

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
PROJETO DE GRADUAÇÃO

Autor: Mônica Silva Araújo

ESTUDO DO USO DE ROCHA POTÁSSICA COMO FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

Aprovado por:

Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

João Alves Sampaio, D.Sc.

Adão Benvindo da Luz, D.Sc.

Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Rio de Janeiro
Novembro de 2010

ARAÚJO, MÔNICA SILVA

Estudo do Uso de Rocha Potássica como
Fertilizante de Liberação Lenta [Rio de Janeiro] 2010

Engenharia Metalúrgica

Projeto de Graduação

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. rocha potássica
 2. fontes alternativas de potássio
 3. fertilizantes de liberação lenta
- I. COPPE/UFRJ

Ao meu tio Beto, à tia Lucimar e ao eterno mestre Santos Filho
Pois sem eles não haveria início

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado durante esta caminhada, pelos momentos em que tudo parecia tão complicado e Ele esteve sempre presente, amparando-me e dando-me forças para seguir em frente.

A minha família por me permitir continuar os estudos, por me apoiarem todos estes anos, pelo incentivo e verdadeira alegria a cada passo, por menor que fosse.

Ao meu namorado e sua família pelo carinho e atenção que me dedicam, obrigada por fazerem parte desta conquista.

Ao Prof. Flavio Teixeira pela amizade durante os últimos anos do curso e por aceitar assumir a orientação deste trabalho após um momento tão delicado e difícil.

Ao meu orientador João Alves Sampaio, pela convivência neste último ano, a qual só me fez admirá-lo e respeitá-lo ainda mais. Obrigada pelos ensinamentos acadêmicos e pessoais, pela oportunidade, por acreditar no meu potencial e por me incentivar a cada dia, mostrando-me a importância da pesquisa em engenharia.

Ao Dr. Adão Benvidado da Luz, pelo seu exemplo como pesquisador. Agradeço pelos conselhos e opiniões de grande valia, contribuições que não visam ao mérito pessoal, e sim da equipe. Obrigada pela sua generosidade.

Aos meus amigos Diego Tonnesen, Alessandro Oliveira, Ricardo Nery, Mariana Martins e tantos outros com os quais aprendi a conviver no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Lembrarei com carinho das conversas nos corredores, das festas, das tardes/noites de estudo no LTM.

Ao professor Luis Carlos Bertolino pelas contribuições acadêmicas e técnicas dadas a este trabalho.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao professor Tsunerahu Ogasawara, por ter aceitado a orientação deste trabalho e por ter contribuído, durante todos estes anos para a formação de inúmeros engenheiros, mestres e doutores pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ. O seu trabalho e dedicação não serão esquecidos por nós nem pelos futuros estudantes.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro como um dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Engenheiro Metalúrgico.

ESTUDO DO USO DE ROCHA POTÁSSICA COMO FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

Mônica Silva Araújo

Novembro/2010

Orientador: Flavio Teixeira da Silva

Co- orientador: João Alves Sampaio

Palavras-chave: rocha potássica, fontes alternativas de potássio, fertilizantes de liberação lenta

RESUMO

O potássio é um dos principais nutrientes ao processo de crescimento das plantas, utilizado em culturas como: cana-de-açúcar, batatas, frutas e cereais, entre outros. Os minerais de potássio mais importantes formadores de minérios mais explorados são a silvita (KCl) e a carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). No Brasil, existe apenas uma mina que produz KCl com base em silvinita (uma rocha que contém halita (NaCl) e silvita(KCl)). A produção nacional de potássio não é suficiente para suprir a demanda interna, em 2008 essa produção correspondeu apenas a 10% do consumo brasileiro.

As rochas ou minerais industriais que possuem elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de termopotássio ou para aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta.

Neste trabalho, estudou-se a liberação de potássio em função da granulometria de uma rocha potássica do município de Poços de Caldas, MG, com foco na aplicação direta deste fertilizante. A rocha potássica em estudo possui 8,9% de potássio. O propósito deste trabalho é verificar o teor de potássio liberado pela rocha potássica com foco na sua utilização como fertilizante de liberação lenta na agricultura. Foram realizadas análises químicas, mineralógicas, granulométrica e ensaios de extração para otimizar a distribuição granulométrica do produto.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Potássio	1
1.2. Fontes Minerais de Potássio	1
2. MERCADO MUNDIAL	2
3. FONTES ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO	3
4. MATERIAIS E MÉTODOS	4
4.1. Preparação da Amostra	4
4.2. Curva de Moagem e Classificação Granulométrica	6
4.3. Caracterização da Amostra	6
4.3.1. Análise Mineralógica	6
4.3.2. Análise Química	7
4.4. Determinação do teor de íons K⁺ para troca iônica	7
4.5. Ensaio de Liberação com Tratamento Térmico	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	10
5.1. Curva de Moagem	10
5.2. Caracterização da Amostra	10
5.2.1. Análise Mineralógica	10
5.2.2. Análise química	12
5.3. Determinação do teor de íons K⁺ para troca iônica	13
5.3. Ensaio de Liberação com Tratamento Térmico	15
6. COMENTÁRIOS GERAIS	18
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

1. INTRODUÇÃO

1.1. Potássio

O potássio é um dos elementos essenciais na nutrição da planta e um dos três que se encontra, na forma disponível, em pequenos teores nos solos tropicais muito intemperizados, limitando o rendimento dos cultivos. É o cátion mais abundante nas células, necessário para ativação de muitas enzimas que participam do metabolismo da planta. O potássio é absorvido do solo pelas plantas na forma de K^+ e não forma compostos orgânicos nas mesmas. Sua função principal está relacionada fundamentalmente a muitos e variados processos metabólicos.

As formas de ocorrência de potássio no solo são:

- i) estrutural - contido nas fases minerais formadoras do solo;
- ii) entre as camadas nas principais fases formadoras do solo;
- iii) na forma solúvel, em contato com a matéria orgânica ou em minerais de potássio de alta solubilidade.

1.2. Fontes Minerais de Potássio

Os minerais que contêm o potássio em maior abundância são os feldspatos potássicos (ortoclásio e microclinas) e as micas (biotita e muscovita) (DIEST, 1979 em DECHEN e NACHTIGALL, 2007). No entanto, quanto mais intemperizados os solos, menos abundantes são esses minerais. Feldspatos potássicos são minerais muito comuns e podem conter até 17% de K_2O . São fontes potenciais de potássio para fertilizantes por meio da produção de sais de potássio ou termofosfatos potássicos.

Os K-feldspatos como microclina e ortoclásio, muito abundantes na natureza, podem conter 8-15% de K_2O , mas a sua solubilização natural é muito lenta. Embora os feldspatos constituam o maior grupo de minerais da crosta terrestre e a maioria deles com teores elevados de potássio, não são considerados minerais de minério pela dificuldade de extração do potássio. A maioria dos minerais com potássio em sua rede cristalina (caso do grupo dos feldspatos e alguns do grupo da mica) é insolúvel e o processo de dissolução só é possível por meio de ataque químico acompanhado de tratamento térmico. Daí não serem considerados minerais de minério, para aplicação direta como fertilizantes (NASCIMENTO e LAPIDO-LOUREIRO, 2004).

