

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



Thaissa Fontoura Coelho de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE
ROCHAS POTÁSSICAS VISANDO A AGROINDÚSTRIA**

Rio de Janeiro

2017

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



Thaissa Fontoura Coelho de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE
ROCHAS POTÁSSICAS VISANDO A AGROINDÚSTRIA**

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.

Orientadores: Fernanda Veronesi Marinho Pontes
Adriana de Aquino Soeiro Felix
Fernanda Arruda Nogueira

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

Antes de mais nada, agradeço aos meus pais, especialmente à minha mãe Sandra, pelo amor, carinho, apoio ao longo de todo o curso, pelo suporte emocional inestimável e palavras de conforto.

Agradeço à minha família, especialmente aos meus irmãos, Paula, Carla, Victor e Camilla por toda a ajuda em todos os momentos da minha vida, mesmo com todas as discussões e desentendimentos.

Aos meus avós, pela preocupação, palavras de carinho e de força para continuar sempre lutando pelo que eu acredito.

Ao meu namorado, Ricardo, por todo apoio, pelo companheirismo, pela paciência e palavras de conforto nos momentos em que eu não acreditava em mim. Obrigada por sentar junto à mim e me ajudar na leitura dos textos e na ornamentação deles na composição deste trabalho. Te amo.

À minha orientadora, Fernanda Veronesi, não somente pela orientação neste trabalho, mas também por toda a sua dedicação comigo, paciência, palavras de apoio e de carinho. Finalmente encontrei uma “orientadora-amiga” nesta graduação e que me mostrou como uma boa orientação é. Obrigada por sua dedicação, foi um prazer poder trabalhar ao lado de uma pessoa com tamanha responsabilidade e comprometimento.

Às minhas coorientadoras, Adriana Felix e Fernanda Arruda, pelos ensinamentos, palavras de carinho e suporte, orientação, dedicação, confiança e pelo acolhimento em seus grupos de pesquisa.

Ao pesquisador Manuel Carneiro, pelos seus ensinamentos e conselhos neste trabalho.

À professora Daniella Vale, pela paciência e ajuda com o programa STATISTICA para o processamento dos dados deste trabalho.

Ao professor Roberto Marchiori, pelo empréstimo do espaço de seu laboratório e seus equipamentos.

Aos amigos que fiz na graduação, especialmente: Rebecca Cervasio, Camilla Machado, Juliana Loiola, Julia Sette, Isabella Feijóo, Guilherme Rabelo, Bruno Siciliano, Guilherme Dantas, Mariana Casal, Kleber Jendiroba, Roger Correa, Felipe Xavier, Paula Dias, Igor Vogel, Luis Felipe Maciel, Julio Wysard, Bruno Maia, Felippo D’Angelis, Geisa Pires, Rodrigo Costa, Pedro Sansoldo, Marcos Aurélio, Gustavo Henrique, Ana Beatriz Lima, Tarsila Farias e Nathalia Soares. Por todo o apoio e amor que precisei vocês estiveram lá e nunca falharam comigo, meu eterno obrigada.

Aos colegas de laboratório, Thuanny Honório, Paulo Gabriel Chagas e Tainara Assis, pelos ensinamentos, paciência, aconselhamento e ajuda com todas as etapas deste trabalho, sem vocês nada disso seria possível.

Ao Centro de Tecnologia Mineral por todo apoio instrumental para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Ao Gilvan, mais conhecido como Tio da SETU do CETEM, por todo o apoio e ajuda do início ao fim deste trabalho.

Aos colegas da COAM do CETEM que me ajudaram em tudo que precisei.

À banca examinadora, por aceitar o convite, por suas críticas e contribuições.

RESUMO

Projeto de Curso – IQWX01

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MODIFICAÇÃO DE ROCHAS POTÁSSICAS VISANDO A AGROINDÚSTRIA.

ALUNO: Thaissa Fontoura Coelho de Souza

ORIENTADORES: Fernanda Veronesi Marinho Pontes, DQA/IQ/UFRJ; Adriana de Aquino Soeiro, CMAR/IFRJ; Fernanda Arruda Nogueira, DQI/IQ/UFRJ.

O Brasil tornou-se um dos mais importantes produtores agrícolas do mundo. No entanto, a produção interna de fertilizantes, principalmente de potássio, é insuficiente para atender a esta área. Além disso, os solos brasileiros são ácidos e pobres em nutrientes. Portanto, trabalhos anteriores apontam para a importância de se pesquisar fontes alternativas de fertilizantes ricos em potássio, a fim de melhorar a qualidade da produção agrícola e ao mesmo tempo diminuir o seu custo. Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um método de modificação de rochas potássicas (rocha potássica e sienito), rochas portadoras de minerais que contêm o nutriente potássio, a partir da modificação estrutural destes minerais a fim de obter-se maior disponibilidade de potássio nessas rochas. A determinação de potássio foi realizada utilizando-se a técnica de fotometria de chama (FAES). A caracterização química e mineralógica das rochas *in natura* foi desenvolvida pelas técnicas de difração e fluorescência de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A análise dos resultados revelou que os teores de K_2O foram de 9,2 % e 7,2 % para a rocha potássica e sienito, respectivamente, em relação aos teores de K foram de 7,63% e 5,97% para a rocha potássica e sienito, respectivamente. A solubilidade dos íons potássio contidos na rocha foi testada com solução de ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} . A avaliação dos resultados indicaram que houve recuperação de 1,63 % e 2,29 % para a rocha potássica e sienito, respectivamente, do potássio total contido nas rochas. Com o objetivo de aumentar a solubilidade desses íons, um

