

INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁCIDO NA LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PRESENTE EM RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

PAULA BRAGA ADLER PEREIRA

Aluna de Graduação em Geologia 9º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : março de 2013 a julho de 2013.
padler@cetem.gov.br

ROBERTO CARLOS DA CONCEIÇÃO RIBEIRO

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um grande produtor de rochas ornamentais, ocupando o 4º lugar no *ranking* mundial de produção e 7º na exportação em 2012. A Região Sudeste detém cerca de 65% da produção nacional, sendo o Espírito Santo o Estado brasileiro com maior contribuição nessa produção. A indústria de mármore e granitos é uma das mais representativas e importantes da economia desse Estado. No entanto, o setor em questão gera grandes quantidades de resíduos oriundos do processo produtivo, acarretando em acúmulo de poluentes e em impacto ambiental (ABRIROCHAS, 2013).

Dentre algumas linhas de aplicação, a utilização do resíduo como fonte restituidora de nutrientes para o solo se mostra uma ação bastante promissora. Os solos brasileiros apresentam, de forma geral, baixa fertilidade natural, o que exige intenso uso de corretivos agrícolas. Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda pelo produto, o Brasil situa-se no contexto mundial como grande importador de potássio fertilizante, dentre outros essenciais à agricultura (Machado e Ribeiro, 2009). Contudo, o granito é uma rocha constituída essencialmente por ortoclásio, plagioclásio e quartzo, sendo o primeiro um silicato rico em potássio que mostra grande potencial como fonte natural deste elemento para uso agrícola. A inovação tecnológica para o aproveitamento dos resíduos do setor de rochas ornamentais é, desta forma, a linha mestra para solucionar questões de cunho econômico e ambiental.

2. OBJETIVO

Verificar o poder de ácidos inorgânicos na liberação de potássio contido em feldspatos de resíduos de rochas graníticas, visando o reaproveitamento deste material no setor agrícola.

3. METODOLOGIA

3.1. Origem do resíduo

O resíduo utilizado nesse trabalho é oriundo de tanques de decantação de resíduos de serrarias de corte de granito da região de Cachoeiro de Itapemirim - ES. Os ácidos utilizados foram: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, todos P.A.

3.2. Preparação de amostras

A amostra de resíduo foi beneficiada por meio um processo de flotação, que foi responsável pela separação do quartzo e do feldspato. Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se a fração de feldspato, que foi peneirada até obtenção de tamanho de partícula inferior a 0,149 mm. Realizou-se homogeneização em pilhas longitudinais, onde foram separadas amostras destinadas aos ensaios de ataque ácido e as análises, química e mineralógica.

3.3. Ataque ácido

Preparam-se soluções 1,0 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico e retiraram-se alíquotas de 80 mL de cada um dos ácidos, que ficaram em contato com 60g de resíduo em béqueres de 200 mL. A mistura foi colocada em agitação e, a cada hora, uma alíquota foi retirada de cada béquer e centrifugada, sendo o sobrenadante avaliado, em termos de concentração de potássio, por Fluorescência de Raios-X (FRX) e o pó, avaliado por Difração de Raios-X (DRX). As avaliações foram realizadas até cerca de 100 h de contato entre o feldspato e cada ácido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 estão apresentados os resultados da concentração de potássio em função do tempo, obtidos por meio de FRX, para cada tipo de ácido que reagiu com o feldspato.

