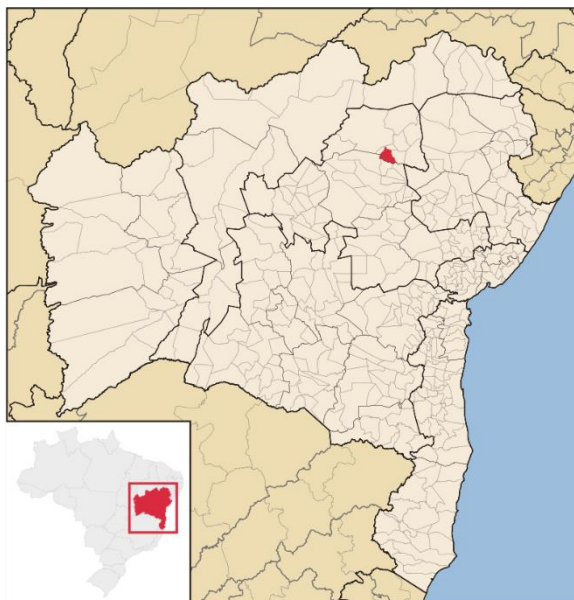


Figura 11-Região de Pindobaçu-BA, da qual é proveniente a rocha flogopitito utilizada no estudo

As etapas utilizadas no preparo e no beneficiamento da amostra de flogopitito foi detalhado no diagrama de blocos apresentados na figura 12.

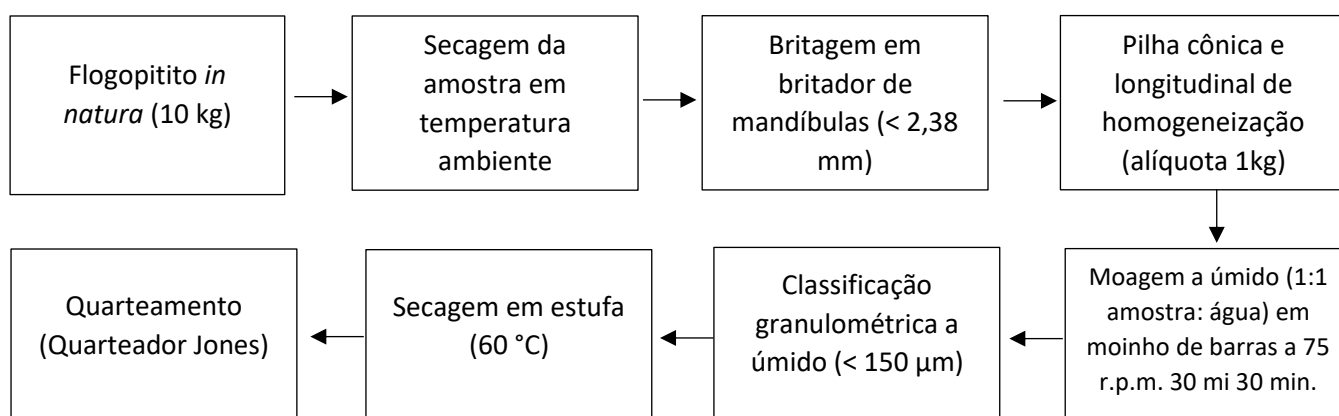


Figura 12- Diagrama de blocos referente as etapas de preparação e beneficiamento do flogopitito

De início a amostra coletada foi aberta e seca em temperatura ambiente na sombra. Assim, aproximadamente, 10 Kg de amostra *in natura* foi cominuída a seco em um britador de mandíbulas da marca ESSA, modelo 185020, em circuito fechado com uma peneira de abertura de 2,38 mm, figura 13. A seguir a rocha foi homogeneizada em pilha cônica e longitudinal, de onde foram coletadas alíquotas de 1 kg, figura 14.



Figura 13- Britador de mandíbulas utilizado na etapa de britagem



Figura 14- Pilha cônica para a homogeneização da amostra de flogopitito abaixo de 2,38 mm.

A amostra homogeneizada foi submetida a moagem a úmido (1:1 rocha: água da rede de distribuição) em moinho de barras de aço inoxidável, contendo 10 barras de 20 mm e rotor modelo WLI 02042, durante 30 min a 75 r.p.m. figura 15.

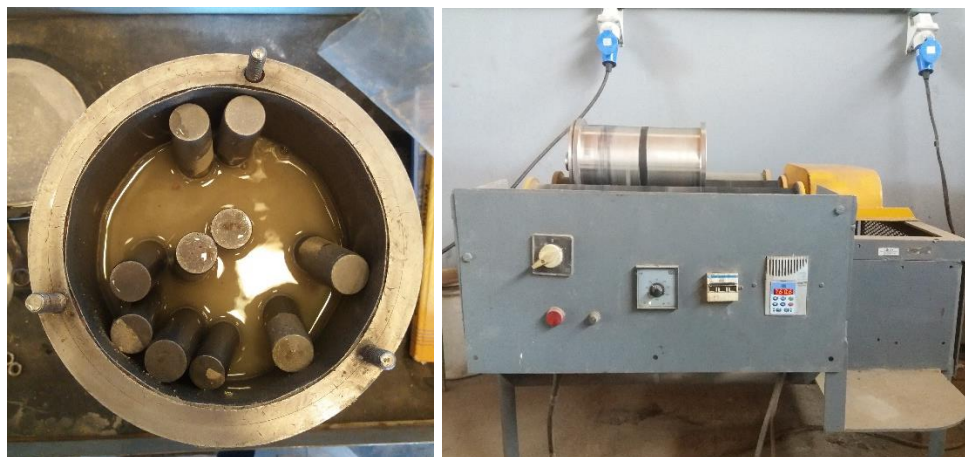


Figura 15 - Moinho de barras utilizado na moagem a úmido 1:1 (rocha:água)

Após a moagem a amostra foi classificada por análise granulométrica a úmido em peneirador vibratório da marca Assitec Engenharia, modelo PVA a 945 r.p.m. utilizando um conjunto de peneiras com aberturas desde 1,2 mm até 150 μm , figura 16. Todas as frações foram secas em estufa a 60 °C por 24 h e posteriormente desagregadas com rolo de PVC de forma manual e arquivadas. A fração menor que 150 μm , foi desagregada homogeneizada e quarteada utilizando quarteador do tipo Jones e posteriormente encaminhada para os ensaios de caracterização e de modificação estrutural.



Figura 16 - Análise granulométrica da amostra de flogopitito desde 1,2 mm até 150 μm

4.2 Caracterização da Rocha Flogopitito

As amostras classificadas abaixo de 150 μm foram desagregadas e maceradas em grau e pistilo de ágata e classificadas abaixo de 106 μm . Assim as amostras foram encaminhadas a difratometria de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Para a difração de raios X foi utilizado o método pó, para qual as pastilhas foram produzidas. Os difratogramas foram gerados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação, radiação $\text{Co K}\alpha$ (40 kV/40 mA), 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.

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho das amostras foram obtidos usando o equipamento Nicolet 6700-FTIR equipado com Transformada de Fourier Reflectância Difusa. Espectro na faixa de 4.000 a 500 cm^{-1} , foram obtidos pela co-adição de 64 scans com resolução de 4.000 cm^{-1} . As amostras foram misturadas e homogeneizadas, em gral de ágata com almofariz, com brometo de potássio (KBr).

4.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

Para as análises químicas de fluorescência de raios X, foi utilizado o espectrômetro do modelo AXIOS MAX- Panalytical Primeiro. Sendo realizada a perda por calcinação utilizando uma massa de 0,2000 g em um cadinho de porcelana, que foi pesado, novamente, após 16 h de calcinação em mufla a 1000 °C. O restante da amostra foi seca em estufa a 100 °C por 24 h, em seguida foi adicionado a 3,0000 g de amostra 0,3000 g do aglomerante ácido bórico. Depois da amostra ser desagregada, a pastilha foi formada com base de ácido bórico em prensa VANEON, modelo 20 mm, por 3 séries de pressão de 10, 15 e 20 toneladas.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram caracterizadas num microscópio eletrônico de varredura, modelo FEI Quanta 25 FEG, operando a 25,00 K. As amostras foram previamente metalizadas com latão em equipamento LEICA EM ACE600.