2. MERCADO MUNDIAL

Mais de 95% da produção mundial de sais de potássio é usada como fertilizante. Outros usos dos compostos de potássio estão associados à indústria de detergentes, cerâmicas, produtos químicos e farmacêuticos (GREENWELL, 1999).

Dos fertilizantes potássicos, o mais importante, considerando os volumes produzidos e consumidos, é o cloreto de potássio (KCl). No Brasil, exige-se para a comercialização do cloreto de potássio um teor de 58% de K_2O , correspondendo a 91,81% de KCl.

Tabela I. Principais estatísticas - Brasil

Discriminação		2006	2007	2008
Produção	(t.K ₂ O)	403.080	423.850	383.257
Importação	(t.K ₂ O)	3.242.082	4.057.568	4.051.017
	(10 ³ US\$-FOB)	950.347	1.500.130	3.828.779
Exportação	(t.K ₂ O)	3.538	8.384	10.316
	(10 ³ US\$-FOB)	1.544	4.775	11.840
Consumo Aparente ⁽¹⁾	(t.K ₂ O)	3.641.624	4.473.034	4.423.958
Preços ⁽²⁾	(10 ³ US\$-FOB)	293,13	369,71	945,14

Fonte: MICT – SECEX/DNPM - DIPLAM

Nota: Referente ao cloreto de potássio com 60,0% de K₂O

⁽¹⁾ Produção + Importação - Exportação

⁽²⁾ Preço médio FOB anual das importações brasileiras

Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda interna pelo produto, o Brasil situa-se no contexto mundial como grande importador de potássio fertilizante, cujos principais fornecedores em 2008 foram: Canadá (33,0%), Bielorrússia (29,0%), Alemanha (13,0%), Israel (12,0%) e Rússia (11,0%). Ao observar as estatísticas do Comércio Exterior Brasileiro em 2008, nota-se uma pequena queda das importações de potássio fertilizante em relação ao ano anterior. No entanto, houve um significativo aumento do custo de importação, que está relacionado ao aumento do preço do produto, Tabela I. A quantidade de cloreto de potássio fertilizante importada em 2008 situou-se em torno de 0,16% abaixo da verificada em 2007, com um aumento no valor de importação da ordem de 155% (OLIVEIRA, 2008), Tabela II.

Tabela II. Evolução da produção interna de potássio 1997-2008.

Anos	Bruta(*) (ROM)	Concentrado (KCl)	Contido (K₂O)
1997	1.673.856	468.976	281.381
1998	2.035.701	544.148	326.486
1999	1.931.526	580.380	648.231
2000	2.290.408	588.611	353.618
2001	2.295.946	594.935	318.585
2002	2.448.423	627.310	337.266
2003	2.357.527	657.750	415.549
2004	2.286.810	638.020	403.080
2005	2.311.685	640.851	404.871
2006	2.843.741	777.442	491.165
2007	2.852.197	670.968	423.850
2008	2.562.000	606.707	383.257

Fonte: DNPM/DIDEM (*)Silvinita (*run-of-mine*)

3. FONTES ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO

Países como Brasil, China e Índia, importantes produtores de alimentos, consomem elevadas quantidades de fertilizantes potássicos. No Brasil, a produção interna satisfaz pouco mais de 10% da demanda, portanto, há necessidade da importação de volumes elevados a um custo superior a US\$ 1,5 bilhão em 2007. Essa dependência de importações, sempre crescente ao longo dos anos, evidencia a importância da realização de estudos intensivos de depósitos já conhecidos, inclusive o desenvolvimento de pesquisas sobre novas fontes e caminhos alternativos para produção de fertilizantes de potássio (NASCIMENTO e LAPIDO-LOUREIRO, 2008).

A produção interna de potássio fertilizante encontra-se ainda muito abaixo da demanda interna do produto. Em 2008, a produção doméstica de KCl situou-se em torno de 8,7% do consumo interno.

Dada a carência de minérios de potássio no Brasil, torna-se determinante a descoberta de novas jazidas tradicionais de sais de potássio, cujo sucesso será pouco provável no Brasil, em decorrência do nosso ambiente geológico desfavorável. Assim, recorre-se a descoberta de fontes alternativas de potássio com novas jazidas e/ou desenvolvimento de tecnologias que tornem viáveis rochas potássicas como fertilizantes

alternativos na agricultura, exemplo, a aplicação de pó de rocha como fonte de potássio. O projeto Agrominerais, desenvolvido pelo CETEM em parceria com outras instituições promove a realização de estudos com foco na viabilidade de utilização de algumas rochas como fontes alternativas de potássio para a agricultura. Desse modo, pode-se assegurar sustentabilidade ao grande aumento previsto da produção brasileira de biocombustíveis líquidos com visão de longo prazo, isto é, no âmbito dos cenários futuros. Dentre as rochas em estudo está a rocha potássica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No planalto de Poços de Caldas, MG, a alteração hidrotermal (que corresponde aos últimos estágios de atividade ígnea) provocou alterações nas rochas alcalinas dando origem a rocha potássica, com aumento do teor médio de óxido de potássio de 7,7 para 12,8%. A reserva geológica chega a 3,2 bilhões de toneladas (VALARELLI e GUARDANI, 1981), ou seja, 350 Mt de K_2O .

4.1. Preparação da Amostra

Foi enviada ao CETEM uma amostra de 300 kg de rocha potássica, como pode ser visto na Figura 1A. Esta amostra foi britada em um britador de mandíbulas (Figura 1B) operando em circuito fechado com auxílio de uma peneira de 2,38 mm de abertura.



Figura 1. Em A, amostra de rocha potássica enviada ao CETEM para estudo. Em B, detalhes do britador de mandíbulas utilizado na preparação da amostra.

Após a britagem, o material foi homogeneizado em uma pilha, da qual coletaram-se amostras de 20 kg. Na etapa seguinte foi feita nova pilha de homogeneização com as amostras de 20 kg para coletar alíquotas de 1,0 kg, Figura 2. Essas amostras de 1,0 kg foram utilizadas para obtenção da curva de moagem, análises químicas e mineralógicas.

O diagrama de blocos, Figura 3, descreva as etapas de preparação da amostra necessária a sua adequação à realização dos ensaios de extração.