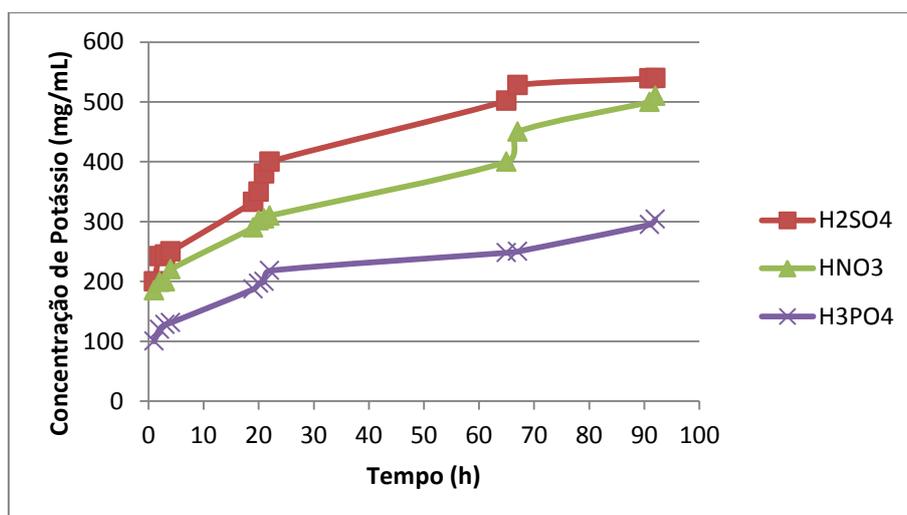


Figura 1: Concentração de potássio em função do tempo para cada ácido.

Pode-se verificar que há um aumento na concentração de potássio a medida que o tempo de contato entre o mineral e o ácido aumenta, independente do tipo de ácido, indicando a formação do respectivo sal de potássio, como indicam as equações de 1, 2 e 3.

De maneira geral, os ácidos, ao reagirem com o feldspato potássico, originam a caulinita (mineral do grupo das argilas) e quartzo.



No entanto, verifica-se que quando se utilizam os ácidos sulfúrico e nítrico, maiores concentrações de potássio são obtidas do que quando se utiliza ácido fosfórico. Tal fato, está diretamente relacionado com o fato da constante de acidez desses dois ácidos (10^2) ser muito mais alta que a constante de acidez do ácido fosfórico ($7,5 \cdot 10^{-3}$). Porém, um entendimento mais apurado deve ser levado em consideração. Dessa forma, deve-se conceituar que o feldspato é considerado um ácido de Lewis (ácido duro) e os íons, sulfato e nitrato, são considerados bases de Lewis (bases duras) (Shriver e Atkins, 2006). Ácidos duros ligam-se preferencialmente à bases duras, pois ocorre maior estabilidade termodinâmica das novas ligações formadas. Tais considerações também

ajudam a sistematizar a reação entre o sólido (feldspato) e os ácidos, que envolve a transferência de um ânion básico (O^{2-} do nitrato ou do sulfato) para o centro catiônico ácido do feldspato. Além disso, deve-se levar em conta os efeitos eletrônicos, os arranjos estruturais e estereoquímicos desses ácidos frente à estrutura do feldspato.

Dados de potencial padrão indicam que o íon nitrato (Figura 2a) é um agente oxidante razoavelmente forte, entretanto, os aspectos cinéticos de suas reações são lentos. A protonação do oxigênio promove a quebra da ligação N-O, permitindo a formação do nitrato de potássio. Por outro lado, os melhores resultados para a extração de potássio foram obtidos quando se utilizou o ácido sulfúrico, pois o íon sulfato (Figura 2b) é fracamente básico e é gerado por meio de um mecanismo radicalar da quebra da ligação O-O. Além disso, o ácido sulfúrico apresenta maior força pelo fato do enxofre (elemento central) apresentar a maior carga positiva (+6) em relação aos demais ácidos nítrico e fosfórico(+5), visto que a força do ácido está relacionada diretamente proporcional com o aumento da carga do elemento central e do decréscimo do raio. Por fim, a sobreposição entre os orbitais do potássio do feldspato e os orbitais do oxigênio do ácido sulfúrico é mais favorecida, visto que esse tipo de sobreposição ocorre preferencialmente da esquerda para direita ao longo do período, ou seja, nos elementos mais eletronegativos, que nesse caso é o enxofre, posteriormente o nitrogênio e por fim o fósforo (Shriver e Atkins, 2006).