planejamento fatorial completo de dois níveis com quatro variáveis foi desenvolvido. As seguintes variáveis foram testadas: tempo de ativação mecanoquímica (30 e 60 min), tempo de calcinação (30 e 90 min), temperatura de calcinação (500 e 1000°C) e tempo de extração (24 e 96h). A recuperação máxima foi de, aproximadamente, 12% e 3% para a rocha potássica e sienito, respectivamente. As condições para obtenção destes resultados foram de: tempo de ativação mecanoquímica de 30 min, tempo de calcinação de 90 min, temperatura de calcinação em 1000°C e tempo de extração de 24h.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sequência das reações dentro do equipamento até o átomo estar no estado fundamental. Fonte: Santelli (s.d., p. 5).....	24
Figura 2 - Britador de mandíbulas da marca ESSA.....	27
Figura 3 - Britador de rolo da marca JOY.	27
Figura 4 - Quarteador Jones duplo. Fonte: Felix, 2014, p. 45.	28
Figura 5 - Moinho de barras utilizado. Fonte: Felix, 2014, p. 52.	28
Figura 6 - Equipamento para a rolagem do moinho de barras da marca DIGI MEO.....	28
Figura 7 – Equipamento para filtração à vácuo da marca CEPOR, INC.....	29
Figura 8 – Estufa da marca RAFILINEA.	29
Figura 9 - Moinho de disco da marca STURTEVANT MILL CO.....	30
Figura 10 - Forno mufla digital da marca SPPENCER.	31
Figura 11 - Mesa agitadora da marca NOVATECNICA.....	31
Figura 12 - Estufa da marca TEMPTHERM.	32
Figura 13 - Espectrômetro de emissão atômica com chama da marca Analyser.....	33
Figura 14 -Preparação da amostra: homogeneização da amostra em pilha prismática e retirada de alíquotas de 20 kg. Fonte: Felix, 2014, p. 45.....	34
Figura 15 - Difratoograma de raio-X para a amostra total da rocha potássica in natura. Mi = Microclínio ($KAlSi_3O_8$), Or = Ortoclásio ($KAlSi_3O_8$) ; Mu = Muscovita ($(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_3,1Al_{10,9})O_{10}(OH)_2$) e Gp = Gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).....	38
Figura 16 - Difratoograma de raio-X para a amostra total do sienito in natura. Mi = Microclínio ($KAlSi_3O_8$), Or = Ortoclásio ($KAlSi_3O_8$) e Mu = Muscovita ($(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_3,1Al_{10,9})O_{10}(OH)_2$).....	40
Figura 18 - Gráfico de Pareto da Rocha Potássica. X_1 = temperatura de calcinação; X_2 = tempo de calcinação; X_3 = tempo de ativação mecanoquímica; X_4 = tempo de extração.45	
Figura 19 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Calcinação.....	46
Figura 20 - Superfície de resposta: Tempo de Ativação Mecanoquímica com Tempo de Extração.	47
Figura 21 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Extração.	48
Figura 22 - Superfície de resposta: Tempo de Ativação Mecanoquímica com Tempo de Calcinação.....	49

Figura 23 - Gráfico de Pareto do Sienito. X_1 = temperatura de calcinação; X_2 = tempo de calcinação; X_3 = tempo de ativação mecanoquímica; X_4 = tempo de extração.....	50
Figura 24 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Ativação Mecanoquímica.....	51
Figura 25 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Calcinação.....	52
Figura 26 - Superfície de resposta: Tempo de Calcinação com Tempo de Ativação Mecanoquímica.....	53
Figura 27 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Extração.	54
Figura 28 - Superfície de resposta: Tempo de Ativação Mecanoquímica com Tempo de Extração.....	55
Figura 29 - Difratoograma de Raio-X do resultado ótimo da rocha potássica. Mi = Microclínio ($KAlSi_3O_8$).....	56
Figura 30 - Espectro de Infravermelho do resultado ótimo da rocha potássica.....	57
Figura 31 - Difratoograma de raio-x do resultado ótimo do sienito. Sp = Saponita $Ca_{0,25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$; Sd = Sanidina $(K,Na)(AlSi_3O_8)$; Mi = Microclínio ($KAlSi_3O_8$); Le = Leucita $KAl(Si_2O_6)$; Au = Augita $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$	58
Figura 32 - Espectro de Infravermelho do resultado ótimo do sienito.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições analíticas do equipamento Fotômetro de Chama Analyser 910M.	33
Tabela 2 - Composição Química da amostra de rocha potássica (amostra total).	39
Tabela 3 - Composição Química da amostra do sienito (amostra total).	40
Tabela 4 - Efeitos na concentração de potássio (%) das variáveis estudadas no procedimento de modificação da rocha potássica para liberação de potássio através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica.	43
Tabela 5 - Efeitos na concentração de potássio (%) das variáveis estudadas no procedimento de modificação do sienito para liberação de potássio através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica.	44

