

BIOTITA E FLOGOPITA COMO FONTE ALTERNATIVA DE POTÁSSIO PARA FERTILIZANTE: EXTRAÇÃO HIDROMETALÚRGICA

*BIOTITE AND PHLOGOPITE AS ALTERNATIVE SOURCES OF POTASSIUM FOR FERTILIZER
PRODUCTION: HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION*

Antonio Clareti PEREIRA¹, Marta Ribeiro dos Santos GOMES²

¹Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Química. Rua Guanabara, 491 – Concórdia. Belo Horizonte – MG. E-mail: claretipereira@gmail.com

²Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais. Rodovia Papa João Paulo II, 4.001. Serra Verde, Belo Horizonte – MG. E-mail: marta.ribeiro.santos@gmail.com

Introdução
Material e método
 Caracterização química e mineralógica
 Extração hidrometalúrgica
Resultado e discussão
 Caracterizações química e mineralógica
 Extração hidrometalúrgica
Conclusão
Agradecimentos
Referências

RESUMO - A Biotita e Flogopita são minerais de micas, constituintes de rochas e disponíveis em vários rejeitos ou recursos minerais. São fontes alternativas de potássio para produção de fertilizantes, porém, ainda sem exploração comercial em grande escala, por falta de tecnologia que torne o negócio viável. O objetivo deste trabalho foi avaliar a recuperação hidrometalúrgica do potássio, destes dois minerais, por lixiviação com ácido sulfúrico. O produto esperado é uma solução contendo sulfato de potássio. A fonte de biotita é uma rocha da região de Carajás - Pará e a flogopita é proveniente da região da Serra da Carnaíba - Bahia. A lixiviação foi executada em garrafão de 5L, sobre roletes com rotação de 10rpm, por 36h, na temperatura ambiente (25°C). A granulometria foi 100% <1mm. A recuperação do potássio da biotita, em solução, atingiu 67% para uma relação mássica H₂SO₄/rocha de 0,85mL/g, enquanto para a flogopita a recuperação ficou em 33% para a mesma dosagem. A dissolução do potássio da biotita variou proporcionalmente ao aumento do potencial químico (H₂SO₄ livre) enquanto a flogopita não sofreu grandes variações, mas houve tendência de aumento. A biotita possui maior potencial de liberação do potássio para produção de fertilizante do que a flogopita.

Palavras-chave: Fertilizante. Potássio. Hidrometalurgia. Biotita. Flogopita.

ABSTRACT - Biotite and Phlogopite are minerals of micas, constituents of rocks and available in various tailings or mineral resources. They are alternative sources of potassium for fertilizer production, but not yet commercial exploitation on a large scale, due to the lack of commercial technology that makes the business viable. The objective of this work was to evaluate the hydrometallurgical recovery of the potassium of these two minerals by leaching with sulfuric acid. The expected product was a solution containing potassium sulphate. The biotite source is a rock from the Carajás - Pará and the phlogopite comes from the Serra da Carnaíba - Bahia. The leaching was performed in a 5L rollers bottle rotated at 10rpm for 36h at room temperature (25°C). The particle size was 100% <1mm. The recovery of the potassium of the biotite in solution reached 67% for a mass ratio of H₂SO₄/rock of 0.85mL/g whereas for phlogopite the recovery was 33% for the same dosages. The dissolution of the potassium of the biotite varies proportionally to the increase of the chemical potential (free H₂SO₄) whereas phlogopite does not suffer great variations, but tends to increase. The biotite has a higher potassium release potential for fertilizer production than phlogopite.

Keywords: Fertilizer. Potassium. Hydrometallurgy. Biotite. Phlogopite.

INTRODUÇÃO

O potássio é um dos três nutrientes básicos das plantas, conjuntamente com nitrogênio e fósforo. Não existe nenhum substituto para o potássio na agricultura, sendo essencial para manter e expandir a produção de alimentos (Marschner, 1995).