4.3 Beneficiamento por meio da Modificação Estrutural da Rocha Flogopitito

A proposta experimental para a modificação estrutural da rocha estudada utilizou processos físicos e físico-químicos de calcinação, moagem e extração. A influência da adição de material fundente na modificação estrutural também foi avaliada, neste caso, foi utilizado o óxido de cálcio. Após o estudo as amostras foram caracterizadas por DRX e IV nas mesmas condições descritas no item 4.2 e por fotometria de chama

4.3.1 Adição de óxido de cálcio

A adição de óxido de cálcio a amostra de flogopitito foi realizada por meio de dois procedimentos: adição manual e por meio da moagem que foi chamada de ativação mecanoquímica.

Adição Manual

A amostra de flogopitito, *in natura* com granulometria menor que 150 μm , foi homogeneizada com óxido de cálcio. Para isso, a adição de óxido de cálcio foi realizada pesando em um recipiente plástico, utilizando a balança 135g da rocha flogopitito beneficiada, juntamente com 15 g de CaO (10% m/m), que foram misturados manualmente com auxílio de uma espátula metálica e através de movimentos homogeneização do recipiente plástico. A amostra, já homogeneizada foi transferida para um cadinho cerâmico e encaminhada a calcinação

Ativação mecanoquímica

Nesta etapa, a amostra *in natura* com granulometria menor que 150 μm , foi submetida a ativação mecanoquímica na presença de CaO na proporção de 10% m/m. Para tanto, a ativação mecanoquímica foi realizada num moinho de barras de aço inoxidável (conforme descrito no item 4.1), na proporção 1:1 de amostra e água, sendo usado ao todo a massa de 500 g (450 g de rocha e 50 g de CaO). A ativação mecanoquímica foi realizada em três tempos diferentes, 30, 60 e 90 min operando a 75 r.p.m., conforme visualizado por meio da figura 17.



Figura 17 – A direita moinho utilizado na etapa de ativação mecanoquímica com 10% m/m de CaO (450g de amostra: 50 gramas CaO) e a esquerda a moagem a 75 r.p.m

4.3.2 Calcinação

Os ensaios de calcinação foram realizados com a amostra *in natura* com granulometria menor que 150 μm e com as amostras em que o óxido de cálcio foi adicionado de forma manual e por ativação mecanoquímica.

Flogopitito *in natura* com granulometria menor que 150 μm e após a adição manual de CaO

As amostras foram submetidas a calcinação em forno tipo mufla digital da marca Thermolyne modelo 48000 funance (figura 18) por 4 h, nas temperaturas de 600, 800 e 1200°C. Após o período de calcinação descrito, a amostra, juntamente com o cadinho, foram submetidas ao choque térmico, sendo colocada em contato com água destilada em temperatura ambiente.

Flogopitito após a ativação mecanoquímica

As amostras ativadas mecanoquimicamente, nos tempos de 30, 60 e 90 min, foram calcinadas em forno tipo mufla digital da marca Thermolyne modelo 48000 funance (figura 18) da marca por 4 h, nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C.



Figura 18- Mufla utilizada na etapa de calcinação das amostras

4.3.3 Extração

Após os experimentos de modificação estrutural da rocha, as amostras foram submetidas a ensaios de extração para avaliar a disponibilidade de íons K^+ . Assim, foi preparada uma solução 0,1 mol L^{-1} de ácido cítrico ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$), pesando em balança analítica 21,0 g do ácido que foi dissolvido e avolumado com água destilada em balão volumétrico de 1,00 L.

Em erlenmeyer de 250 mL foi pesado 5,00 g de amostra e com proveta foram transferidas 50 mL da solução extratora. Posteriormente, cada um dos erlenmeyers foi colocado em mesa agitadora orbitalar da marca Novatécnica modelo NT-155, figura 19.

As amostras foram submetidas ao período de agitação por 24, 48 e 96 h à 200 r.p.m. Após o tempo de contato, as amostras foram filtradas em papel de filtro sendo o líquido lixiviado reservado em refrigerador para posterior análise da concentração de íons potássio por meio da fotometria de chama, e a amostra sólida levada a estufa à 60°C para secar e arquivada.



Figura 19 - Mesa agitadora da marca Novatécnica modelo NT-155, utilizada nos ensaios de extração

4.6 Fotometria de chama

As amostras lixiviadas e filtradas foram caracterizadas por emissão atômica. Para tanto, foi utilizado o espectrômetro de chama Analyser 910M, figura 20. Para a análise dos resultados foi preparada uma curva de calibração com faixa linear de 5 até 50 mgL⁻¹.

Foi realizada uma medida prévia da concentração de potássio na amostra, determinando-se o fator de diluição de cada amostra, para que os resultados estivessem dentro da curva de calibração. A diluição foi feita utilizando balões volumétricos de 10,00 mL, pipetas volumétricas de 1,00 mL e água destilada. Com as amostras diluídas realizou-se a análise e a interpretação dos dados obtidos.



Figura 20 - Espectrômetro de chama, utilizado nas análises de quantificação de K solúvel

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da amostra de flogopitito *in natura*

A composição mineralógica da amostra foi determinada por meio da técnica de difração de raios X (DRX) que fornece informações qualitativa a respeito dos minerais que compõem a rocha. O DRX da amostra de flogopitito *in natura* está apresentado na figura 21.

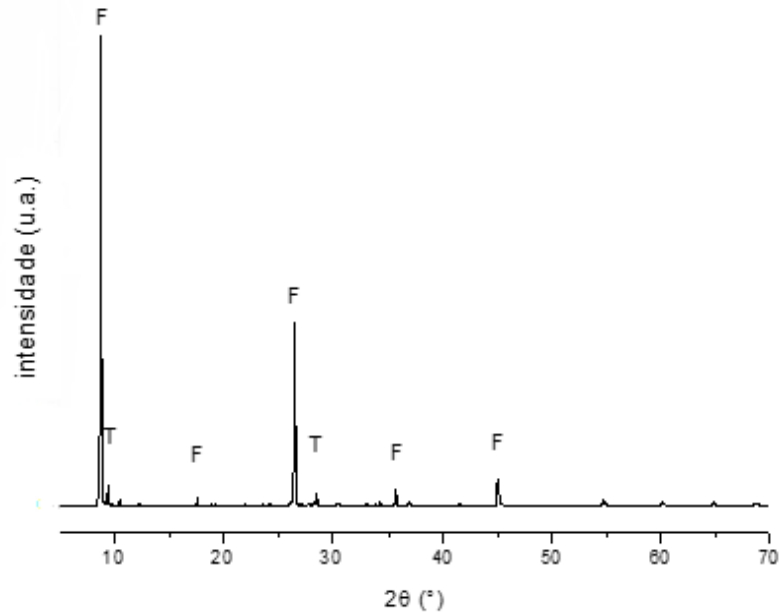


Figura 21- Difratogramas de raios X (DRXs Co(K α)) da amostra *in natura* da rocha flogopitito com granulometria menor que 150 μm . F = Flogopita ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e T= talco magnésiano ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 21 nota-se que a amostra *in natura* é composta principalmente pelo mineral flogopita $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, que é evidenciado pela presença de picos característicos nos valores de 10,90 e 33,18° (2θ). Além da flogopita, que é o constituinte majoritário da rocha, observa-se também a presença do mineral talco magnésiano, que é caracterizado pela ocorrência de picos nos valores de 10,29 e 31,19° (2θ). Essa composição é representativa das amostras de flogopitito da região de Pindobaçu - BA, de onde a rocha estudada é proveniente (SILVA et. al., 2009).

Na tabela 2 é apresentada a composição química da rocha flogopitito convertida em teores de óxidos obtida por meio da espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A FRX é uma técnica semiquantitativa que fornece a composição química da amostra.

Tabela 2- Composição química da amostra in natura da rocha flogopitito com granulometria abaixo de 150 μm obtida pela FRX

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K₂O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	NiO	PPC*
Teor (%)	39,9	10,1	17,5	8,60	8,26	0,54	0,51	0,18	0,14	12,0

*Perda por calcinação

Por meio da análise dos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que a amostra é composta por um alto teor de sílica (39,9%) e de alumina (10,1%). Esses dados estão de acordo com o que se espera de uma rocha constituída, principalmente, por um mineral com as características da flogopita, que é classificado como um alumino-silicato. O elevado teor de MgO (17,5%) confirma a presença do mineral talco magnésiano, que foi determinado pela técnica de DRX. Os teores obtidos por FRX confirmam os resultados de DRX e são condizentes com os teores encontrados para outras amostras de flogopitito estudada (SILVA, 2013, a e MACEDO et al., 2018).