LISTA DE ABREVIATURAS

Au – Augita

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

COPM – Coordenação de Processos Minerais

COAM – Coordenação de Análises Minerais

DRX – Difração de Raios-X

FAES – Espectrometria de Emissão Atômica com Chama

FRX – Fluorescência de Raios-X

GLP – Gás liquefeito de petróleo

Gp – Gesso

IQ – Instituto de Química

IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho

Le – Leucita

LaDANM – Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Novos Materiais

Mi – Microclínio

Mu – Muscovita

Or – Ortoclásio

P.A. – Grau analítico, para análise

r.p.m. – Rotação por minuto

RSD – Desvio Padrão Relativo

Sd – Sanidina

Sp – Saponita

SCT – Setor de Caracterização Tecnológica

SETU – Serviço de Tratamento de Minérios e Usina Piloto

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Agroindústria, consumo de fertilizantes e potássio	15
2.2	Necessidade da Rochagem	17
2.3	Rochas estudadas	18
2.3.1	Mica	19
2.3.2	Feldspato	19
2.4	Métodos da literatura	20
2.5	Fundamentos do Espectrômetro de emissão atômica com chama	24
2.6	Planejamento de Experimentos: Planejamento Fatorial 2^k	24
3.	OBJETIVO	26
3.1	Objetivo geral	26
3.2	Objetivos específicos	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Instrumental	27
4.2	Reagentes e amostras	33
4.3	Procedimento	34
4.3.1	Amostragem.....	34
4.3.2	Caracterização tecnológica das rochas	35
4.3.2.1	Difração de Raio-X (DRX)	35
4.3.2.2	Fluorescência de Raio-X (FRX).....	35
4.3.2.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	35
4.3.3	Procedimento de extração de potássio nas rochas in natura	35
4.3.4	Determinação de Potássio pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama	36
4.3.5	Procedimento de modificação das rochas potássicas através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica	36
4.3.5.1	Procedimento de ativação mecanoquímica	36
4.3.5.2	Ensaio de calcinação.....	36
4.3.6	Procedimento para liberação de potássio por ensaio de extração	37

4.3.6.1	Determinação de Potássio pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Perfis das rochas <i>in natura</i>	38
5.1.1	Rocha Potássica	38
5.1.1.1	Difração de Raio-X (DRX)	38
5.1.1.2	Fluorescência de Raio-X (FRX)	39
5.1.2	Sienito	39
5.1.2.1	Difração de Raio-X (DRX)	39
5.1.2.2	Fluorescência de Raio-X (FRX)	40
5.2	Resultados das extrações das rochas <i>in natura</i> utilizando a técnica de espectrometria de emissão atômica	41
5.2.1	Rocha Potássica	41
5.2.2	Sienito	41
5.2.3	Características analíticas do método de determinação de potássio	41
5.3	Otimização do procedimento de modificação das rochas potássicas através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica	41
5.3.1	Resultados do planejamento para a Rocha Potássica	42
5.3.2	Resultados do planejamento para o Sienito	43
5.4	Discussão dos resultados do planejamento fatorial processados pelo Statistica StatSoft	45
5.4.1	Rocha Potássica	45
5.4.1.1	Pareto	45
5.4.1.2	Superfície de Resposta	46
5.4.1.2.1	Temperatura de Calcinação X Tempo de Calcinação (X_1X_2)	46
5.4.1.2.2	Tempo de Ativação Mecanoquímica X Tempo de Extração (X_3X_4)	47
5.4.1.2.3	Temperatura de Calcinação X Tempo de Extração (X_1X_4)	47
5.4.1.2.4	Tempo de Calcinação X Tempo de Ativação Mecanoquímica (X_2X_3)	48