Há muitos rejeitos gerados nos processos de extração mineral que têm elementos agrominerais (fertilizantes) que são descartados como estéreis ou como rejeito do processamento (França et al., 2010). Entre eles encontram-se fontes alternativas de potássio como micas e

feldspato. A biotita e flogopita são micas que se encontram entre estes minerais. Além da disponibilidade em vários rejeitos, há muitos recursos destes minerais que podem ser explorados como fonte alternativa de potássio, para uso como fertilizante ou outra aplicação (Aguiar et al., 2012; Oliveira et al., 2013; Candia & Girardi, 1979; Olarewaju et al., 2015; Taner et al., 1986; Moore & Czamanske, 1973; Parak, 1975; Rosière & Chemale Jr., 2000). É comum ocorrer depósitos econômicos de flogopita em áreas de sedimentos metamorfizados que alojam

intrusões granito-pegmatíticas (Lobato, 2009). Na região da Serra da Carnaíba – Bahia – Brasil, região de garimpo de esmeraldas, grande quantidade de flogopitito, portador do mineral flogopita, é descartada como rejeito da mineração (Silva et al., 2013).

Os fertilizantes de liberação lenta do potássio (slow-release fertilizer) usam, principalmente, filossilicatos como matéria-prima provedora do potássio, devido à baixa mobilidade deste elemento em água, ácidos diluídos ou ácidos orgânicos fracos. Para aumentar esta cinética de liberação do potássio, várias pesquisas neste sentido têm sido publicadas (Tokunaga, 1991; Vallareli, 1993; Toledo Piza et al., 2011, Orioli Jr. & Coutinho, 2009; Mangrich et al., 2001). Resultados obtidos nestas pesquisas indicam que rochas contendo quantidades razoáveis de biotita, flogopita ou glauconita podem constituir fontes alternativas de potássio para uso agrícola (Coelho, 2005; Lopes et al. 1972; Faquin, 1982; Leite, 1985).

A prospecção, caracterização geoquímica, definição de métodos de processamento e avaliação agronômica sistemática dessas rochas resultam na identificação de fontes alternativas eficientes do nutriente, dando origem a um novo

grupo de insumos agrícolas (Resende et al., 2006). Além do potássio, as rochas estudadas podem fornecer outros nutrientes e apresentar efeito corretivo da acidez, atuando como condicionadores de solo (Nascimento & Loureiro, 2004). Elas são consideradas, também, uma importante fonte de magnésio e silício como nutrientes em soluções de solo (Fanning et al., 1989).

A produção de fertilizantes a partir destas fontes alternativas resume em aumentar a disponibilidade do potássio.

Um processo para a recuperação de magnésio e potássio de biotita foi desenvolvido utilizando lixiviação com ácido sulfúrico e precipitação com amoníaco. As condições ótimas para a dissolução de biotita foram: 2,5mol/L de H₂SO₄, razão ácido/biotita foi de 4mL/g, temperatura de lixiviação em 90°C e tempo de lixiviação de 2h. Sob estas condições, a eficiência da lixiviação de Mg e K foram de 95,8% e 94,9%, respectivamente (Luo et al., 2015).

O objetivo deste trabalho é o estudo de minerais de mica como fonte alternativa de potássio por extração hidrometalúrgica. Avaliar a reatividade de duas micas quanto à liberação do potássio em solução ácida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização Química e Mineralógica

Para microscopia óptica foi usado um Microscópio Óptico Leica, modelo DMLP acoplado a um sistema de captura de imagens.

A quantificação das fases mineralógicas presentes em todas as caracterizações deste trabalho foi através da composição modal. Seguiram as regras de cálculo da norma CIPW (Lopes, 2012).

Para a análise por ICP/OES a preparação da amostra seguiu os procedimentos abaixo:

✓ Fusão por metaborato de lítio: a fusão envolveu a dissolução completa da amostra em fluxo fundido.

✓ Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado Leitura direta – ICP/OES: o equipamento utilizado neste trabalho foi o ICP/OES modelo Perkin Elmer Optima 7300DV.