Segundo o difratograma (figura 21) a amostra é composta majoritariamente por flogopita, o que explica os 8,26% de K₂O determinados pela FRX, visto que o cátion está inserido na estrutura cristalina do mineral. O que é importante para o trabalho, visto que os minerais classificados como mica, como é o caso da flogopita, liberam os K⁺ mais facilmente que os minerais feldspatos. Isso ocorre pois o K⁺ ocupa as posições interlamelares da estrutura cristalina do tipo 2:1, estabilizando a carga superficial da rede formando apenas ligações fracas, dessa forma o cátion pode ser substituído por íons semelhantes, como Na⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, durante o processo de intemperismo (BERGMANN et al., 2016).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) foi utilizada para determinar a composição da amostra por meio das vibrações representativas das ligações presentes. O espectro IV obtido para a amostra *in natura* é apresentado na figura 22

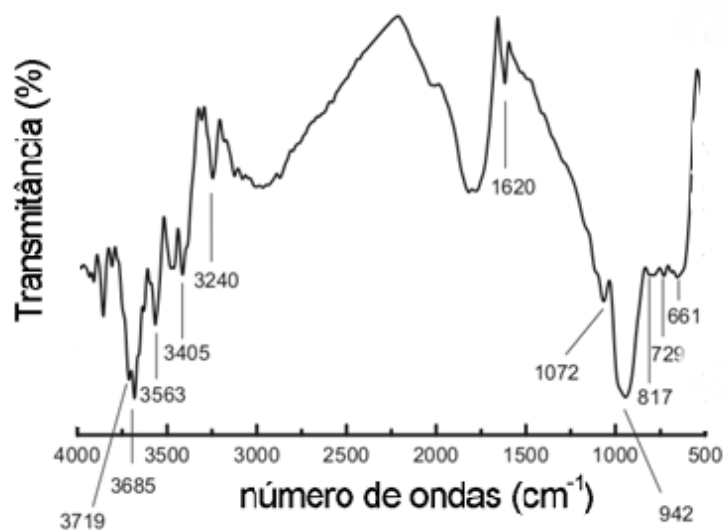


Figura 22-Espectro no infravermelho (IV) da amostra in natura de flogopitito com granulometria abaixo de 150 μm .

Ao analisar os resultados apresentados no espectro de IV, que são resumidos na tabela 3, foram observadas bandas características da flogopita (BIGHAM et al., 2001), que são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3- Vibrações características das ligações presentes na amostra de flogopitito obtida pelo IV.

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

A banda na região de 3719 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação O-H para o grupamento $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bandas nas regiões de $3700\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ é representativa da deformação axial da ligação Si-OH. A banda em 1072 cm^{-1} é característica da ligação Si-O-Si e a banda de 942 cm^{-1} das vibrações referentes a ligação Al-OH. Bandas associadas a vibração da ligação Al-Si-O foi observada na região de $660\text{-}730 \text{ cm}^{-1}$, vibração da ligação Al-O do grupo AlO_4 foi inferida na região de 817 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1994;

BIGHAM et.al., 2001). As bandas supracitadas são características da fase mineral flogopita que é o principal constituinte da rocha em estudo.

Como o espectro apresentado está na região de 4000 a 500 cm^{-1} , não é possível observar as bandas características do potássio que seriam observadas na região de 120 a 60 cm^{-1} .

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada com o objetivo de complementar a caracterização da amostra. Ao contrário das demais técnicas usadas nesse TCC, a MEV quando utiliza o método de elétron secundário, não fornece informações sobre a composição da amostra, mas sim sobre sua morfologia. As imagens obtidas para o flogopitito por meio de MEV são apresentadas na figura 23.

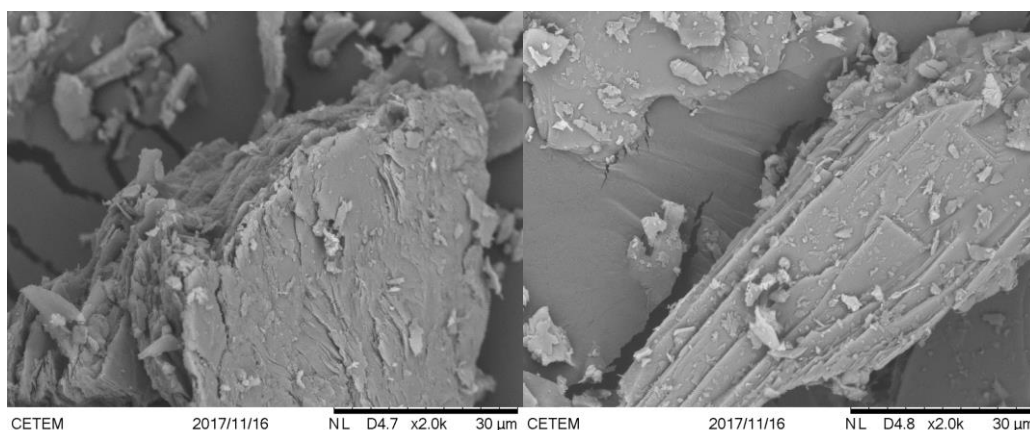


Figura 23- Imagens obtidas na microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da rocha flogopitito in natura, fração menor que 150 μm .

Observa-se nas imagens da Figura 23 que a amostra possui hábito lamelar, que é característico do grupo das micas, do qual o mineral flogopita faz parte (RIZZO et. al., 2013). O hábito lamelar é observado nessa classe de minerais, pois a sua unidade cristalina é do tipo 2:1, na qual duas camadas tetraédricas de sílica circundam uma camada octaédrica de alumina, formando as lamelas. O que confere ao material essa superfície que remete a um aglomerado de folhas empilhadas conforme observado

O teor de potássio solúvel na amostra, ou seja, a quantidade de potássio disponível para a liberação no solo, foi determinada pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama (FAES), na qual foi analisada a solução extratora de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0,1 mol L^{-1} que permaneceu em contato com a amostra *in natura* durante 96 h. Os resultados indicaram que dos 82,6 g L^{-1} de potássio presente na amostra *in natura*

apenas 0,450 g L⁻¹ estava na forma de potássio trocável, o que é equivalente a 0,54% da concentração de potássio presente na amostra.

5.2 Modificação Estrutural do Flogopitito

Analisando os resultados de caracterização apresentados na seção anterior, pode-se perceber que o flogopitito tem um teor de potássio considerável na sua composição química, tornando-o um bom candidato a ser usado como fonte de potássio para a obtenção de um fertilizante alternativo de potássio que favoreça a agroindústria nacional. No entanto, mesmo apresentando um alto teor de potássio, apenas uma pequena quantidade desse nutriente está disponível para ser prontamente liberado no solo. Dessa forma, para que o flogopitito possa ser considerado como uma fonte promissora de potássio para a agricultura é necessário que alguns tipos de tratamento sejam aplicados de modo a aumentar o seu potencial. Sendo assim, ensaios de calcinação com a adição de CaO, assim como ensaios de moagem com adição de CaO foram realizados com essa finalidade.

5.2.1 Ensaios de calcinação com adição de CaO 10%*m/m*

De acordo com estudos prévios realizados em nosso grupo de pesquisa, sabe-se que algumas rochas, quando calcinadas a temperaturas altas passam por modificações estruturais importantes devido a formação de fases mais ou menos solúveis (SILVA et al., 2013).

Quando há formação majoritária de uma fase mais solúvel, na maioria dos casos já vistos nos estudos, há formação de fase vítrea com alta absorção de íon Ca²⁺, que é um íon modificador de rede bastante eficiente (FONTOURA, 2017 e SOARES, 2016). Sabendo disso, para a aplicação da metodologia de calcinação nesse trabalho de conclusão de curso, foi utilizado o óxido de cálcio CaO como material fundente. Assim a presença desse óxido no sistema promove a formação de novas fases cristalinas com o Ca²⁺ incorporado, ou ainda a incorporação desses cátions a superfície das redes vítreas, caso essas sejam formadas, tornando-as mais solúveis (FELIX, 2014).