5.4.2	Sienito	49
5.4.2.1	Pareto	49
5.4.2.2	Superfície de Resposta	50
5.4.2.2.1	Temperatura de Calcinação X Tempo de Ativação Mecanoquímica (X_1X_3)	51
5.4.2.2.2	Temperatura de Calcinação X Tempo de Calcinação (X_1X_2).....	51
5.4.2.2.3	Tempo de Calcinação X Tempo de Ativação Mecanoquímica (X_2X_3)	52
5.4.2.2.4	Temperatura de Calcinação X Tempo de Extração (X_1X_4)	53
5.4.2.2.5	Tempo de Ativação Mecanoquímica X Tempo de Extração (X_3X_4) 54	
5.5	Discussão dos DRX e IV dos resultados ótimos depois da extração de K^+	55
5.5.1	Rocha Potássica	55
5.5.1.1	Resultados do DRX	55
5.5.1.2	Resultados do IV	56
5.5.2	Sienito	57
5.5.2.1	Resultados do DRX	57
5.5.2.2	Resultados do IV	58
6.	CONCLUSÃO	60
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	61
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o principal setor da economia brasileira é o agroindustrial. O solo brasileiro, contudo, é ácido e deficiente em nutrientes, pois o clima tropical contribui para a rápida intemperização das rochas. Isto acontece devido às altas temperaturas que aceleram as reações de decomposição e carreiam os minerais solúveis pelas águas, o que prejudica a fertilidade dos solos (DIAS, 2014).

Portanto, existe no Brasil uma demanda que envolve o tratamento e adição de nutrientes em forma de fertilizantes no solo, visto que as plantas, por serem seres vivos, precisam de uma série de elementos químicos para seu bom desenvolvimento. A produção das duas principais fontes de biomassa, cana-de-açúcar e oleaginosas, responsáveis tanto pelo desenvolvimento econômico brasileiro quanto pelo desgaste do solo, por exemplo, depende do uso de fertilizantes e do balanceamento dos nutrientes (LUZ *et al.*, 2010).

O uso de fertilizantes visa repor determinados macro e micronutrientes no solo, a fim de não afetar as funções fisiológicas das plantas e, em última medida, da produção. No que se refere aos macronutrientes, existe uma alta demanda por nitrogênio, fósforo e potássio, nutrientes consumidos em grandes quantidades e cuja função é atuar nos processos de transferência de energia e funcionamento enzimático.

Em grande maioria, os fertilizantes utilizados no Brasil hoje são sintéticos e de alto custo, já que são em grande parte importados. Segundo Chaves (2010), a importação de fertilizantes neste país priorizou os fertilizantes fosfatados, largamente utilizados em países com climas temperados. Portanto, Silva e colaboradores (2013) apontam para a importância de se pesquisar fontes alternativas de fertilizantes ricos em potássio, a fim de melhorar a qualidade da produção agrícola e ao mesmo tempo diminuir o seu custo.

A proposta deste estudo tem como alvo a liberação do potássio, macronutriente de suma importância para o solo e a produção brasileira. Contudo, apesar do Brasil ocupar a 11^a colocação na produção mundial de potássio (OLIVEIRA, 2015), ele ainda é um grande importador de potássio fertilizante, já que sua produção interna não supre sua demanda. Com base nestes dados, neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um método de modificação de rochas potássicas (rocha potássica e sienito), que contêm feldspatos potássicos, ou seja, minerais que contêm o nutriente potássio em abundância, por meio da modificação estrutural desses minerais a fim de obter-se um produto com

maior disponibilidade de potássio. . A determinação de potássio foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de emissão atômica com chama (FAES).

A otimização do método de modificação foi avaliado através de um planejamento fatorial. Foram selecionadas quatro variáveis baseadas em resultados de trabalhos anteriores (ARAÚJO e SAMPAIO, 2010; CHAVES, 2010; LUZ *et al*, 2013; SILVA *et al*, 2013; DIAS, 2014; FELIX *et al*, 2014, FELIX *et al*, 2017). Dessa forma, as quatro variáveis escolhidas foram: tempo de ativação mecanoquímica, temperatura de calcinação, tempo de calcinação e tempo de extração. A fim de realizar o planejamento fatorial, optou-se por fazer esta otimização em dois níveis, um mínimo e um máximo, e três pontos centrais, de modo a verificar quais os fatores de maior influência e se existe uma curvatura no modelo matemático.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agroindústria, consumo de fertilizantes e potássio

Em notícias recentes foi apontado que o crescimento de 13,4% do setor agroindustrial ainda no primeiro trimestre de 2017 foi capaz de, em um período de crise econômica e política, alcançar a taxa de crescimento de 1% da economia nacional. Apontou-se, ainda, que a safra agrícola do ano de 2017 deve alcançar os 233,1 milhões de toneladas, um crescimento de 26,2% em comparação ao ano de 2016. A importância do agronegócio na economia brasileira se reflete em seu peso de 22% no Produto Interno Bruto (PIB), levando em consideração as atividades ligadas à agropecuária, insumos, produção, agroindústria e distribuição (LAPORTA *et al*, 2017).

Apesar da importância do setor agroindustrial para a economia, o solo brasileiro apresenta dificuldades para o desenvolvimento deste setor. Como apontam Luz e colaboradores (2010), Silva e colaboradores (2013) e Felix e colaboradores (2017), o solo brasileiro é ácido e deficiente em nutrientes, de modo que o Brasil importa mais de 50% dos fertilizantes consumidos no país como modo de aumentar a oferta de alimentos e biocombustíveis (LUZ *et al*, 2010).