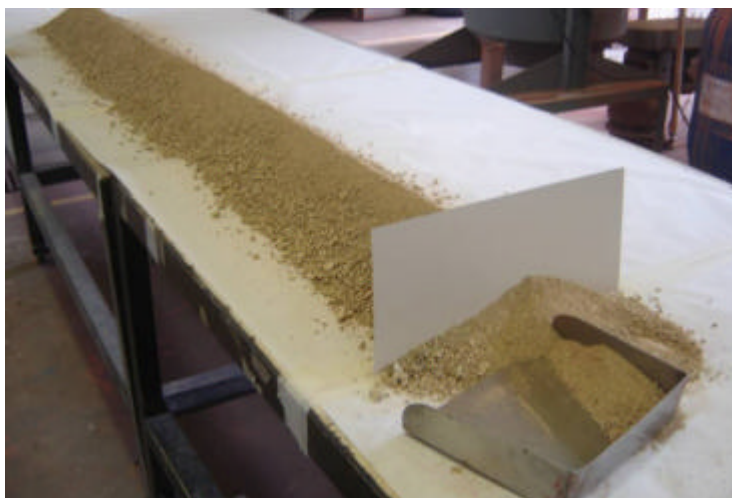


Figura 2. Pilha de homogeneização da amostra de rocha potássica.

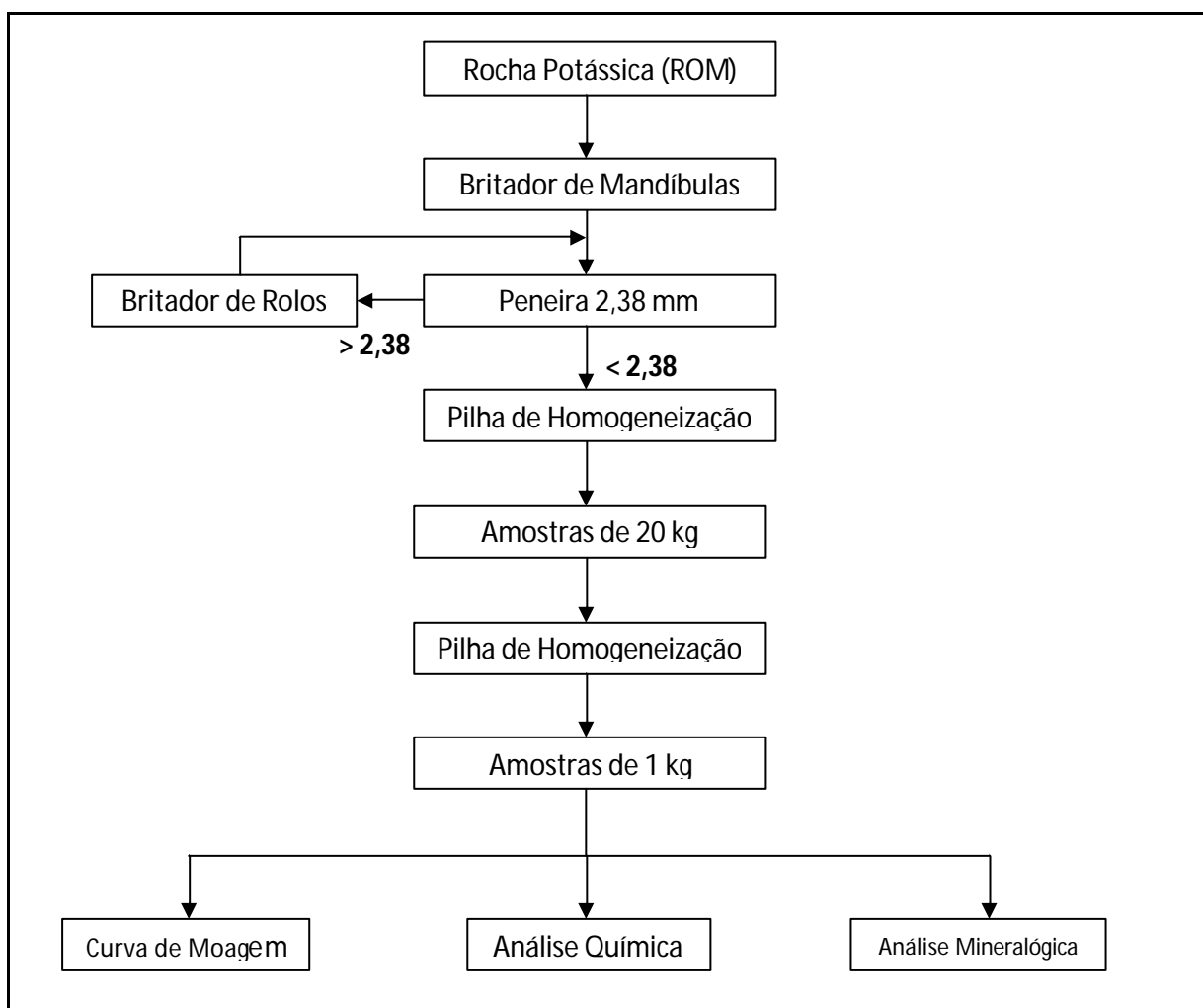


Figura 3. Diagrama de blocos ilustrativo das etapas de preparação da amostra

4.2. Curva de Moagem e Classificação Granulométrica

Para determinar o tempo ótimo de moagem a uma desejada granulometria, realizaram-se ensaios de moagem a úmido em um moinho de barras de laboratório, Figura 4A, fabricado em aço inoxidável, dimensões 300 x 165 mm, com 10 barras de 20 mm de diâmetro também fabricadas em aço inoxidável, 1,0 kg de material e 1,0 L de água, variando-se apenas o tempo de moagem.



Figura 4. Em A, moinho de barras de laboratório e, em B, peneirador vibratório, ambos utilizados na preparação da amostra.

O material cominuído foi retirado do moinho e peneirado a úmido em um peneirador vibratório, Figura 4B, equipado com a série Tyler de peneiras de abertura desde 3,350 mm até 37 μ m. Todas as frações das análises granulométricas foram secas em estufa a 100°C e pesadas.

4.3. Caracterização da Amostra

4.3.1. Análise Mineralógica

Os minerais constituintes da rocha potássica foram determinados por análise do difratograma de raios X (DRX) da amostra, obtido pelo método do pó, que foi coletado em um equipamento *Bruker-AXS D5005* equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software *Bruker Diffrac^{Plus}*.

4.3.2. Análise Química

A composição química da amostra foi determinada utilizando-se os métodos de gravimetria, absorção molecular – uv visível e absorção atômica.

4.4. Determinação do Teor de Íons K⁺ para Troca Iônica

Os experimentos de extração de potássio têm o objetivo de quantificar o teor disponível deste nutriente para o processo de troca iônica, uma vez que nem todo o potássio contido na amostra encontra-se disponível. Desta forma, foram utilizadas algumas soluções extratoras com o intuito de se obter este valor. Nos testes para determinação do teor de íons K⁺ disponível para troca iônica foram utilizadas três soluções extratoras diferentes, a saber:

- (i) ácido Cítrico (C₆H₈O₇ 0,01 M);
- (ii) ácido Nítrico (HNO₃ 0,01 M);
- (iii) solução Mehlich – 1 (HCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,0125 M).

Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra (5,0 g) foi transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora MARCONI modelo MA-420 com velocidade de 300 rpm, na qual permaneceu por um tempo de contato definido (Figura 5). Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Ao final de cada experimento a solução extratora foi filtrada e enviada para análise química por absorção atômica.