Extração Hidrometalúrgica

A lixiviação foi executada em garrafão de 5L, sobre roletes com rotação de 10rpm para manter o sistema agitado, por 36 horas, na temperatura ambiente (25°C). O ácido lixiviante foi o sulfúrico.

Foram investigadas 3 dosagens iniciais de ácido de acordo com a relação H₂SO₄/minério: 0,28 mL/g, 0,57mL/g e 0,85mL/g. A granulometria foi de 100% < 1mm. Os resultados de saída foram: consumo de ácido sulfúrico, extração de potássio e impurezas e reatividade relativa da biotita e flogopita. Após a lixiviação o resíduo foi separado do licor rico através de filtração a vácuo, e em seguida repulpado em água (30% sólidos) e aplicada nova filtração. Ao final, o resíduo lavado foi seco em estufa a 120°C por 6h e medida a massa.

O ácido consumido é a diferença entre o ácido dosado inicialmente e o ácido livre após 36 horas de lixiviação. A acidez livre foi dosada pelo método do oxalato de amônio. Com base na massa remanescente dos vários elementos no resíduo de lixiviação, determinou-se a solubilização do potássio e demais elementos contidos nas amostras de minério. O cálculo do potássio extraído foi através da relação:

$K(\%) = K_r/K_t \times 100$, onde K_r é a massa K solubilizada e K_t é a massa de potássio da amostra inicial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações Química e Mineralógica

A tabela 1 mostra os valores das composições químicas das rochas investigadas, dando destaque às concentrações de K_2O de 10% para biotita e 9% para a flogopita. Há diferenças nos teores de Fe_2O_3 (13% e 19%), MgO (4% e 14%), SiO_2 (42% e 33%) e Al_2O_3 (4% e 16%). Estas diferenças nas composições químicas estão relacionadas aos elementos de substituição

cristalina (Mg, Fe, Al, K) ou minerais de ganga (hematita, magnetita, caulinita, ilmenita, etc.).

A figura 1 mostra os principais minerais constituintes das amostras.

A rocha que contém a flogopita tem maior diversidade de minerais de ganga do que a biotita. O ferro da biotita está na estrutura do mineral enquanto o do flogopitito está nos minerais de ganga, hematita e magnetita.

Tabela 1 - Composição Química das Amostras de rocha contendo biotita e flogopita.

Elemento	Biotita	Flogopita	Elemento	Biotita	Flogopita
Cu	0,08%	0,18%	Ni	0,01%	0,14%
Al_2O_3	4,30%	16,22%	P_2O_5	0,49%	0,16%
Ba	0,11%	0,18%	SiO_2	42,20%	33,40%
CaO	0,86%	0,04%	TiO_2	2,05%	4,06%
Cr	0,02%	0,23%	K_2O	9,60%	9,26%
Fe_2O_3	12,60%	19,37%	Na_2O	0,30%	0,27%
MgO	4,28%	13,65%	PF	0,92%	2,77%
MnO	0,15%	0,07%			