Por serem seres vivos, as plantas precisam de uma série de elementos químicos para seu bom desenvolvimento. Um destes elementos é o potássio, objeto deste trabalho de conclusão de curso, e macronutriente essencial para a vida. A fim de resolver a deficiência de nutrientes do solo e o bom desenvolvimento natural da produção agrícola, o potássio precisa ser adicionado ao solo, o que pode ser feito através de fertilizantes. Atualmente, a maioria dos fertilizantes utilizados na agricultura brasileira é sintética e de alto custo, visto que são em sua grande maioria importados.

Os dados de Luz e colaboradores (2010) sobre importação de fertilizantes no Brasil sobem para 90% quando se analisa a importação de fertilizantes à base de potássio. Segundo Oliveira (2015), no ano de 2014 o Brasil ocupou a 10^a posição mundial em reservas de potássio e a 11^a colocação em relação à produção mundial, com reservas oficiais encontradas nos estados de Sergipe e Amazonas. Contudo, a produção de potássio no Brasil não supre a alta demanda interna, de modo que, apesar de ser um importante produtor mundial, o Brasil é também um grande importador de potássio fertilizante.

Para Van Straaten (2010) é de fundamental importância a manutenção de um solo saudável, capaz de assegurar um desenvolvimento econômico e social saudável,

mantendo a segurança alimentar e a produção de biocombustíveis e alimentos para exportação. Como salienta este autor, o uso de fertilizantes industriais e de fontes alternativas para fertilização do solo é um modo de elevar a produção agroindustrial. Seu trabalho se volta para o desenvolvimento de métodos e fontes alternativas de fertilizantes à base de esterco, rochas e agrominerais, tornando-os mais econômicos e ambientalmente sustentáveis.

A demanda por métodos de fertilização convencionais e não convencionais tem aumentado não só para incrementar a produção de alimentos, de grandes e pequenos produtores, e rações, mas também para a produção de combustíveis biológicos, tais como a cana-de-açúcar e plantas oleaginosas. Contudo, como aponta Van Straaten (2010), a produção de biocombustíveis requer um alto uso de fertilizantes, danificando o solo e causando um balanço energético negativo, envolvendo as etapas de produção, transporte, processamento e consumo de biocombustíveis. Segundo este autor, culturas de biocombustível, em especial a de cana-de-açúcar, tendem a necessitar de uma série de nutrientes, entre eles, o potássio.

Os fertilizantes convencionais à base de nitrogênio consomem grandes quantidades de recursos naturais não-renováveis e sua produção consome 44,5-54 GJ/t. Já os fertilizantes à base de potássio consomem 7,1 GJ/t, número sete vezes menor do que para os fertilizantes à base de nitrogênio, apontando para a sua condição de ambientalmente sustentável e economicamente viável. O potássio pode ser encontrado em: silicatos de potássio, tais como flogopita ($K_2Mg_2[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$) e biotita ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$); feldspatóides como leucita ($KAlSi_2O_6$) e nefelina ($NaAlSiO_4$), glauconita ($((K,Na)(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10})(OH)_2$), illita ($(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]$), K-feldspato; e sais de potássio, tais como silvita (KCl), carnalita ($KMgCl_3$), kainita ($(K,Mg)(SO_4)Cl$) e langbeinita ($K_2Mg_2(SO_4)_3$) (VAN STRAATEN, 2010).

A fertilização alternativa à base de potássio é baseada em silicatos de potássio, em especial o feldspato, a biotita, a flogopita e a mica/muscovita. Este nutriente exerce uma série de funções nas plantas que fertiliza, sendo capaz de compor os fluidos das células internas, promover e regular a ativação enzimática, suportar o transporte de carboidratos, aumentar a eficiência do uso de água e resistir aos efeitos da aridez e doenças (VAN STRAATEN, 2010; DIAS, 2014).

2.2 Necessidade da Rochagem

O principal meio de obtenção de potássio atualmente é a partir de cloreto de potássio presente em minérios em depósitos sedimentares. Contudo, minerais como verdetes e feldspatos, que contém potássio, vêm sendo utilizados na aplicação direta. Para realizar este método alternativo é necessária a quebra da estrutura molecular dos silicatos de potássio a fim de obter uma maior solubilidade deste nutriente. A primeira ideia para realizar esta quebra seria através do ácido fluorídrico, entretanto, os custos para tal são altos (CHAVES, 2010)

Ao usarem o banco de dados do Projeto GIS Brasil (escala de 1:1.000.000) e o Geobank (Base de Dados de Afloramentos e Base de Dados de Recursos Minerais), Matos e Melo (2010) obtiveram informações geológicas dos insumos minerais alternativos para agricultura, cujas composições químicas e mineralógicas apresentam potencial, como matéria-prima mineral, para o processo alternativo ou complementar de remineralização dos solos. Através deste trabalho, os autores foram capazes de encontrar áreas com alto e médio/baixo potencial para ocorrências econômicas de fertilizantes de agrominerais. No que se refere ao potássio, uma área de alto potencial foi encontrada na Bacia do Amazonas (AM) e uma área de médio/baixo potencial foi encontrada na Bacia de Sergipe (SE).