Para que os defeitos e as modificações estruturais promovidas na amostra durante a ativação térmica fossem mantidos, essas foram resfriadas de maneira brusca, por meio de um choque térmico promovido pelo contato com a água destilada a temperatura ambiente. O resfriamento lento poderia viabilizar a reorganização dos átomos constituintes da estrutura cristalina, viabilizando assim a formação de ligações químicas

com o potássio, o que o inseriria novamente na rede cristalina e diminuiria a sua solubilidade (FELIX, 2014).

Após a adição de CaO e de ensaios de calcinação, as amostras foram submetidas a etapa de extração com $C_6H_8O_7$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos três tempos previamente determinados, sendo o potássio solúvel determinado por meio da FAES. Os resultados dos experimentos podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4- Resultados de K^+ disponível dos ensaios extração da rocha flogopitito com granulometria menor que $150 \mu\text{m}$, submetida a ensaios de modificação estrutural por calcinação.

Condições Experimentais		K ⁺ Solúvel (g L ⁻¹)					
		Sem CaO			Com CaO 10% m/m		
Calcinação 4h		600	900	1200	600	900	1200
Temperatura (°C)		600	900	1200	600	900	1200
Tempo de Extração (h)	24	0,351	0,225	0,530	0,625	0,614	4,14
	48	0,246	0,340	0,361	0,666	0,299	2,25
	96	0,118	0,404	0,112	0,425	0,444	1,25

*Teor de K^+ disponível para o flogopitito *in natura* = $0,450 \text{ g L}^{-1}$

Dentre os resultados obtidos, destacaram-se os ensaios nos quais o flogopitito foi calcinado a 1200°C com CaO e extraído 24, 48 e 96 h. Para esses ensaios, os teores de K^+ extraídos foram de $4,14 \text{ g L}^{-1}$, $2,25 \text{ g L}^{-1}$ e $1,25 \text{ g L}^{-1}$ para os tempos de 24, 48 e 96 h, respectivamente. Em termos de % esses teores equivalem, 5,01, 2,72 e 1,51%, respectivamente, de todo o potássio presente na rocha.

Quando comparamos os resultados de extração obtidos após o tratamento do flogopitito com o valor obtido antes do tratamento (0,54%) percebemos que houve um aumento da ordem de 10 vezes na liberação de potássio. Esse aumento pode ser explicado com base na análise dos resultados de DRX e IV das amostras tratadas. A Figura 24 ilustra os DRXs das amostras calcinadas por 4 h, a 1200°C e submetidas aos ensaios de extração por 24, 48 e 96 h.

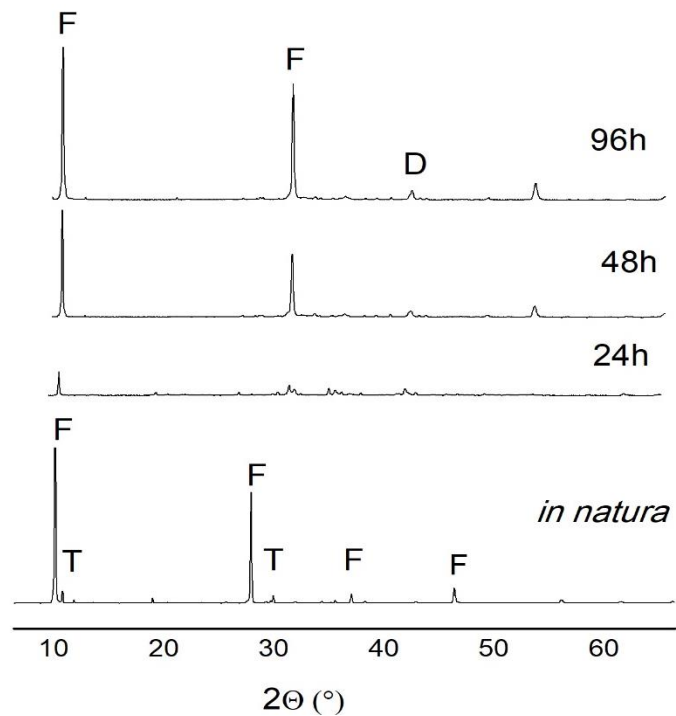


Figura 24 -Difratogramas de raios X (Co(K α)) obtidos das amostras de flogopitito, *in natura* e calcinadas a 1.200 °C por 4 h com 10% m/m de CaO e extraídas com C₆H₈O₇ a 0,1 mol L⁻¹ por 24, 48 e 96 h, F = Flogopita (KMg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) D = Diopsídio (CaMgSi₂O₆) e T= talco magnésiano (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)

A análise dos difratogramas das amostras calcinadas a 1200°C mostraram que não houve formação de novas fases cristalinas com o potássio incorporado e, além disso, houve diminuição na intensidade dos picos característicos da flogopita quando comparado com o difratograma da amostra *in natura*. Dessa forma, analisando os teores de potássio trocável disponível apresentados na tabela 4 pode-se notar que o aumento da disponibilidade do potássio está relacionado com a diminuição na intensidade dos picos referentes a flogopita, indicando que, nesse momento, houve ruptura parcial na estrutura do mineral, tornando o acesso da solução extratora aos íons potássio que constituem o mineral mais propício dessa maneira, a não formação de novas fases minerais que contém potássio, associada a diminuição da intensidade dos picos referentes a flogopita justificam o aumento da solubilidade do potássio. (SANTOS et al., 2017).

Analisando os dados da tabela 4, nota-se que com o aumento do tempo de contato entre a amostra e a solução extratora houve a diminuição do teor de potássio liberado. Esse, resultado não está de acordo com o que era esperado para esse tipo de ensaio uma vez que com o aumento do tempo de contato a concentração de potássio trocável deveria aumentar.

Os silicatos quando em contato com meio extrator ácido sofrem reações de hidrólise, na qual átomos de oxigênios dos sítios tetraédricos são protonados pelos íons H^+ , enfraquecendo a ligação do oxigênio com o Si e viabilizando a liberação dos íons alcalinos presentes (CARVALHO, 1995 e TOLEDO et al.,2008). A equação 3 apresenta o equilíbrio estabelecido pela fase mineral flogopita e o meio extrator ácido.

Equação 3- Reação de hidrólise que ocorre na fase mineral flogopita ao ser colocada em contato com a solução extratora ácida, liberando os íons K



Assim, a medida que a flogopita fica em contato com o ácido cítrico, a reação de dissolução, representada pela equação 3 ocorre, promovendo o aumento da concentração de íons potássio na fase aquosa. Analisando os dados da tabela 4 para as amostras extraídas durante 24 h nota-se que o aumento da concentração do íon na fase aquosa acontece. Esses dados podem ser relacionados a queda da intensidade do pico de flogopita dessa amostra, apresentado na figura 24. Logo pode-se confirmar que nas primeiras 24 h de extração ocorreu a dissolução da fase mineral e a conseqüente liberação de potássio para a solução.

No entanto, com o aumento do tempo de extração há diminuição na quantidade de potássio liberado. Analisando esses dados de liberação de potássio junto dos difratogramas de raios X pode-se notar que, com o aumento no tempo de extração, há também aumento na intensidade dos picos referentes a flogopita. Esses dados nos levam a crer que após a dissolução de potássio atingir um patamar específico de saturação, possivelmente aconteça a reversão do equilíbrio químico para a reação representada pela equação 3 e a restauração da estrutura da flogopita. Por esse motivo, possivelmente, pode-se entender a diminuição na quantidade de potássio em solução.

Outro processo que ocorre durante a extração que pode influenciar a solubilidade do íon potássio é a liberação do Mg^{2+} presente no mineral flogopita. Ao ser colocada em contato com o meio extrator o mineral flogopita sofre um inchamento de suas lamelas, quanto maior o tempo de extração mais afastadas estão essas lamelas o que possibilita a liberação dos íons magnésio presente no mineral. O magnésio em solução pode formar um complexo estável com os íons citratos do meio extrator, o que culmina com um retorno do K^+ para a fase sólida, promovendo a reestruturação da flogopita. Essa

influência da liberação do Mg^{2+} e da possível formação dos complexos será estudada de maneira mais profunda em trabalhos realizados futuramente.