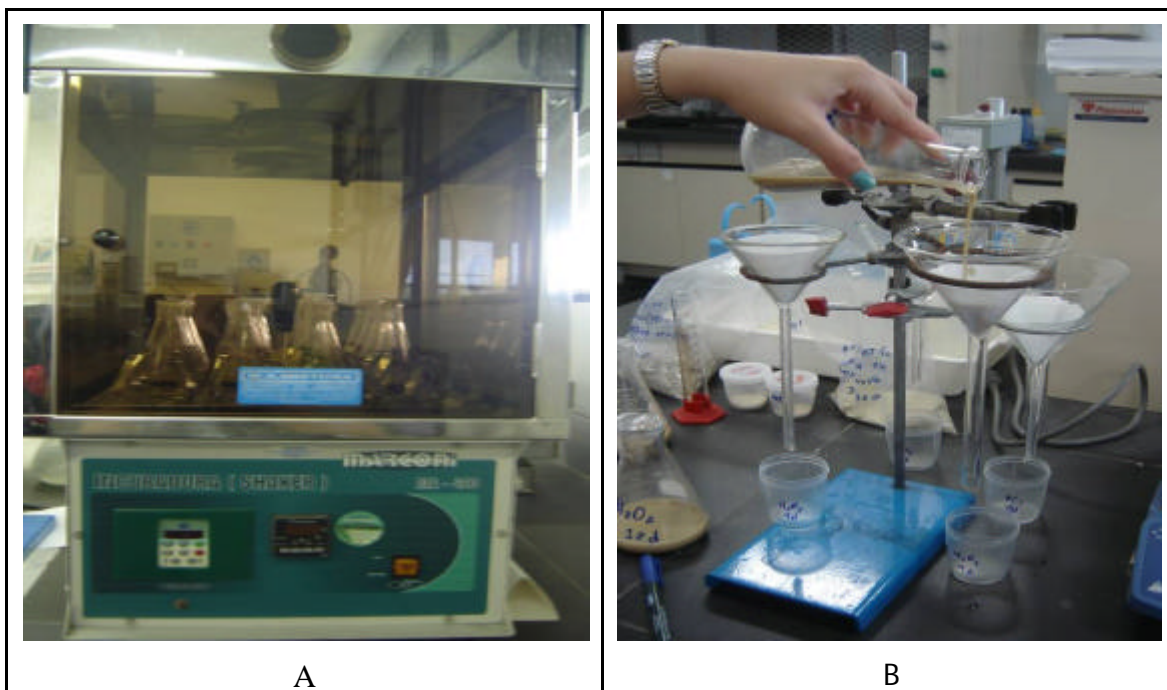


Figura 4. Em A, mesa agitadora MARCONI MA-420 e, em B, filtragem da amostra,esses equipamentos foram utilizados nos ensaio de laboratórios..

A princípio, o tempo de contato entre as soluções extratoras e o material foi de 3,0 h. A segunda etapa consistiu na realização de ensaios de extração com maior tempo de contato (variando entre 24 e 120 h) utilizando-se uma única solução extratora, no caso, a solução de Mehlich-1. Foi repetido o mesmo procedimento experimental e a solução filtrada foi analisada em um fotômetro de chama ANALYSER modelo 910, mostrado na Figura 6.

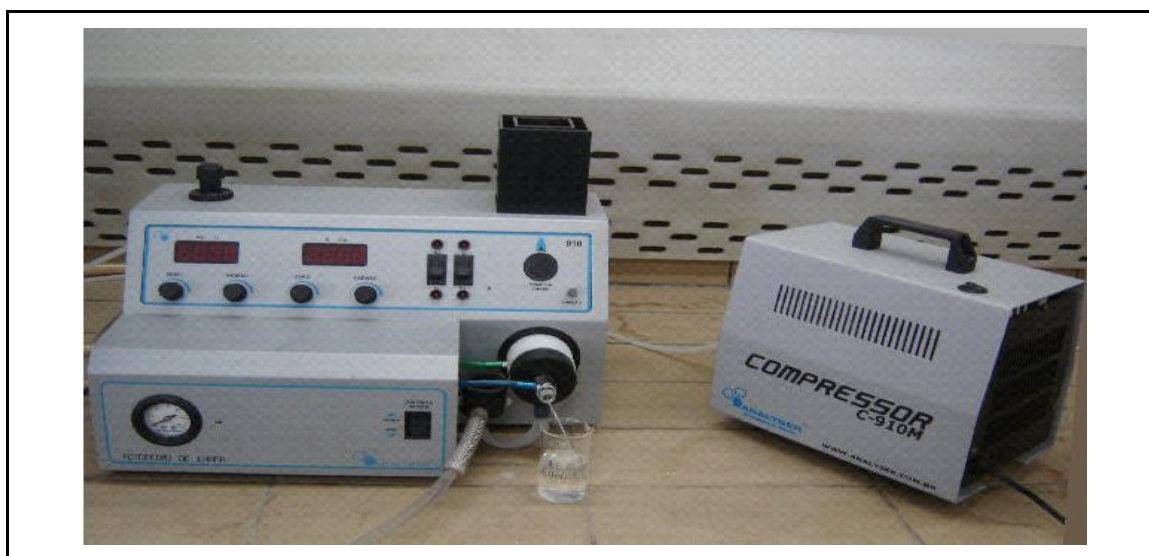


Figura 6. Fotômetro de Chama ANALYSER 910, utilizado nas análises químicas.

4.5. Ensaios de Liberação com Tratamento Térmico

Foram realizados ensaios de extração de potássio em amostras que sofreram tratamento térmico nas seguintes temperaturas: 800, 900 e 1000°C, e o aquecimento foi feito em mufla, Figura 7.

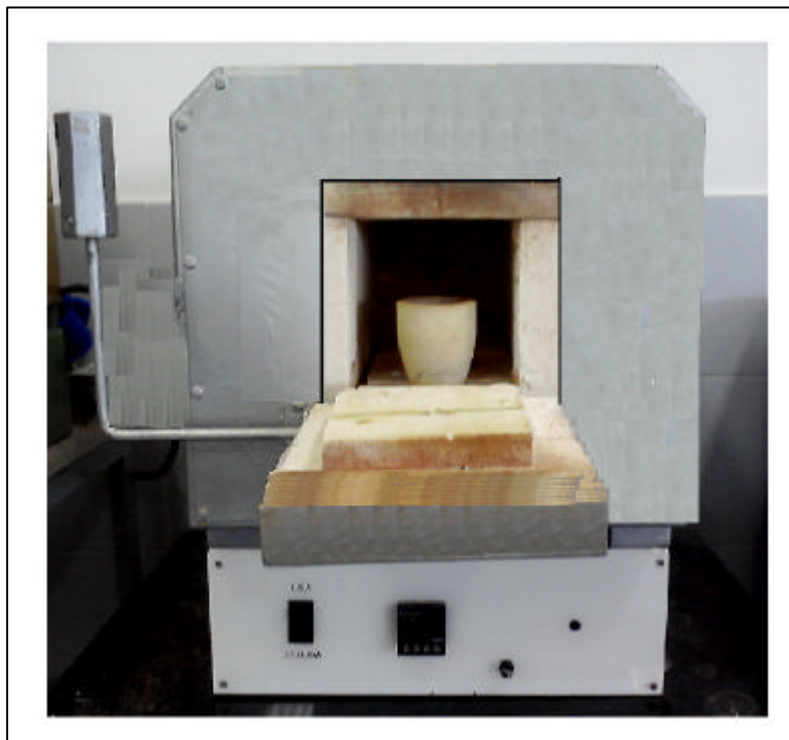


Figura 7. Forno mufla utilizado no tratamento térmico.