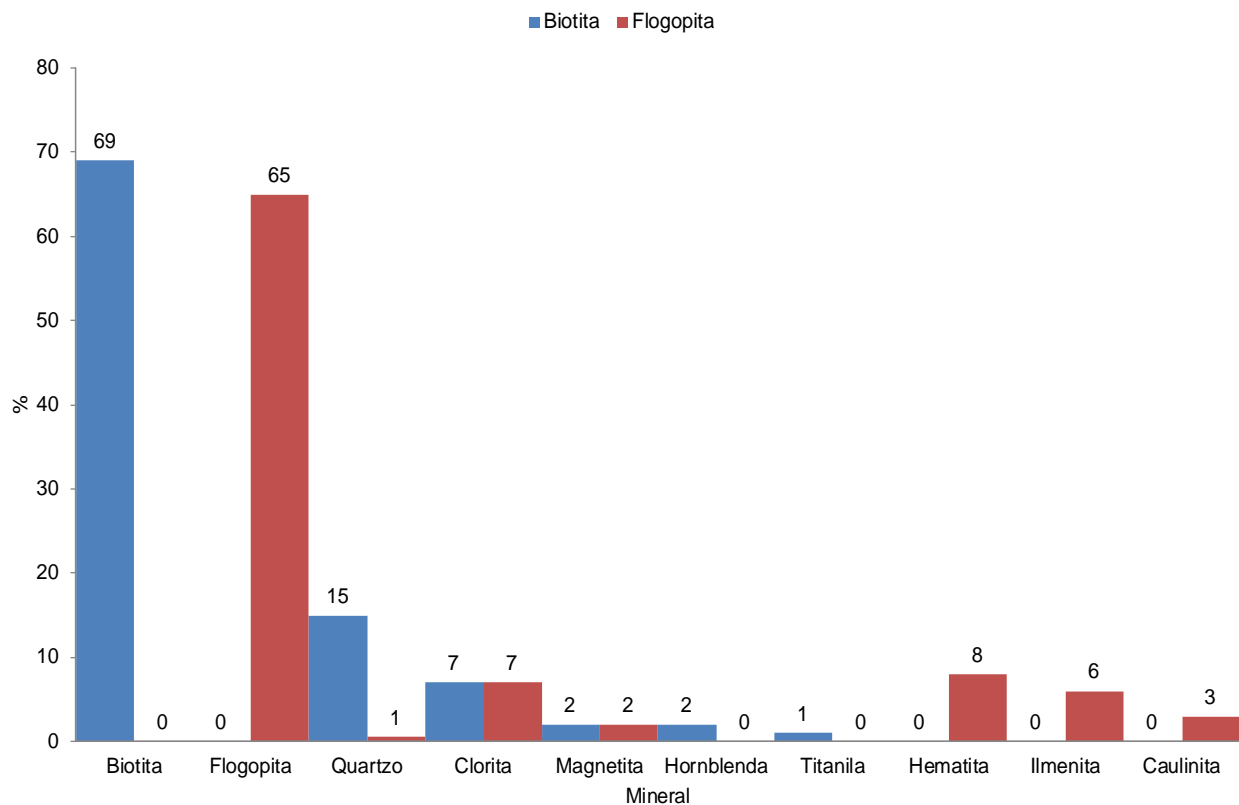


Figura 1 - Mineralogia das Amostras.

A figura 2 mostra imagem de microscópio óptico de rocha contendo flogopita. É um mineral de cor amarela ou castanha avermelhada, também

conhecida como mica de magnésio. Ela constitui o extremo magnésiano da série da biotita, com fórmula química $KMg_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$.

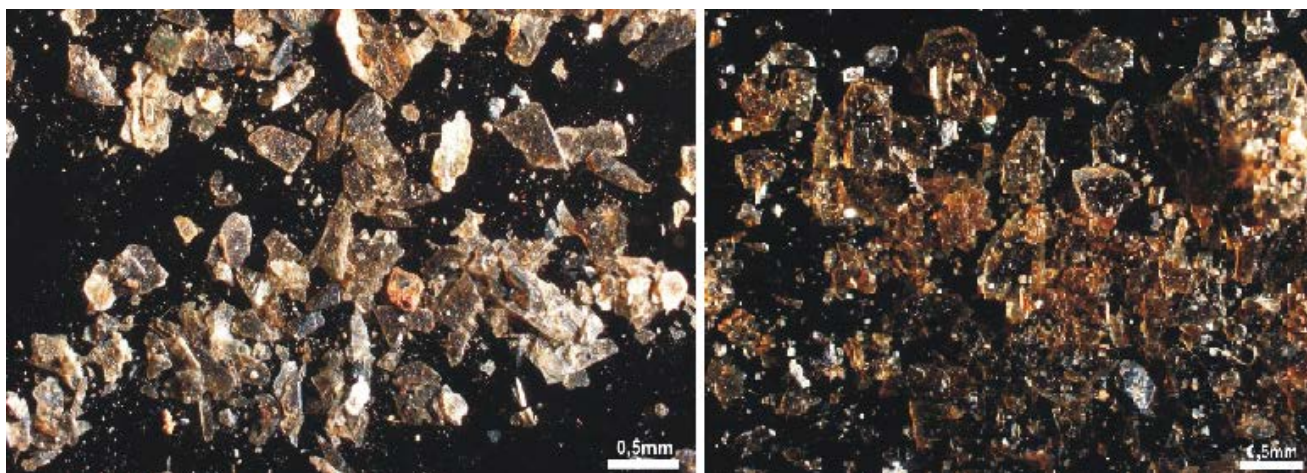


Figura 2 – Imagens em nicóis cruzados de microscópio óptico de flogopita em lâminas de cor castanha, por vezes de grandes dimensões.