O rearranjo da fase flogopita, também foi confirmado ao observar-se os IV das amostras, figura 25. Uma queda na transmitância (%) da banda próxima a 3.500 cm^{-1} que é característica das ligações O-H presentes nessa fase cristalina foi identificada. O que também contribui para a hipótese do rearranjo estrutural durante os ensaios de calcinação.

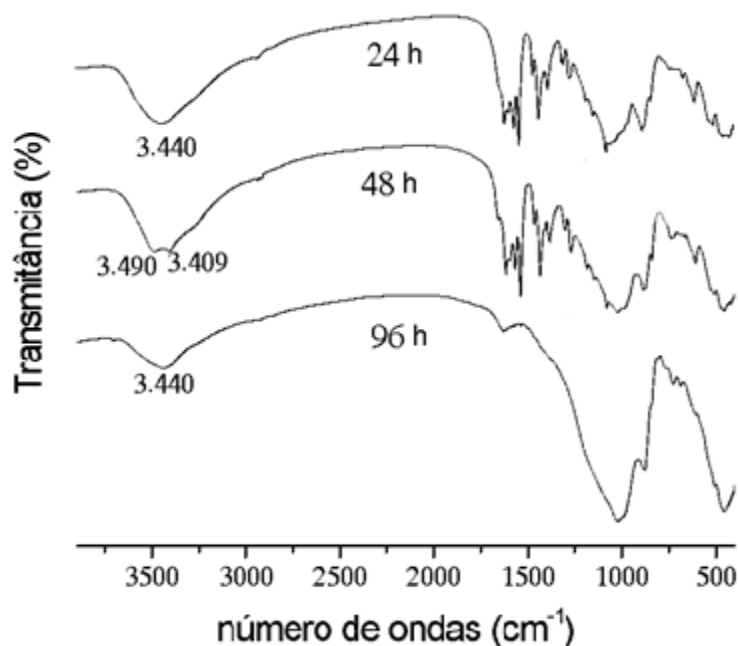


Figura 25- Espectros no infravermelho (IV) das amostras de flogopitito calcinadas a 1.200°C por 4 h com 10% m/m de CaO e extraídas com $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ a $0,1\text{ mol L}^{-1}$ por 24, 48 e 96 h. Diminuição da banda em 3440 cm^{-1} característico da flogopita e surgimento de bandas na região de 1100 cm^{-1} referente a rede vítrea rica em sílica e modificada por CaO

5.2.2 Ensaios de ativação mecanoquímica com 10% CaO m/m

A outra metodologia aplicada visando a modificação estrutural da rocha foi a ativação mecanoquímica. Nesse processo, o mineral ao ser submetido a esforços mecânicos sofre distorções em sua rede cristalina, o que viabiliza algumas reações químicas, que não ocorreriam apenas com a ativação térmica (AZEVEDO, *et al.*, 2006). Quando a ativação mecanoquímica é realizada seguida de uma etapa de calcinação, o propósito é promover a desordem da estrutura cristalina do mineral, transformando-o em uma estrutura amorfa. Por questões de infraestrutura e problemas técnicos na mufla utilizada nos primeiros ensaios, foi necessário realizar uma modificação na temperatura mais elevada de calcinação realizadas após o processo de ativação mecanoquímica.

Os resultados para as amostras extraídas com ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após serem ativadas mecanoquimicamente e calcinadas são apresentados na tabela 5.

Tabela 5- Resultados de K^+ disponível dos ensaios extração da rocha flogopitito com granulometria menor que $150 \mu\text{m}$, submetida a ensaios de modificação estrutural por ativação mecanoquímica com 10% m/m de CaO .

Condições Experimentais		K^+ Solúvel (g L^{-1})								
		Ativação 30 min			Ativação 60 min			Ativação 90 min		
Tempo de extração (h)	Calцинаção 4h	600	800	1000	600	800	1000	600	800	1000
		24	0,243	0,232	8,07	0,250	0,180	10,6	0,171	0,180
48	0,171	0,136	9,11	0,310	0,180	20,8	0,197	0,154	25,1	
96	0,258	0,197	9,64	0,267	0,145	10,6	0,206	0,145	13,9	

* Teor de K^+ disponível para o flogopitito *in natura* = $0,450 \text{g L}^{-1}$

Dentre os resultados apresentados na tabela 5 destacam-se os obtidos para as amostras ativadas mecanoquimicamente por 90 min, calcinadas a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e extraídas durante 24, 48 e 96 h. Os teores de potássio solúvel obtido foram de $22,9 \text{ g L}^{-1}$ para a amostra extraída por 24 h, $25,1 \text{ g L}^{-1}$ por 48 h e $13,9 \text{ g L}^{-1}$ por 96 h. Esses teores representam respectivamente 27,7, 30,4 e 16,8%, de todo potássio presente na amostra, percentuais bem significativos, ao serem comparados com os 0,54% de K^+ solúvel na amostra *in natura*.

O aumento de 56 vezes na solubilidade do potássio pode ser explicado por meio da interpretação dos DRXs e dos IVs das amostras. Os DRXs das amostras que foram submetidas ao processo de ativação mecanoquímica durante 90 min e em seguida calcinadas durante 4 h a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e extraídas 24, 48 e 96 h são apresentados na Figura 26.

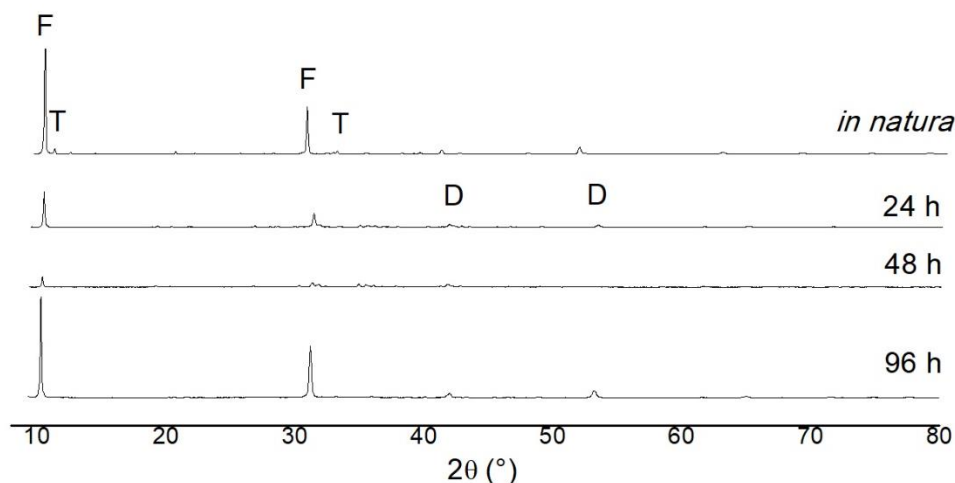


Figura 26- Difratomogramas de raios X (Co(K α)) obtidos das amostras de flogopitito ativadas mecanoquimicamente com 10% m/m de CaO durante 90 min, calcinadas a 1.000 °C por 4 h com e extraídas com C₆H₈O₇ a 0,1 mol L⁻¹ por 24, 48 e 96 h, F = Flogopita (KMg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), D = Diopsídio (CaMgSi₂O₆) e T= talco magnesiano (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)

Ao analisar os difratogramas da Figura 26, observa-se que, assim como nas amostras que passaram por adição mecânica de CaO, ocorreu a diminuição da intensidade dos picos referente ao mineral flogopita (KMg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), se comparadas a amostra *in natura*. Além disso, não se observou a formação de nenhuma fase cristalina estável com K⁺ inserido. Nota-se também, que ocorreu o surgimento do pico referente ao diopsídio (CaMgSi₂O₆), uma fase rica em Ca²⁺ e Mg²⁺ o que indica que o objetivo de promover reações químicas a partir da energia mecânica durante o processo de ativação mecanoquímica ocorreu com eficiência.

Os espectros no infravermelho das amostras ativadas mecanoquimicamente e calcinadas, ilustrados na figura 27, confirmam a desestabilização do mineral flogopita e a formação de outra fase mineral durante a ativação mecanoquímica e o tratamento térmico. Nesses espectros foi possível observar a diminuição da transmitância (%) da banda na região de 3500 cm⁻¹ referente a ligação O-H e o surgimento das bandas características de rede vítrea com alto teor de sílica na região de 1000 cm⁻¹. Essas bandas aparecem alargadas, o que infere que o íon modificador Ca²⁺, além de estar inserido na fase cristalina do diopsídio, também foi aderido na superfície dessa rede.