No que se refere à reação utilizando ácido fosfórico, a formação do fosfato de potássio é menos proeminente, pois o íon fosfato (Figura 2c) é um agente redutor forte e com caráter fortemente básico. Além disso, é um ácido triprótico, que perde prótons em etapas sucessivas, e as desprotonações sucessivas são menos favoráveis.

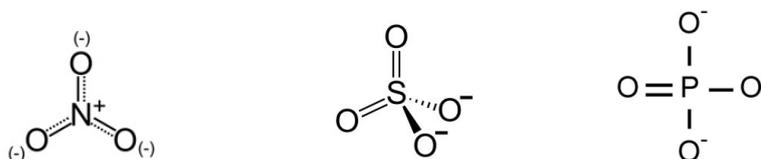


Figura 2a: íon nitrato. Figura 2b: íon sulfato. Figura 2c: íon fosfato.

Nas figuras 3a, 3b e 3c estão apresentados os resultados da avaliação mineralógica do feldspato, após ataque com os ácidos, em função do tempo de exposição.

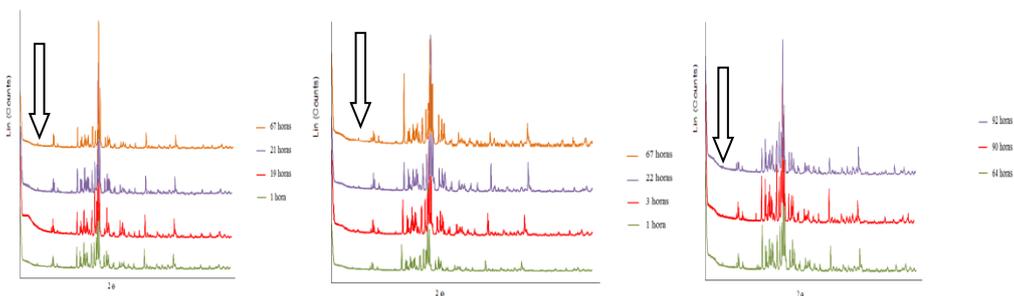


Figura 3(a): DRX (H₂SO₄), Figura 3 (b): DRX (HNO₃), Figura 3 (c): DRX (H₃PO₄).

Pode-se verificar o surgimento do pico da caulinita (indicado pela seta nos DRXs), mais significativamente no material que reagiu com ácido sulfúrico e nítrico em menores tempos do que quando se utilizou o ácido fosfórico. Tais fatos, corroboram os resultados observados posteriormente. Como foi discutido, o hidrogênio desloca o potássio do feldspato e assim desestrutura a estrutura cristalina do feldspato e então se combina com o alumino-silicato do feldspato para formar um mineral de argila. O potássio associado com o íon sulfato, nitrato ou

fosfato, origina um sal solúvel. A sílica também se mantém em solução e é evidenciada no pico de quartzo dos difratogramas.

Pôde-se concluir que a extração de potássio de resíduos de rochas é tecnicamente viável, por meio de ataque ácido. No entanto, o tipo de ácido utilizado afetará significativamente na desestruturação do mineral para liberação do potássio. No caso em estudo, o ácido sulfúrico apresenta maior capacidade para esse processo e maior liberação do potássio, em menor tempo, que os demais ácidos.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM e CATE pela infraestrutura e aos técnicos Carlos Alberto Santos e Michelle Teixeira.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais, Informe 06/2013, São Paulo – SP, Brasil.

MACHADO, R. V. e RIBEIRO, R. C. C., **Nutrição Mineral do Cafeeiro e da Mamoneira e a Utilização de Rejeitos de Rochas Ornamentais na Agricultura**, Anais da XVIII Jornada de Iniciação Científica do CETEM, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

SHIRIVER, D. F. e ATKINS, P. W., **Química Inorgânica**, 3ª ed., São Paulo – SP, 2006.