Extração Hidrometalúrgica

Os dados da dissolução de potássio da biotita e flogopita, obedecendo aos parâmetros da metodologia, estão na figura 3. Houve maior extração de potássio da biotita. Nas três dosagens de ácido deste trabalho de investigação a extração de potássio da biotita foi de 25% na dosagem de 0,28mL/g até 67% na dosagem de 0,85mL/g. A flogopita, menos reativa nas dosagens de ácido investigadas, começou em 32% na dosagem de 0,28mL/g até 33% na dosagem de 0,85mL/g.

O gráfico da figura 4 mostra a dependência da

extração de potássio e consumo de ácido com o aumento da dosagem de ácido. O aumento da dissolução da biotita é proporcional ao da dosagem do ácido. Isto se reflete no consumo de ácido, de 0,09mL/g para 0,23mL/g. A flogopita exige uma dosagem maior de ácido (acidez livre) para elevar a dissolução. Comparando as figura 3 e figura 4 conclui-se que o aumento do consumo de ácido na dosagem de 0,85 mL/g para a flogopita, de 0,11 para 0,18mL/g, não reflete na dissolução de potássio. Deve se a maior dissolução de impurezas, com destaque o ferro.

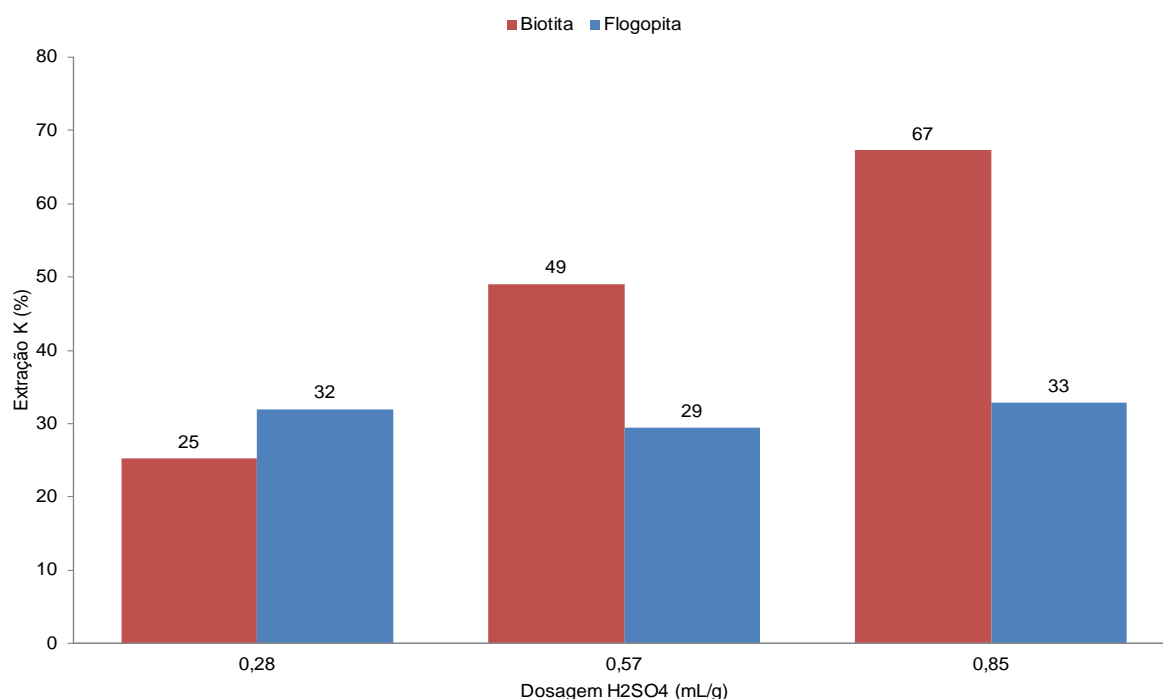


Figura 3 - Extração de hidrometalúrgica (ácido sulfúrico) de potássio de rochas contendo biotita e flogopita.