A desagregação natural e alteração química do potássio nas rochas não são capazes de disponibilizar este elemento para as plantas. Assim, é preciso desenvolver um processo capaz de disponibilizar este nutriente, visto que é um dos principais macronutrientes para a agricultura. Um estudo de rochas ricas em feldspatos ou feldspatóides pode suprir a demanda de fertilizantes de potássio na agricultura (ARMANDO; LUZ 2013).

A pesquisa por fontes alternativas de fertilizantes minerais ricos em potássio no Brasil é de extrema importância para a contribuição da diminuição dos custos da produção agrícola (SILVA et al., 2013). O ideal é contribuir para a produção agrícola de alimentos e biocombustíveis investindo em desenvolvimento econômico ambientalmente responsável e com segurança alimentar (VAN STRAATEN, 2010; LUZ *et al*, 2010). Deste modo, pretendeu-se neste trabalho de conclusão estudar dois tipos de rocha com alto teor de potássio a fim de utilizá-las como fertilizantes alternativos de liberação lenta de nutrientes, usando a técnica de rochagem na agricultura.

Segundo Luz e colaboradores (2010), rochagem (*rock for crops*) é um processo de fertilização do solo, a partir da aplicação direta de rochas moídas como material fertilizante na agricultura. Esta prática busca, a partir da remineralização do solo, ser fonte de macro e micronutrientes, sendo de suma importância para a produção de alimentos. Ainda segundo estes autores, a produção de fertilizantes à base de rochas ricas em potássio, tais como rochas ultrabásicas, basalto, rochas silicáticas alcalinas, feldspatos e feldspatóides seria capaz de solucionar a carência de potássio do solo e da economia brasileira, contribuindo para o desenvolvimento e barateamento dos custos de produção da agricultura familiar e da agroindústria.

Segundo Van Straaten (2010) a taxa de intemperismo das rochas com alto teor de potássio é bastante lento para reabastecer o potássio consumido pelas plantas e a liberação desse nutriente contido na rede cristalina é insignificante e indisponível. A rochagem possibilitaria a realização de técnicas de baixo custo e alta eficiência para liberação de potássio a partir de métodos para as modificações físicas (ativação mecânica), físico-químicas (processo térmico) e químicas (acidulação com ácidos orgânicos).

O potássio está presente em diversos minerais, e 95% de sua produção mundial é consumida na forma de fertilizante para o setor agrícola. Destes fertilizantes, 90% é na forma do sal de cloreto de potássio, 5% do sal de sulfato de potássio e 5% nos sais duplos de sulfato de potássio e magnésio, sendo estes os mais utilizados para fertilizantes (LUZ *et al*, 2010; DIAS, 2014; OLIVEIRA, 2015). O tipo de solo e cultura, os métodos de aplicação, o preço e a disponibilidade no mercado determinam o sal de potássio contido no fertilizante escolhido (LUZ *et al*, 2010). Deste modo, é importante analisar diferentes tipos de rochas ricas em potássio.

2.3 Rochas estudadas

Minerais são corpos sólidos formados por processos inorgânicos e possuidores de uma estrutura cristalina, capazes de formar rochas, solos e sedimentos. Cada espécie mineral possui propriedades químicas, físicas e morfológicas distintas (FELIX, 2014). Dentre a variedade de minerais presentes na crosta terrestre, os silicatos podem ser encontrados em abundância. Os silicatos podem ser subdivididos conforme o ordenamento do tetraedro: neossilicatos (tetraedros isolados), sorossilicatos (dois tetraedros ligados entre si), ciclossilicatos (tetraedros em anéis), inossilicatos (tetraedros

em cadeia), flossilicatos (tetraedros em folha) e tectossilicatos (tetraedros em três dimensões) (LUZ *et al*, 2010; FELIX, 2014; DIAS, 2014).

Entre os silicatos formadores de rochas, podem-se destacar as micas, os feldspatos, os argilominerais e o quartzo. A seguir serão abordados os minerais mica e feldspato, contidos na rocha potássica e no sienito, objetos de estudo neste trabalho.

2.3.1 Mica

Mica é a denominação genérica de minerais do grupo dos flossilicatos, formados por átomos de silício, alumínio e oxigênio, intercalado pelos cátions sódio, potássio e cálcio, e/ou pelos cátions magnésio, ferro, manganês, alumínio e hidroxila (DIAS, 2014; LIMA, 2015). Suas características são: fácil clivagem, flexibilidade, baixa condutividade térmica e elétrica, resistência à mudanças abruptas de temperatura (BALTAR *et al*, 2008).