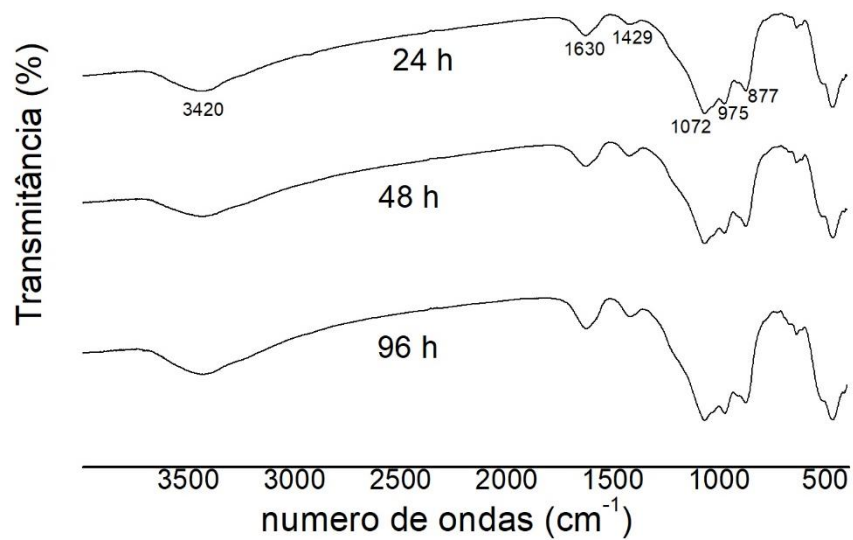


Figura 27- Espectros no infravermelho (IV) das amostras de flogopitito ativadas mecanoquimicamente com 10% m/m de CaO por 90 minutos, calcinadas a 1.000 °C por 4 h e extraídas com $C_6H_8O_7$ a 0,1 mol L⁻¹ por 24, 48 e 96 h. Diminuição da banda em 3440 cm^{-1} característica da flogopita e o surgimento de bandas na região de 1100 cm^{-1} referente a rede vítrea rica em sílica e modificada por CaO

A comparação dos teores de potássio liberado nos melhores resultados das duas metodologias aplicadas com os resultados obtidos em estudos realizados com a rocha potássica, o sienito e o verdete são apresentados na tabela 6.

Tabela 6- Tabela de comparação com os melhores resultados obtidos para as duas metodologias aplicadas, com os resultados obtidos para as rochas verdete, sienito e rocha potássica.

Rocha	Metodologia	Teor de K ⁺ solúvel rocha <i>in natura</i> (%)	Teor de K ⁺ solúvel (%)	Referência
Verdete	Ativação mecanoquímica com 30% CaO durante 3h, calcinação a 900 °C e extração com C ₆ H ₈ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ por 1857 h.	0,4%	44%	Felix, 2014
Rocha potássica	Ativação mecanoquímica com 10%CaO durante 60 min, calcinação a 900 °C por 90 min e extração com C ₆ H ₈ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ por 96 h.	1,63%	10,10%	Dias, 2014
Sienito	Ativação mecanoquímica com 10% de CaO durante 60 min, calcinação a 900 °C por 90 min e extração com C ₆ H ₈ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ por 24 h.	2,29%	2,92%	Fontoura, 2017
Flogopitito	Ativação mecanoquímica com 10% CaO durante 90 minutos, calcinação a 1000 °C por 4h e extração com C ₆ H ₈ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ por 48h	054%	30,4%	
Flogopitito	Adição manual de 10% CaO, calcinação a 1200 °C por 4h e extração com C ₆ H ₇ O ₈ 0,1 mol L ⁻¹ por 24 h.	0,54%	5,01%	

Ao comparar os resultados obtidos nos outros estudos com os resultados obtidos para o flogopitito, temos que para as rochas sienito e rocha potássica (DIAS, 2014 e FONTOURA, 2017), para quais as metodologias aplicadas são muito semelhantes a do presente trabalho, os resultados do flogopitito são superiores as demais rochas. Para a rocha verdete (FELIX, 2014), temos uma metodologia na qual a concentração de CaO utilizada é três vezes maior e o tempo de extração bem superior. Os resultados obtidos para o verdete são superiores aos obtidos para o flogopitito, 44% e 30,4%, respectivamente, diferença essa que pode ser justificada pelas diferenças nas duas metodologias.

Pode-se inferir então que apesar dos resultados para a metodologia com ativação mecanoquímica ser inferior ao resultado obtido para o verdete, os resultados obtidos são bem promissores no que tange o aumento da liberação de potássio presente na amostra, inclusive quando comparada com rochas que também são estudadas com essa finalidade.

6. CONCLUSÃO

O flogopitito proveniente da região de Pindobaçu-BA é formado, majoritariamente, pelo mineral flogopita, classificado como um mineral do tipo mica que possui íons potássio inseridos nas lamelas da estrutura cristalina do tipo 2:1, íons esses que podem ser liberados pra uma solução a partir de etapas de beneficiamento físico e físico-químico. A determinação do teor de K^+ solúvel na amostra de flogopitito *in natura*, realizada pela técnica de espectrometria de emissão atômica por chama, indicou que a concentração de potássio solúvel é de $0,450 \text{ g L}^{-1}$ o que representa um teor de 0,54% dos $82,6 \text{ g L}^{-1}$ de K^+ presentes na rocha.

Após o beneficiamento no qual a rocha mais 10% m/m de CaO foram submetidos a calcinação a $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h seguida da extração com ácido cítrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 24 h o teor de K^+ solúvel foi determinado e observou-se um aumento para $4,14 \text{ g L}^{-1}$, o que equivale a 5,01% de todo o potássio presente. Quando a rocha foi submetida a ativação mecanoquímica com 10% m/m de CaO durante 90 min, seguida de calcinação durante 4 h a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e extraída com solução de ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 48 h obteve-se um teor de potássio solúvel de $25,1 \text{ g L}^{-1}$, o que representa 30,4% do todo.

Desse modo, pode-se concluir que as metodologias de modificação estrutural adotadas nesse trabalho de conclusão de curso foram eficientes no que tange o aumento da solubilidade do nutriente potássio. Foi possível, por meio da aplicação dessas metodologias, promover um aumento de 10 vezes o teor de K^+ trocável, para a amostra submetida ao processo de calcinação na presença de CaO e um aumento de 56 vezes do teor de K^+ trocável para a amostra ativada mecanoquimicamente e posteriormente calcinada.

O aumento do teor de potássio solúvel está diretamente ligado as alterações estruturais que ocorrem na rocha durante o processo de ativação. Evidências essas que são comprovadas ao analisar os difratogramas das amostras, no qual é possível observar a diminuição da intensidade dos picos referentes ao mineral flogopita ao se comparar com a intensidade do pico presente no difratograma da amostra *in natura*. Rearranjos estruturais importantes foram confirmados pela análise dos espectros no infravermelho, nos quais é possível observar a redução na transmitância da banda na região de 3500 cm^{-1} característica da ligação O-H presente na fase mineral flogopita.

Comparando os melhores resultados obtidos por ambas as metodologias de modificação estrutural estudadas, tem-se que as duas metodologias proporcionaram o aumento da solubilidade do íon de interesse sendo a ativação mecanoquímica seguida de calcinação a metodologia mais eficiente. A metodologia citada possibilita as reações no estado sólido por meio de fraturas na estrutura cristalina do mineral e da energia mecânica fornecida ao sistema, reações essas que são potencializadas quando o processo de ativação é seguido por uma etapa de calcinação.

Os resultados promissores obtidos no presente trabalho, associados a baixa complexidade dos ensaios e os teores de potássio trocável determinados, tornam possível a aplicação da rocha flogopitito na agroindústria nacional como fertilizante de liberação lenta de potássio, podendo, assim, substituir os fertilizantes convencionais importados pelo Brasil para suprir a ausência desse nutriente no solo.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, espera-se firmar parcerias com a EMBRAPA afim de se testar a rocha flogopitito após ser submetida a metodologia de ativação mecanoquímica de modo que seja possível realizar uma comparação entre a eficiência de fertilização do agromineral e dos fertilizantes químicos NPK.