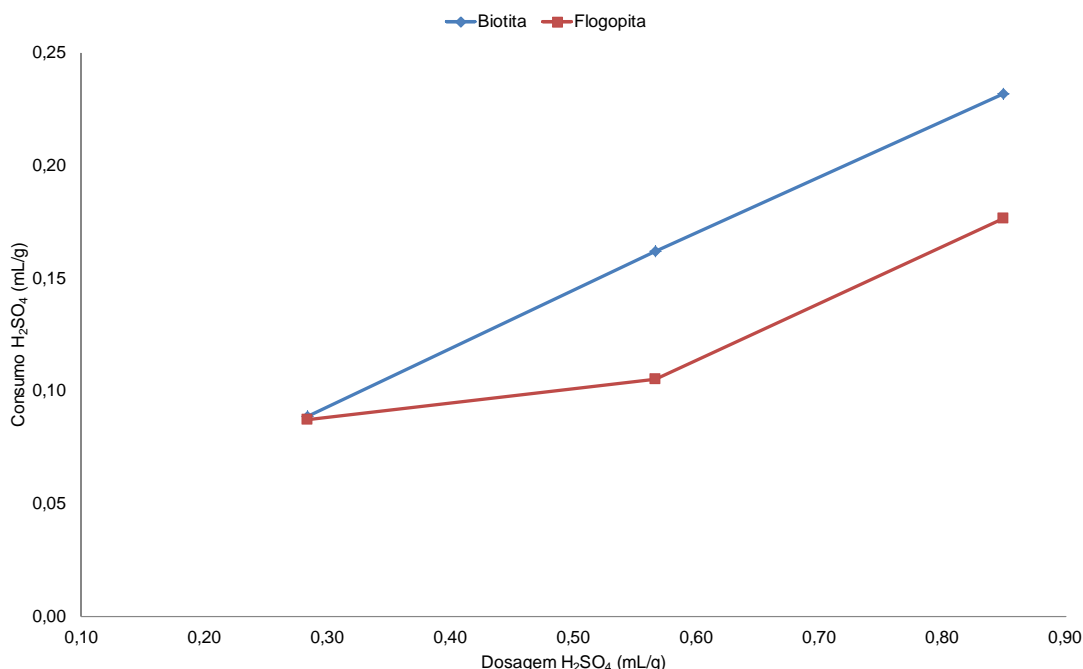


Figura 4 - Consumo de H₂SO₄ (mL/g) x Dosagem H₂SO₄ (mL/g).

Na figura 5 mostra a dissolução das impurezas em função da dosagem de ácido. Na biotita, Al, Fe e Mg acompanham a dissolução do K por serem elementos da estrutura química do mineral.

Na flogopita, Al e Mg estão na estrutura do mineral e acompanham a dissolução do K,

enquanto o Fe está na estrutura dos minerais de ganga (hematita, ilmenita e magnetita) que são bastante refratários à dissolução ácida, justificando sua baixa extração.

Além do sulfato de potássio são possíveis de serem obtidos como subprodutos: Fe₂(SO₄)₃. x H₂O, Al₂(SO₄)₃. x H₂O e KAl(SO₄)₂. x H₂O.