Devido à sua estrutura cristalina, este grupo de minerais de aluminossilicatos possui aspecto lamelar e é caracterizado pela alternância de camadas tetraédricas de silício, ou alumínio, e oxigênio, intercaladas por cátions com fracas ligações, permitindo seu desfolhamento em laminas ou folhas (BALTAR *et al*, 2008; LIMA, 2015). Sua estrutura é composta por folhas de silício-oxigênio, com uma unidade estrutural básica tetraédrica formada por duas camadas de sílica que envolve uma camada octaédrica de alumina, nas quais ocorre uma proporção de Si:O de 2:5. Nas camadas de sílica ocorrem substituições do silício por alumínio. Esta substituição gera um excesso de carga elétrica negativa, compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, a depender da mica.

No caso da muscovita ($KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH,F_2)$), um quarto do silício é substituído pelo alumínio e o potássio exerce a função de cátion de compensação, sendo que as ligações seguram estes íons na estrutura do mineral são muito fortes, dificultando a liberação dos mesmos sob condições extremas. Outra característica deste mineral é sua resistência ao intemperismo, ainda que quando ocorre a muscovita é capaz de se decompor e gerar argilominerais, hidróxidos de alumínio e compostos de silício e potássio.

2.3.2 Feldspato

Feldspato é um termo genérico para um grupo de aluminossilicato contendo potássio, sódio e cálcio em proporções variadas (LUZ *et al*, 2008; JOAQUIM e JÚNIOR, 2015). Os principais minerais são ortoclásio albita ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$),

anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ortoclásio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e microclínio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). O feldspato se caracteriza, ainda, por conter cerca de dois terços a mais de sílica do que os feldspatóides, de modo que o conteúdo da sílica estabelece a diferença química entre eles. Os feldspatos alcalinos tendem a formar soluções ricas em álcalis, especificamente, em sódio e potássio.

O feldspato é classificado como tectossilicato, de modo que em sua estrutura todos os átomos de oxigênio em cada tetraedro de SiO_4 são compartilhados com tetraedros vizinhos, resultando em uma estrutura unida e estável com a proporção Si:O de 1:2 (DIAS, 2014). Nos minerais classificados desta forma o alumínio está presente em coordenação tetraédrica, formando tetraedros semelhantes no tamanho e na configuração aos tetraedros silício-oxigênio, como nas micas. A substituição parcial do silício pelo alumínio gera um excesso de carga negativa, que é compensado pela introdução de cátions adicionais na estrutura, tais como sódio, potássio e cálcio, a fim de neutralizar.

Os feldspatos potássicos mais comuns no solo são o ortoclásio, o microclínio e a sanidina: o ortoclásio é comum em granitos e sienitos; o microclínio é comum em pegmatitos, veios hidrotermais e em rochas metamórficas; a sanidina é comum em rochas magmáticas extrusivas. Segundo Van Straaten (2010), a concentração de potássio nos feldspatos potássicos varia de 8 à 15% (m/m).

Todo o potássio encontrado nos feldspatos e nas micas é, segundo Araújo e Sampaio (2010) e Dias (2014), do tipo estrutural, de modo que, para que este potássio possa ser utilizado pelas plantas, esses minerais precisam ser dissolvidos por meio reações naturais de intemperismo químico, que ocorrem durante a formação e o desenvolvimento do solo. Outra forma é através do método de rochagem, capaz de remineralizar o solo com este macronutriente a partir de sua aplicação direta.

2.4 Métodos da literatura

Estudos recentes mostram que rochas que contenham acima de 6,0% de K_2O podem constituir fontes alternativas de potássio para uso agrícola, a partir do método de rochagem (FELIX, 2014). Os minerais que contêm o potássio em maior abundância são os feldspatos potássicos (ortoclásio e microclinas) e as micas (biotita e muscovita) (ARAÚJO; SAMPAIO, 2010).

Araújo e Sampaio (2010) realizaram, a partir de amostra da rocha potássica proveniente de Poços de Caldas (MG), testes de extração de potássio a fim de verificar o

teor disponível para troca iônica. Os ensaios de extração variaram conforme três soluções extratoras: ácido nítrico (HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$), ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$), e solução de Mehlich-1 (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), com o tempo de contato entre a solução extratora e o material de 3 h. Nestes testes 5,0g de amostra foram transferidos para um erlenmeyer contendo 50mL de solução extratora e deixados em mesa agitadora à 300 r.p.m. por 3h. Uma segunda etapa consistiu na realização de ensaios de extração com maior tempo de contato, variando entre 24 e 120 horas, utilizando uma solução de Mehlich-1. O resultado de maior teor ($58,8 \text{ mg L}^{-1}$) foi obtido com solução de Mehlich-1 a 120h de extração. Em tempos mais longos, contudo, não foi notado um aumento significativo na liberação de potássio. Este resultado concluiu que a rocha potássica tem potencial para servir de fertilizante de liberação lenta em culturas que demandam o potássio a longo prazo.