Realizar ensaios que elucidem melhor a influência do tempo de saturação da dissolução da fase cristalina e da liberação de K^+ realizando ensaios com menores tempos de extração. Verificar se a formação de complexos entre o citrato e os íons K^+ e Mg^{2+} influenciam na liberação de potássio e diminuem o teor desse íon na fase trocável.

Verificar a influência da presença do talco magnésiano na amostra *in natura*, realizando ensaios de retirada da fase mineral e concentração da flogopita antes da rocha ser submetida as metodologias de modificação estrutural.

8. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D., THEODORO, S.H., **Agrominerais e a construção da soberania em insumos agrícolas no Brasil**. In: Agricultura, V.10, N. 1, 2013.
- AMORIM, F.A.C., LOBO, I.P., FERREIRA, SANTOS, V.L.C.S., FERREIRA, S.L.C., **Espectrometria de absorção atômica: O caminho para determinações multi-elementares**. Química Nova, V.31, N. 7, p. 1784- 1790, 2008.
- AZEVEDO, C.A.D., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., **The effect of mechanochemical activation on the reactivity in the MgO-AL₂O₃-SiO₂ system**. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, V.83, N.3, p. 649-655, 2006.
- BAILEY, S.W., BURT, D.M., CERNY, P., DERBEL, D.D., VILCOX, R.E., GIESE, R.F., GUGGENHEIM, S., GUDOTTI, C.V., HEWITT, D.A., MUNOZ, L., ROSSMAN, G.L., COOM, E., **Micas**, In: Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America. V. 13, 1987.
- BALÁZ, P. **Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- BALL, D.W., **Físico-química**, São Paulo: Pioneira Thompson Learning, V.2, 2006.
- BALTAR, C.A.M., SAMPAIO, J.A., CAVALCANTE, P.M.T., **Mica**. In: Rochas Minerais Industriais no Brasil, Centro de Tecnologia Mineral CETEM/ MCTI, Cap. 29, p. 648 – 661, 2008.
- BASSET, W.A. **Role of hydroxyl orientation in mica alteration**. Geol. Soc. Am. B., V. 71, p. 449-456, 1960.
- BERSHTEIN, V.A. **Mekhanogidroliticheskie protsessy v napryazhennykh tverdykh telakh** (Mechanohydrolytic Processes in Stressed Solids). Leningrad: Nauka, 1987.
- BIGHAM, J.M., BAHTTI, T., VOURIONEN, A. & TOOUVINEN, O.H., **Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by próton attack and bacterial oxidation of ferron iron**. Hydrometallurgy, V.59, p.301-309, 2001
- BEZERRA, M.S., **O potencial dos Agrominerais alternativos na região nordeste do Brasil**. In: Série Rochas e Minerais Industriais, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), 2010.

BERGMANN, M., BLASKOWSKI, A., SILVEIRA, C.A.P., CAMARGO, M.A., SIMAS, M.W., CAVALCANTE, O., **Caracterização de flogopitito e outras rochas encaixantes das mineralizações de esmeralda de Campo Formoso e Pindobaçu (BA) como fontes de potássio e multinutrientes para remineralização de solos**, In: III Congresso Brasileiro de Rochagem, 2016.

BERTOL, I., COGO, N. P., SCHICK, J., GUDAGNIN, J. C., & AMARAL, A. J. **Aspectos financeiros relacionados às perdas de nutrientes por erosão hídrica em diferentes sistemas de manejo do solo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, V. 31, N. 1, p. 133-142, 2007.

Brasil. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, **Anuário estatístico: Setor de transformação de não metálicos**. Brasília, DF, 85p., 2018.

CARVALHO, A.M.X., **Rochagem: Um novo desafio para o manejo sustentável da fertilidade do solo**. In: Sustentabilidade e inovações no campo, 2013.

CARVALHO, I.G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Universidade Federal da Bahia/Instituto de Geociências. P.213, 1995.

CAMPOS, A.R., LUZ, A.B., BSTOS, F.F., NOGUEIRA, I., **Calcinação**. In: Tratamento de minérios 6ª edição, Editores: LUZ, A.B., FRANÇA, S.C.A., BRAGA, P.F.A, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), Cap 16, p. 727 – 752, 2018.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA), **PIB do agronegócio**, Disponível em: www.cnabrazil.org.br , outubro 2020.

COSTA, A.R.A.; WANDERLEY FILHO, J.R. **Os evaporitos e halocinese na Amazônia**. In: MOHRIAK, W.; SZATMARI, P.; ANJOS, S.M.C. (Org.). Sal: geologia e tectônica. São Paulo: Beca Edições, cap. 8, p. 208-219. 2008.

Costa M.M.D., Medeiros K.A., Lima T.M. (eds.). **Sumário mineral**. Brasília, DF, Agência Nacional de Mineração, v. 37, 201 p., 2019.

CORNO, M., PEDONE, A., DOVESI, R., UGLIENGO, P., **B3LYP Simulation of the full vibrational spectrum of 45S5 bioactive silicate glass compared to v-silica**, In: Chemistry of Materials, V. 20, p. 5610-5621, 2008.

DIAS R. S. S. **Caracterização da rocha potássica visando sua aplicação como fertilizante.** Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ), 2014.

EMBRAPA ALGODÃO. **Adubação Química da Mamoneira com Macro e Micronutrientes em Quixeramobim, CE,** por Liv Soares Severino e outros. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, Campi Grande, 23p, 61, 2005.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J.A.; SANTOS, F.C. **Potássio.** In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V. V. H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L., eds. Fertilidade do Solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 551-594, 2007.

FERNANDES, M. S. **Nutrição mineral de plantas.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, p. 432, 2006.

FELIX, A. A. S. **Síntese e caracterização estrutural de minerais com liberação controlada de potássio.** Tese de doutorado em química. Rio de Janeiro: Instituto de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ),2014.

FANNING, D.S., KERAMIDAS, V.Z., EL-DESOKY, M.A., **Micas,** In: Minerals in Soil Environments, 2ªEdition, N 1, Chapter 12, 1989.

FONTOURA T. C. S. **Desenvolvimento de um método de modificação de rochas potássicas visando a agroindústria.** Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Instituto de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ),2017.

FURLANI, A. M. C. **Nutrição mineral.** In: KERBAUY, G. B. Fisiologia vegetal. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 452. 2004.

GUPTA, C.K.; MUKHERJEE, T.K. **Hydrometallurgy in extraction processes.** Boca Raton: CRC Press, v.1, 1990.

HECK, N.C. **Calcinação.** ENG06632-Metalurgia Extrativa dos Metais Não Ferrosos II-A – DEMET UFRGS, 2017.

JONES, W.; EDDLESTON, M. D. **Introductory lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials.** Faraday Discussions, Royal of Chemistry v. 170, n. 0, p. 9–34, 2014.

KÄMPF, N., CURI, N. & MARQUES, J.J. **Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo**. In: MELO, V.F. & ALLEONI, R.F., eds. Química e Mineralogia do Solo. SBCS, Viçosa. p.334-371, 2009

KARIMI, R., **Potassium-induced freezing tolerance is associated with endogenous abscisic acid, polyamines, and soluble sugars changes in grapevine**. *Scientia horticulturae*, v. 215, p. 184-194, 2017.

KULAIIF, Y., GÓES, A.M., **Potássio no Brasil**. In: Recursos Minerais no Brasil problemas e desafios, Cap. 1, p.84-96, 2016.

LEITE, P. C. **Efeito de tratamentos térmicos em misturas de Verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na mistura de potássio e fósforo**. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146p, 1985.

LIMA, T. M. **“Mica (Muscovita)”**. In: LIMA, Thiers Muniz; NEVES, Carlos Augusto Ramos (Coord.). Sumário Mineral – 2015. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2015.

LOPES, J.H., **Modificação da superfície de vidros bioativos com íons cálcio e tratamento térmico**. Dissertação de mestrado, programa de pós-graduação em química do Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2010.

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

MACEDO, H.A.O., GIUSTINA, M.E.S.D., OLIVEIRA, C.G., PRAXEDES, I.F., **The São Luís de Montes Belos vermiculite deposit, central Brazil: Hydrothermal mineralization associated with intracontinental strike slip zone**. In: *Journal of South American Earth Sciences*, V.88, p.459-479, 2018

MALKIN, A. I. I. **Regularities and mechanisms of the Reh binder’s effect**. *Colloid Journal*, v. 74, n. 2, p. 223–238, 2012.