Nesta etapa do trabalho, utilizaram-se duas distribuições granulométricas, uma amostra de 100 g de rocha potássica foi colocada em um cadinho cerâmico e submetida à calcinação durante uma hora, para cada temperatura. O resfriamento das amostras deu-se ao ar, e em seguida foram realizados os ensaios de extração utilizando a solução de Mehlich-1.

Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra calcinada foi pesada (5,0 g) e transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora MARCONI modelo MA-420 com velocidade de 300 rpm., na qual permaneceu por 3,0 h. A solução filtrada foi analisada em um fotômetro de chama ANALYSER modelo 910. Os ensaios foram feitos em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Curva de Moagem

Com base, na variação do tempo de moagem, foram obtidas as distribuições granulométricas, Figura 8. Assim, foi possível determinar o tempo de moagem necessário à redução granulométrica de uma amostra de rocha potássica, para aquelas condições operacionais do ensaio.

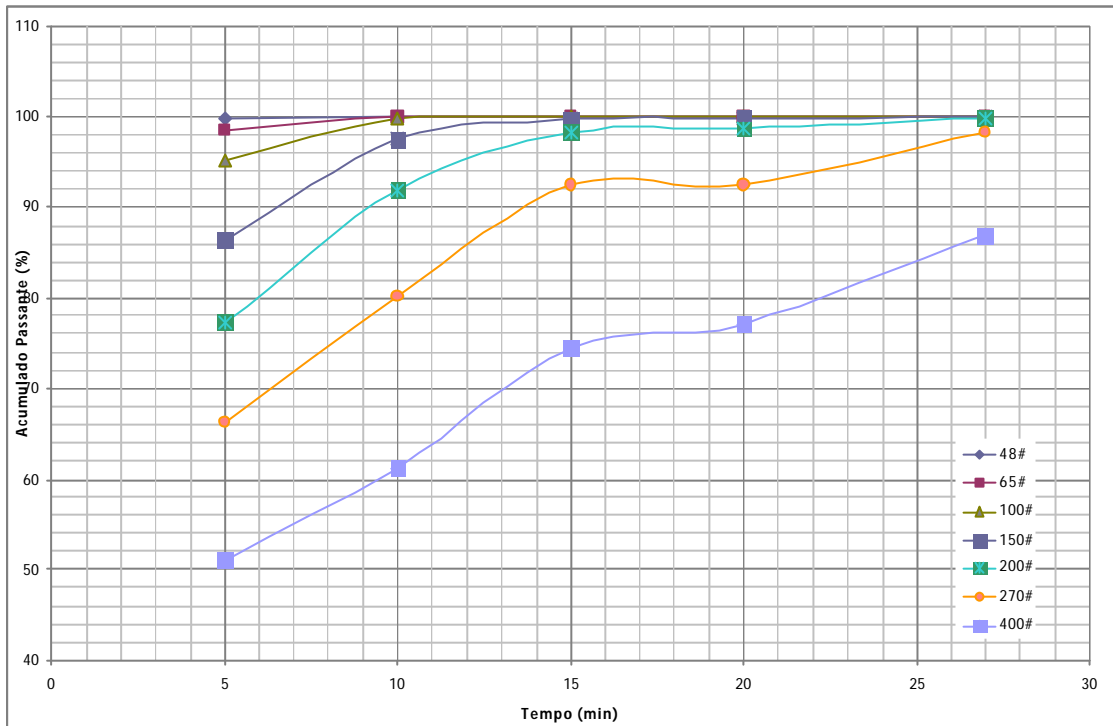


Figura 8. Curvas de moagem para a rocha potássica.

Foram selecionadas as distribuições correspondentes a 80% passante nas aberturas 2,0; 0,074; 0,053 e 0,037 mm. Estas distribuições foram utilizadas nos ensaios de extração de potássio com tempo de contato variando entre 3 e 120 h.

5.2. Caracterização da Amostra

5.2.1. Análise Mineralógica

A análise da difração de raios x, Figura 9, permite a identificação dos minerais constituintes da rocha potássica.

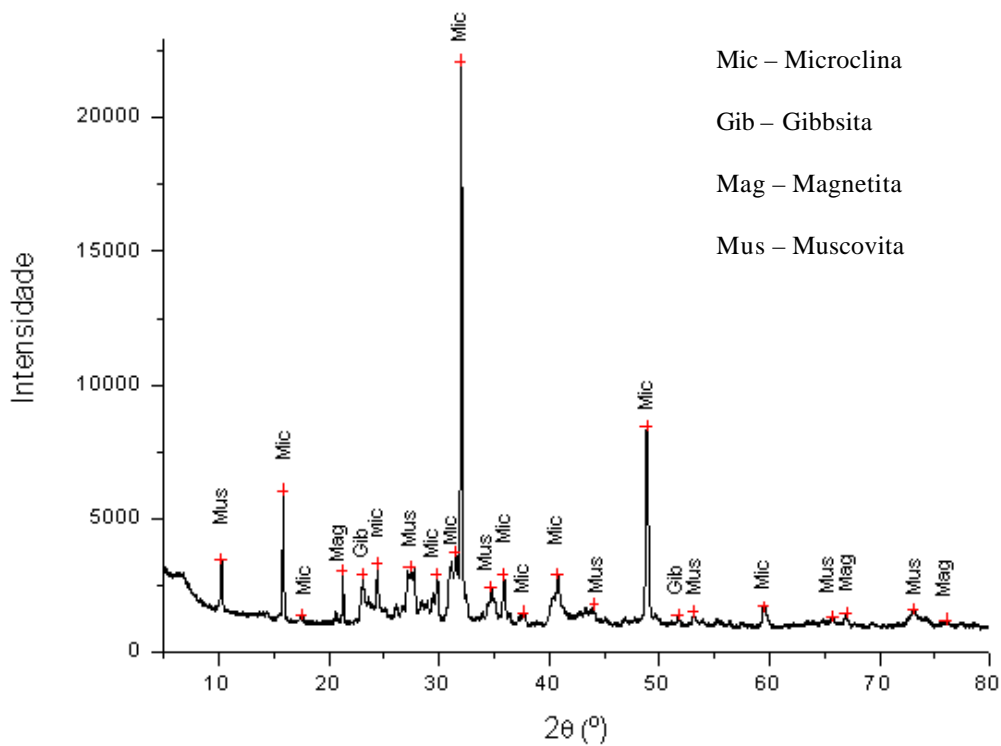


Figura 9. Resultados da análise por DRX da amostra total de rocha potássica.