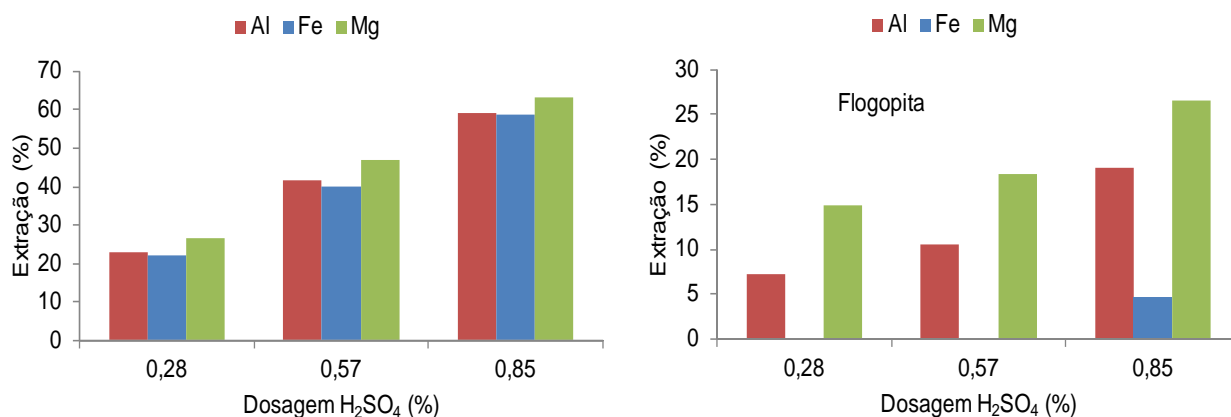


Figura 5 – Dissolução de impurezas em função da dosagem de ácido sulfúrico (mL/g).

CONCLUSÃO

A recuperação do potássio da biotita, em solução, atingiu 67% para uma relação H₂SO₄/rocha de 0,85mL/g enquanto para a flogopita a recuperação ficou em 33% para a mesma relação. Os consumos de ácido para estas dosagens foram 0,23mL/gMinério para a biotita e 0,18 mL/gMinério para a flogopita. A investigação também constatou a maior reatividade da biotita em relação a flogopita, considerando a lixiviação ácida sulfúrica a frio

(25°C).