MARTINS, E. S.; RESENDE, A.V.; OLIVEIRA, C. G.; et al. **Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos**. In: FERNANDES, F. R.;

LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. (Eds). Agrominerais para o Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT,2010.

MEUER, E.J. **Potássio**. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, p.281-298, 2006.

NOVAIS, R.F.; et al. Fertilidade do solo, Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 101 p, 2007.

OLIVEIRA, M. V. A. M.; VILLAS BOAS, R. L. Uniformidade de distribuição do potássio e do nitrogênio em sistema de irrigação por gotejamento. Revista Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 95-103, 2008.

OLIVEIRA, L.A.M., **Potássio**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Brasília, 2009.

OLIVEIRA, L. A. M. **Potássio**. In: **Sumário Mineral. Brasília:** Departamento nacional de produção Mineral – DNPM, v. 37, p. 144 -147, 2017.

OLIVEIRA, A.V., **Boletim do Setor Mineral**, Agência Nacional de Mineração (ANM), Brasília, 2019.

PASSOS, A.M.A., REZENDE, P.M., CARVALHO, E.A., SAVELLI, R.A.M., **Cinetina e nitrato de potássio em características agronômicas de soja**. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, V.43, N.7, p. 925-928, 2008.

PEREIRA, M.G., TORRES, J.L.R., **Dinâmica do potássio nos resíduos vegetais de plantas de cobertura no cerrado**. Revista Brasileira da Ciência do Solo, V.32, p. 1609-1618, 2008.

PEREIRA, A.C., GOMES, M.R.S., ROCHA, S.D.F., **Glauconita como fonte alternativa de potássio para produção de fertilizante de liberação lenta**, In: Genomos, CPMTc-UFMG, V. 27, p. 32-37, 2019.

REBELLATTO, A. **Agronomic effectiveness of fertilizer at solid and fluid forms made from swine and chicken manures**. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2013.

REETZ, H.F.Jr., **Fertilizers and their Efficient Use**. International Fertilizer Industry Association (IFA), França, 2016.

RESENDE, A.V., MACHADO, C.T.T., MARTINS, E.S., NASCIMENTO, M.T., SENA, M.C., SILVA, L.C.R., LINHARES, N.W., **Rochas moídas como Fonte de Potássio para o Milho em Solo de Cerrado**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, Embrapa Cerrados, 2006.

RIBEIRO, L.S., SANTOS, A.R., SILVA, L.F.S., SANTANA, J.S., **Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes de nutrientes para as plantas solo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, V.34, N.3, p. 891-897, 2010.

RICHETTI, P., **Tendências da produção de fertilizantes no Brasil**. Disponível em: <<http://www.cenarioagro.com.br/tendencias-da-producao-de-fertilizantes-no-brasil/>>. Acesso em: 07 de setembro 2020.

RIZZO, G., PILUSO, E., MORTEN, L., **Phlogopite from the Serre ultramafic rocks, Central Calabria, Southern Italy**. In: European Journal Mineralogy, V.13, p. 1139-1151, 2001.

ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. 2^a ed. Mc Graw-Hill, 1983.

SANTOS, W.O., MATTIELLO, E.M., PACHECO, A.A., VERGUTZ, L., SOUZA-FILHO, L.F.S., ABDAKA, D.B., **Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms**. In: International Journal of Mineral Processing, V. 159, p.16-21, 2017.

SAMPAIO, J.A. e ALMEIDA, S.L.M. Calcário e Dolomito. In: Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações, ed: LUZ, A.B. e LINS, F.A.F., 2^a edição, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p. 363-387, 2008.

SCHIMICOSKI, R.S., **Recuperação de potássio da rocha verde via reação com ácido sulfúrico em condições hidrotermais**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, 2019

SFREDO, G.J., BORKERT, C.M., **Deficiências e Toxicidades de Nutrientes em Plantas de Soja**. EMBRAPA, Londrina, 2004.

SILVA, A. A. S.; FRANÇA, S. C. A.; RONCONI, C. M.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. & SILVA D. S. **Aplicação do flogopitito como fertilizante de liberação lenta de**

potássio. In: XXIII encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa, 2013, a.

SILVA, A.A.S., SAMPAIO, J.A., LUZ, A.B., FRANÇA, S.C.A., RONCONI, C.M., **Modeling Controlled Potassium Release from Phlogopite in Solution: Exploring the Viability of using Crushed Phlogopite Rock as an Alternative Potassium Source in Brazilian Soil.** In: Journal Brazil Chemistry Society, V. 24, N. 8, p. 1366-1372, 2013, b.

SILVA, A. S. Movimentação de amônio, nitrato, potássio e fósforo aplicados por fertirrigação em Latossolos. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 58p., Viçosa, 2004.

SILVA, D.S., FRANÇA, S.C.A., SILVA, A.A.S, **Estudo do Flogopitito da Bahia como fertilizante alternativo de potássio,** XVII Jornada de Iniciação Científica CETEM, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), Rio de Janeiro, 2009

SILVA, D. J.; SOARES, J. M. **Fertilizantes para Fertirrigação.** In: SOARES, J. M.; LEAO, P. C. S. (Ed.). A vitivinicultura no Semiárido brasileiro. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina: Embrapa Semiárido, p. 483-512, 2009.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, GC., MORRIL, T.C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** Cap. 3, 3ª Ed., Rio de Janeiro, Brasil, Guanabara Dois S. A., p. 65-140, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis.** Canada: Thomson, Brooks/Cole, 2007.

SOARES, T.H., LUZ, A.B., FELIX, A.A.S., **Ensaio de ativação mecanoquímica e reação com cálcio da rocha potássica para aplicação na agricultura.** XXIV Jornada de Iniciação Científica CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, 2016.

SOUZA LIMA, W. **Sequências evaporíticas da Bacia Sergipe-Alagoas.** In: MOHRIAK, W.; SZATMARI, P.; ANJOS, S.M.C. (Org.). Sal: geologia e tectônica. São Paulo: Beca Edições, cap. 10, p. 230-249. 2008.

SOUZA, F.N.S., **O potencial de Agrominerais silicáticos como fonte de nutrientes na agricultura tropical.** Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Geologia, Área de concentração Mineralógica e Petrologia, Universidade de Brasília UnB, Brasília, 2014

TAKACS, L. **The historical development of mechanochemistry.** Chemical Society Reviews, v. 42, p. 7649–7659, 2013.

Theodoro, S. H & Leonardos, O. H. (2006). Sustainable farming with native rocks: the transition without revolution. Anais da Acad. Bras. de Ciências. Rio de Janeiro/RJ. Vol.78 no.4p: 715 – 720. 2006.

THEODORO, S.H., TCHOUNAKOUE, J.P., GONÇALVES, A.O., LEONARDOS, O., HARPER, J., **A importância de uma rede tecnológica de rochagem para a sustentabilidade em países tropicais.** In: Revista Brasileira de Geografia Física, V.6, p. 1390-1407, 2012.

TOLEDO, M.C.M., OLIVEIRA, S.M.B. & MELFI, A.J. **Intemperismo e formação dos solos.** In: TEIXEIRA, W., FAIRCHILD, T.R., TOLEDO, M.C.M. & TAIOLI, F., Eds., Decifrando a Terra. 2ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional. p.210-239, 2008.

VAN STRAATEN, P. V. **Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, V. 78: p. 731-747, 2006.

VAN STRAATEN, P. **Geodiversity, biodiversity and the origin of crops** In: MARTINS, É. e Theodoro S. H. - Anais do I Congresso Brasileiro de Rochagem. Brasília – Embrapa, 2010.

WYPYCH, F., ADAD, L. B., MATTOSO, N., MARANGON, A. A. S., SCHREINER, W. H.; **Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures.** Journal of Colloid and Interface Science. Curitiba – Brazil, v. 283. p. 107–112. 2005.

YAMADA, T.; ROBERTS, T.L. Potássio na Agricultura Brasileira. Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato, Piracicaba-SP, 814 p, 2005.

ZÖRB, C., SENBAYRAM, M., PEITER, E., **Potassium in agriculture – Status and perspectives.** In: Joournal of Plant Physiology, V. 171, p. 656-669, 2014.