A rocha potássica é composta principalmente pelos minerais microclina (feldspato) e muscovita (mica), que são aluminossilicatos de estrutura tetraédrica, tectossilicato (estrutura tridimensional) e filossilicato (estrutura de cadeia), respectivamente. Também constituem a rocha potássica os minerais gibbsita e magnetita.

Na Figura 10 consta um diagrama esquemático da estrutura da muscovita.

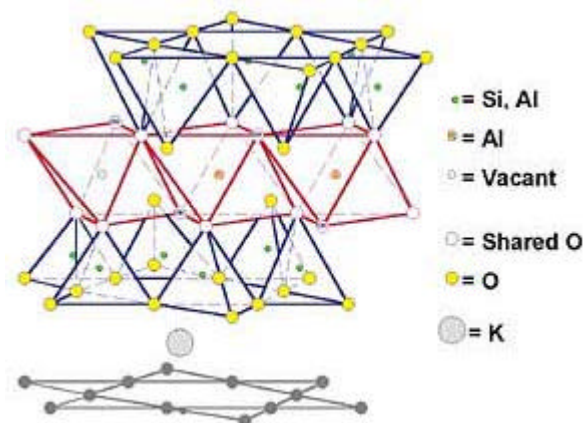


Figura 10. Diagrama esquemático da estrutura da muscovita

As micas, pela sua estrutura aberta e teores significativos de potássio, são bons indicadores de rochas favoráveis à aplicação na remineralização de solos. Alguns teores de K_2O em micas: biotita (7-12%), flogopita (7-11%), muscovita (7-10%), illita (4-8%), glauconita (5-8%).

A unidade estrutural básica das micas forma uma espécie de sanduíche (lamela), na qual duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica, ocorre a substituição de silício por alumínio, ou seja, um dos quatro átomos de silício (tetraivalente) do tetraedro é substituído por um átomo de alumínio (trivalente), gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica (ERNST, 1971). No caso da muscovita, o potássio exerce a função de cátion de compensação, ficando entre as lamelas em posição equidistante a doze átomos de oxigênio, sendo seis de cada lamela adjacente (VELHO *et.al.*, 1998).

Dentro das camadas que compõem o sanduíche, as ligações covalentes de silício-oxigênio e alumínio-oxigênio são bastante energéticas e, portanto, possuem dificuldade de ruptura. Por sua vez, os sucessivos sanduíches são unidos por ligações frágeis estabelecidas pelos cátions de compensação. Como consequência, as unidades estruturais são facilmente separadas, resultando na clivagem perfeita.

A microclina é mais comumente encontrada em pegmatitos, veios hidrotermais e em rochas metamórficas (HUANG, 1989 em ERNANI *et al.*, 2007). Todo o potássio nos feldspatos e nos feldspatóides é do tipo estrutural, ou seja, encontra-se no interior da rede tridimensional de tetraedros de silício, e as ligações atômicas são fortes.

5.2.2. Análise química

O teor de potássio nas rochas é muito variável, bem como o grau de liberação dos minerais que as formam. Por exemplo, nos granitos o teor é em média de 3,8% de K_2O , nos andesitos, 3,2% nas rochas basálticas, 0,7%. Nas rochas ultrabásicas os teores variam entre 2 e 14% de K_2O . Rochas alcalinas como os nefelina sienitos/fonolitos podem enriquecer em potássio por metassomatismo, como é o caso do planalto de Poços de Caldas, MG, onde se atingem teores de até 13% de K_2O (NASCIMENTO E LAPIDO-LOUREIRO, 2004).

Na Tabela III constam os resultados da análise química da amostra *ROM* da rocha potássica.

Tabela III. Composição química (em óxidos) da amostra de rocha potássica

Óxido	Teor (%)	Óxido	Teor (%)
Al ₂ O ₃	19,70	SiO ₂	54,80
CaO	0,14	P ₂ O ₅	0,01
Na ₂ O	0,67	MgO	0,29
Fe ₂ O ₃	7,20	TiO ₂	0,87
K ₂ O	8,90	Perda ao Fogo	5,80

5.3. Determinação do Teor de Íons K⁺ para Troca Iônica

Para os ensaios de extração foram utilizadas diferentes granulometrias, com o propósito de verificar sua influência na liberação de potássio. As distribuições utilizadas foram denominadas A, B, C e D, as quais estão registradas na Tabela IV.

Tabela IV. Distribuições granulométricas utilizadas

Abertura (mm)	Acumulado Passante (%)			
	A	B	C	D
3,36	100,0	100,0	100,0	100,0
2,38	100,0	100,0	100,0	100,0
2	96,0	100,0	100,0	100,0
1,41	73,1	100,0	100,0	100,0
0,841	65,4	100,0	100,0	100,0
0,595	48,0	100,0	100,0	100,0
0,5	39,7	100,0	100,0	100,0
0,297	34,6	100,0	100,0	100,0
0,21	28,7	100,0	100,0	100,0
0,149	25,6	97,5	100,0	100,0
0,105	21,3	90,1	99,7	100,0
0,074	17,5	78,2	98,2	99,9
0,053	13,1	52,2	92,4	95,8
0,037	2,5	50,0	74,5	83,5

A avaliação da liberação de potássio foi levada a efeito por ensaios de extração em amostras com várias distribuições granulométricas. Utilizando-se diferentes soluções extratoras, foi obtido o teor de potássio liberado em função da granulometria da amostra, para o tempo de contato de 3,0 h, Figura 11.

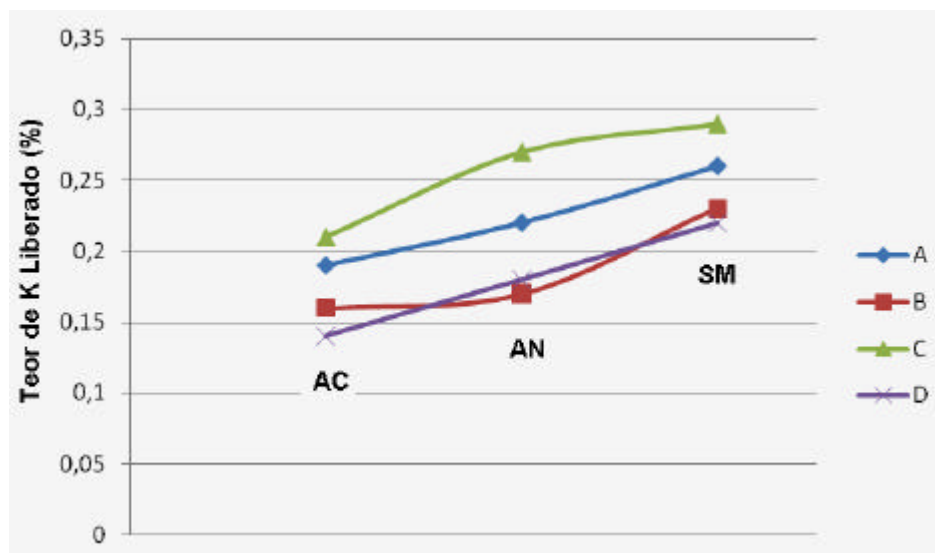


Figura 11. Potássio liberado para diferentes soluções extratoras (AC- ácido cítrico; AN- ácido nítrico; SM- solução mehlich-1).