A dissolução do potássio da biotita variou proporcionalmente ao aumento do potencial químico (dosagem do ácido) enquanto que a flogopita não sofreu grandes variações. Na dissolução da biotita houve maior liberação de impurezas como Fe, Al e Mg. A biotita pode ser considerada, pelo processo investigado, com potencial como fonte alternativa de potássio para produção de fertilizante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido por: FAPEMIG, CNPq e Capes que tornou possível a execução deste trabalho de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.P.; HORN, A.H.; COSTA, A.S.V.; LEAL, J.M.; ALVES, G.P.P. Estudo da viabilidade em solos agrícolas do uso da biotita-anfibolito/xisto contido nos rejeitos gerados pelos garimpos da província esmeraldífera de Nova Era – MG. **Geonomos**, v. 20, n. 1, p.7 6-80, 2012.
- CANDIA, M.A.F. & GIRARDI, V.A.V. Aspectos metamórficos da formação Lafaiete em Morro da Mina, distrito de Lafaiete, MG. **Boletim IG, Instituto de Geociências USP**, v.10, p.19-30, 1979.
- COELHO, A.M. O potássio na cultura do milho. In: YAMADA, T. & ROBERTS, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: **Instituto da Potassa & Fosfato**, p. 612-658. 2005.
- FANNING, D. & KERAMIDAS, V.; L-DESOKY, M. Micas. In: **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. J. Dixon and S. Weed, Madison. p.551-634. 1989.
- FAQUIN, V. **Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (Zea mays L.), em casa de vegetação**. Piracicaba. 115p., 1982. (Dissertação Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
- FRANÇA, S.C.A.; LUZ, A.B.; SANTOS, J.S.; BORGES, R.S. Estudo da aplicação de resíduos de vermiculita como fertilizante alternativo de potássio. **Anais do SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE**, 2, 2010. Campina Grande. Anais...Campina Grande, 2010, p.125-131.
- LEITE, P.C. **Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo**. Lavras. 146p., 1985. (Dissertação Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- LOBATO, E. **A Mineração Brasileira: Perfil da Mica**. Ministério de Minas e Energia- MME, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM. Relatório Técnico 51, 2009.
- LOPES, C.L. **Composições Mineralógicas Virtuais em Rochas Ígneas**. Universidade de Évora. 30p., 2012.
- LOPES, A.S.; FREIRE, J.C.; AQUINO, L.H., FELIPE, M.P. Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glauconita) para fins agrícolas. **Agros**, v. 2, p. 3242, 1972
- LUO, Z.; YANG, J.; MA, H.; LIU, M.; MA, X. Recovery of magnesium and potassium from biotite by sulfuric acid leaching and alkali precipitation with ammonia. **Hydrometallurgy**, v. 157, p. 188-193, 2015.
- MANGRICH, A., TESSARO, L., DOS ANJOS, A., WYPYCH, F. A slow-release K⁺ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. **Environmental geology**, v. 40, n. 8, p. 1030-1036, 2001.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London, Academic Press, 889 p., 1995
- MOORE, W.J. & CZAMANSKE, G.K. Compositions of biotites from unaltered and altered monzonitic rocks in the Bingham Mining District, Utah. **Economic Geology**, v. 68, p. 269-274, 1973.
- NASCIMENTO, M. & LOUREIRO, F.E.L. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, (Série Estudos e Documentos, 61), 66 p., 2004
- OLAREWAJU, A.O.; AYODELE, B.E.; GBENGA, B.S. Geometallurgical Evaluation of Itapa Ekiti Feldspathic-Biotite Ore Deposit for Effective Processing and Extraction. **International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing**, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2015.
- OLIVEIRA, S.F.; CUNHA, A.L.C.; MENDES V.A. Contexto geológico e estrutural da formação Seridó, nas pedreiras do “preto matriz”, município de Currais Novos/RN– província Borborema. **Revista Brasileira de Mineração e Meio Ambiente**, v. 3, n. 1, p.32-40, 2013.
- ORIOLO Jr, V. & COUTINHO, E.L.M. “Effectiveness of Fused Magnesium Potassium Phosphate for Marandu Grass”, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.1855-1862, 2009.
- PARAK, T. Kiruna iron ores are not “intrusive-magmatic ores of the Kiruna type”. **Economic Geology**, v. 70, p. 1242-1258, 1975.
- RESENDE, A.V.; MARTISN, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; SENA, M.C.; MACHADO, C.T.T.; KINPARA, D.I.; OLIVEIRA FILHO, E.C. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas “in natura” na agricultura brasileira. **Espaço & Geografia**, v. 9, n.1, 2006.
- ROSIÈRE, C.A. & CHEMALE Jr., F. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero – uma visão geral e discussão. **Geonomos**, v. 8, n. 2, p- 27-43, 2000.
- SILVA, A.A.S. & SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; FRANÇA, S.C.A.; RONCONI, C.M. Modelagem de liberação controlada de potássio a partir flogopita em solução: explorar a viabilidade da utilização de pó de rocha flogopítica como uma fonte de potássio alternativa em solo brasileiro. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 24, n 8, p. 1366-1372, 2013.
- TANER, M.F.; TRUDEL, P.; PERRAULT, G. Geoghimie de la biotite associée à certains gisements d’or de Val d’or, Malartic Chibougamau, Québec. **Canadian Mineralogist**, v. 24, p. 761-774, 1986.
- TOKUNAGA, Y. Potassium silicate: a slow-release potassium fertilizer. **Fertilizer Research**, v. 30, n. 1, p. 55-59. 1991
- TOLEDO PIZA, P.A.; BERTOLINO, L.C.; SILVA, A.A.S.; SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B. Verdete da região de Cedro do Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. **Geociências**, v. 30, p. 345-356, 2011.
- VALLARELI, J.V. Ardósias Verdete de Cedro do Abaeté na Produção de Termofosfato Potássico Fundido e sua Eficiência Agronômica. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 31, p. 63-375, 1993.

Submetido em 26 de novembro de 2018
Aceito para publicação em 5 de agosto de 2021