As soluções extratoras ácidas utilizadas na primeira etapa deste trabalho (exceto a solução de Mehlich-1) com concentração de 0,01 mol/L foram definidas com base nos dados de literatura apresentados por CASTILHOS, *et al.*, (2001).

No gráfico da Figura 11 consta a variação do teor de potássio em função do tamanho de partícula. Entretanto, quando relacionada à concentração do potássio na amostra total, esta variação não é significativa, ou seja, o teor de potássio liberado foi bem menor. Os resultados obtidos foram similares para as três soluções extratoras.

Na segunda etapa do trabalho, foram utilizadas as mesmas distribuições granulométricas, porém, para quantificação do teor de potássio disponível no material, foi utilizada como extratora apenas a solução de Mehlich-1.

Na Figura 12 constam os resultados obtidos na segunda etapa do trabalho, quando variou-se o tempo de contato de 24 a 120 h para cada granulometria (A; B; C e D).

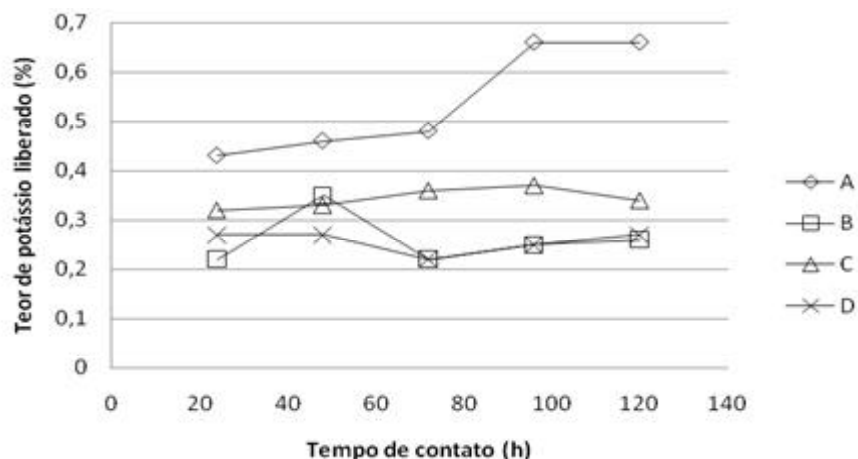


Figura 12. Potássio liberado em função do tempo de contato, para diferentes granulometrias.

Nota-se, Figura 12, que a liberação de potássio ocorre de maneira lenta, e mesmo para tempos de contato mais longos não ocorre um aumento significativo, para a maioria das distribuições granulométricas, do teor liberado. Isto ocorre, provavelmente, devido à dificuldade de extração do K^+ , que se encontra fortemente ligado à estrutura dos minerais.

Segundo Prezotti *et al.*, para fins de avaliação da fertilidade do solo, o potássio que consta nos resultados das análises é chamado genericamente de “extraível”, “disponível” ou “trocável”. Essa forma inclui todo o potássio no solo, o potássio adsorvido eletrostaticamente às cargas negativas (trocável) e, em algumas situações, uma pequena fração de potássio não-trocável. Essas determinações correspondem à forma de potássio no solo que mais se correlacionam com a quantidade absorvida pelas plantas (VILLA *et al.*, 2004).

5.3. Ensaios de Liberação com Tratamento Térmico

Nesta etapa, a amostra foi calcinada em forno de mufla, em várias temperaturas, seguida de resfriamento ao ar. Para tanto, foram feitas algumas baterias de testes. As amostras foram submetidas a ensaios de extração em água destilada e filtradas. A solução obtida foi enviada para análise de K em fotômetro de chama.

Para avaliar o que ocorre na estrutura da rocha potássica em temperaturas elevadas, realizou-se uma análise TGA/DTA. Com esse teste esperava-se distinguir diferenças na estrutura e perceber mudanças de fase na estrutura da rocha que pudessem ser interessantes para este estudo. O resultado da análise pode ser visto na Figura 13.

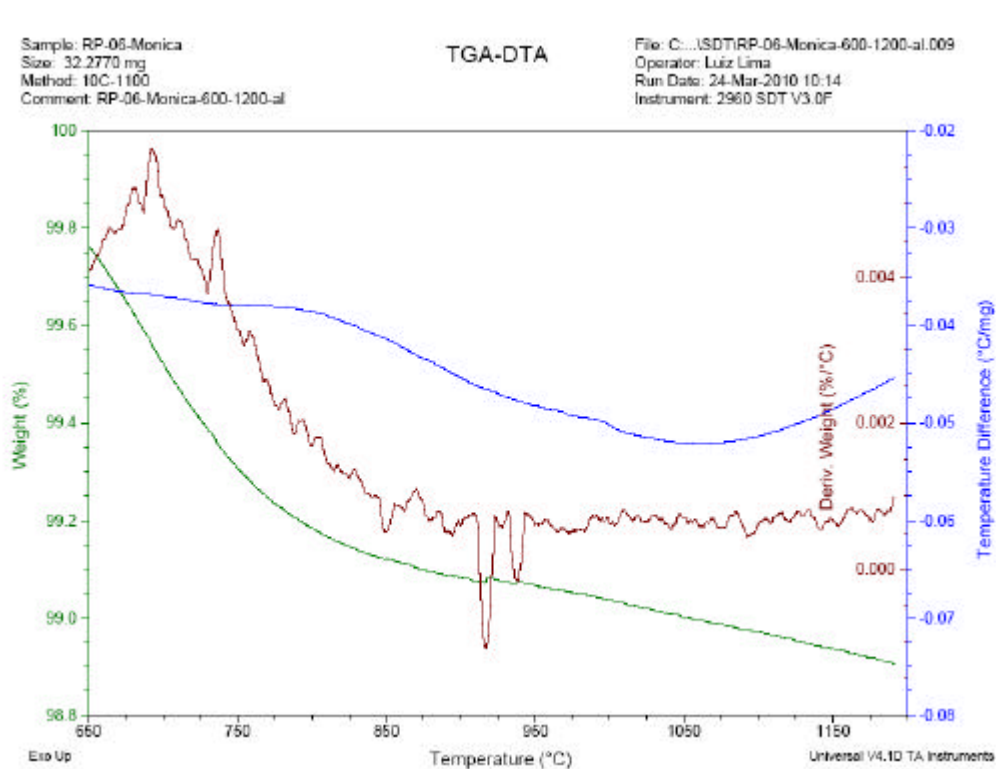


Figura 16. Análise TGA/DTA para a rocha potássica

Ao avaliar o gráfico TGA/DTA pode-se notar um decréscimo no peso da amostra, com pico em aproximadamente 900°C, o que nos leva a crer que ocorra uma modificação da sua estrutura a esta temperatura. Para verificar se essa possível alteração estrutural facilita a extração do potássio foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas: 800; 900 e 1000°C.

As duas granulometrias utilizadas nos ensaios constam na Tabela VI.

Tabela VI. Distribuições granulométricas utilizadas nos ensaios com tratamento térmico

Abertura (mm)	Acumulado Passante (%)		Abertura (mm)	Acumulado Passante (%)	
	F	G		F	G
3,360	100,00	89,11	0,297	100,00	39,45
2,380	100,00	60,69	0,210	100,00	36,92
2,000	100,00	53,20	0,149	97,50	34,67
1,410	100,00	51,40	0,105	90,10	32,32
0,841	100,00	47,81	0,074	78,20	30,03
0,595	100,00	45,29	0,053	52,20	27,08
0,500	100,00	43,03	0,037	50,00	21,23

Após a calcinação, foram feitos os ensaios de extração em mesa agitadora com velocidade de 300 rpm, por 3,0 h. Após a filtração, a solução foi enviada para análise do teor de potássio no fotômetro de chama. A Tabela VII contém os resultados das análises.

Tabela VII. Teor de potássio liberado para amostras calcinadas

Temperatura de Calcinação (°C)	Teor de potássio extraído (%)	
	F	G
800	0,94	1,10
900	0,96	1,14
1000	0,92	1,04

Pelo exame dos resultados nota-se que o teor de potássio extraído foi ligeiramente superior para a amostra calcinada a 900°C. Este resultado possivelmente esteja relacionado à alteração estrutural que ocorre na rocha potássica nesta mesma temperatura, conforme análise do gráfico TGA/DTA (Figura 16). Apesar desses resultados, deve-se estudar se o consumo de energia associado à calcinação da rocha seria compensado pelo aumento obtido na extração do potássio. Para as outras temperaturas, os resultados também foram melhores comparados àqueles com a amostra não calcinada, isto equivale dizer que o tratamento térmico auxilia na extração do potássio da rocha.

Uma possível alternativa para elevar a extração do potássio seria a ustulação salina da rocha potássica com cloreto de cálcio (CaCl_2) a elevadas temperaturas. Neste caso, o cloreto de cálcio fundido interagiria com a rocha de modo que o Ca substitua o K da estrutura da mesma. O potássio liberado da rocha reagiria com o cloro para formar KCl, que é solúvel em água. Assim, se disponibilizaria o potássio para as plantas de forma mais rápida e em proporções mais elevadas. O esperado é que o potássio que eventualmente não reaja com o cloreto de cálcio seja liberado lentamente, em decorrência da ação do intemperismo na rocha.

6. COMENTÁRIOS GERAIS

Foram realizados testes de extração de potássio para verificar o teor disponível para troca iônica. Obteve-se o teor máximo de 58,9 mg/L (distribuição granulométrica A) para 120 h de extração, utilizando-se a solução de Mehlich-1. No entanto, mesmo para tempos mais longos, não foi notado um aumento significativo na liberação de potássio. Desse modo, para disponibilizar o potássio às plantas, esses minerais requerem dissolução por meio das reações naturais de intemperismo químico que ocorrem durante a formação e o desenvolvimento do solo. Isso demandaria um tempo significativo, já que as ligações envolvendo o potássio na estrutura cristalina dos feldspatos e micas são de alta energia.

Os resultados de extração foram ligeiramente melhores quando se utilizou o tratamento térmico da rocha, mesmo sem a adição de CaCl_2 , o que é um indício de que esta etapa deve ser estudada com mais detalhe. Espera-se que a adição de CaCl_2 promova a formação de KCl por meio da troca entre K e Ca. O cloreto de potássio é solúvel em água e por isso facilitaria a liberação mais rápida de K, quando o sal fosse incorporado ao solo. A opção da ustulação salina com CaCl_2 parece ser bastante promissora, porém não foi avaliada neste trabalho.

Para a nutrição das plantas, as formas disponíveis no solo são a trocável e o K em solução (rapidamente absorvível); o não-trocável atua como uma reserva do elemento no solo. A rocha potássica possui potencial para ser utilizada como fertilizante de liberação lenta, em culturas que demandem o potássio em longo prazo, como por exemplo: cana-de-açúcar, café, etc.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nascimento, M. e Lapido-Loureiro, F.E. Série estudos e documentos. “*Fertilizantes e Sustentabilidade: O potássio na Agricultura Brasileira*”, [http://www.cetem.gov.br/serie_sed.htm], 2004, 64p. Acesso em 20/09/2010 às 18h10min.
2. Dechen, A.R., Nachtigall, G.R. Elementos requeridos à nutrição das plantas. Fertilidade do solo, 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, p.91-132, 2007
3. Greenwell, B. Canadian Minerals Yearbook - General review, disponível em [<http://www.nrcan-rncan.gc.ca/mms-smm/busi-indu/cmy-amc/content/1999/01.pdf>]. Acesso em 20/09/2010 às 18h15min.
4. Oliveira, L.A.M. Potássio. Disponível em <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4004>. Acesso em 20/09/2010 às 17h40min
5. Nascimento, M.; Monte, M.B.M.; Lapido-Loureiro, F.E. Agrominerais – Potássio. In: Luz, A.B. e Lins, F.A.F. (Ed.) Rochas e minerais industriais, 2ª. Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008, p.175-203.
6. Valarelli, J.V., Guardani, R., Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes. Fertilizantes, v. 3, nº 3:4-7, 1981.
7. Ernst, W.G. Minerais e Rochas, Editora Edgard Blücher, 1971, 163 p.
8. Velho, J.; Gomes, C.; Romariz, C. (1998). Minerais Industriais. Universidade de Aveiros, p. 101-110.
9. Ernani, P.R., Almeida, J.A., Santos, F.C. Potássio. Fertilidade do solo, 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, p.551-594, 2007
10. Castilhos, R.M.V., Meurer, E.J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul. Ciência Rural, v.31, p. 979-983, 2001.

11. Prezotti, Bras. Ci. Solo L.C., Defélipo, B.V., Venegas, V.H.A. e Barros, N.F. Nível crítico de potássio no solo para a produção de mudas de eucalipto. R. Bras. Ci. Solo, 12:165-70, 1988.
12. Villa, M.R., Fernandes, L.A., Faquin, V. Formas de potássio em solos de várzea e sua disponibilidade para o feijoeiro. R. Bras. Ci. Solo, 28:649-658, 2004.