Em outro trabalho, Luz e colaboradores (2013) analisaram a rocha sienito, um feldspato rico em potássio. Foram realizados ensaios de calcinação e de extração. Os ensaios de calcinação foram feitos por 1 h em diferentes temperaturas (600°C , 700°C , 800°C , 900°C e 1.000°C), seguido de resfriamento à temperatura ambiente, com o material fundente CaCl_2 variando de 1% a 5% (massa) em relação ao peso da amostra e outros ensaios fixando a temperatura em 700°C e variando de 6% a 10% (massa) de CaCl_2 . Os ensaios de extração foram realizados com 5g de amostra junto com 50 mL de uma das três soluções extratoras utilizadas: água, ácido nítrico 0,01M e solução Mehlich (mistura de ácido sulfúrico 0,0125 M e ácido clorídrico 0,05M).

Estes autores concluíram que, utilizando o primeiro ensaio de calcinação pode-se recuperar até 6,0% (massa) na temperatura de 700°C a 900°C com as soluções extratoras citadas. Para o segundo ensaio de calcinação, onde a temperatura de 700°C foi fixada e variou-se a porcentagem de CaCl_2 adicionada, os autores comprovaram a influência do material fundente e mostraram o aumento contínuo da extração de K_2O , alcançando o melhor resultado de 11,29% de K_2O com a solução Mehlich.

Felix e colaboradores (2017) realizaram experimentos a fim de observar a quantidade de potássio liberada pela rocha sienito de Tinguá (RJ) em extrações com o ácido cítrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Segundo estes autores, a escolha pelo ácido cítrico buscou emular o meio ambiente natural na relação solo/raiz (rizosfera). Sem nenhum tratamento, somente 0,22% (massa) de K foi liberado na extração, logo, foram realizadas calcinações de 600 a 1000°C por 2h com e sem a adição de CaO (0, 5, 10, 20, 30 % m/m). Sem a adição de CaO, a 600°C a concentração de potássio solúvel

aumentou de 0,22% (massa) para 0,65% (massa) enquanto em altas temperaturas (1000°C), o teor de potássio solúvel foi de 0,19% (massa), logo, diminuiu devido a formação de uma estrutura vítrea, que é a fase de menor solubilidade onde o nutriente potássio fica retido.

Pode-se observar, segundo estes autores, que a 600°C não houve incorporação do potássio na fase vítrea, e sim uma mudança na estrutura cristalina apresentando a formação de uma nova fase, a sanidina ($\text{Na,K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$). Contudo, na temperatura de 1000°C, a formação da fase sanidina não foi observada, o que, com a diminuição do pico do quartzo, foi compreendido pelo autores que o potássio presente na sanidina foi migrado para a fase vítrea como silício no quartzo. Concluiu-se que a formação de material amorfo é responsável pela diminuição da disponibilidade do nutriente potássio em altas temperaturas de calcinação, já que materiais vítreos com grandes quantidades de sílica têm baixa solubilidade.

A literatura consultada aponta a possibilidade de aumentar o teor de potássio solúvel utilizando tratamento térmico com material fundente, o cálcio (FELIX, 2014). O aumento da solubilidade do potássio está relacionado à incorporação do íon cálcio à estrutura vítrea como um modificador de rede. Contudo, segundo Felix e colaboradores (2017), ao invés do cálcio adicionado ser incorporado à rede vítrea, formaram-se duas estruturas cristalinas: portlandita e calcita. Não foi observado o pico de quartzo, indicando que o silício foi incorporado à rede vítrea como o potássio, e nem o pico de fase cristalina contendo potássio. Logo, foi possível concluir que o potássio foi incorporado à fase vítrea, onde apresenta baixa solubilidade, tornando justificável a diminuição de potássio solúvel quando adicionado CaO antes da calcinação.

Van Straaten (2010) cita uma modificação biológica dos silicatos potássicos e demonstra a eficácia da intemperização da biotita por ácidos cítricos e oxálicos. Ao analisar trabalhos nesta área, o autor afirma que a liberação de potássio com base em silicatos por meio de tratamento com ácidos cítricos e oxálicos tem a seguinte sequência decrescente: biotita; microclima; muscovita.

Silva e colaboradores (2013) estudou as propriedades químicas e mineralógicas do flogopíto, uma rocha que contém flogopita, tendo em vista o seu emprego como fonte alternativa de potássio. A caracterização mineralógica da rocha foi realizada por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). De acordo com os resultados obtidos, a flogopita contém $82,6 \text{ g K}_2\text{O kg}^{-1}$ (ca. 9%). A cinética de

liberação do íon potássio a partir do mineral foi avaliada em meio ácido (níttrico, cítrico, oxálico e Mehlich-1) e em uma solução salina (tetrafenilborato de sódio, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$). Os resultados experimentais obtidos pelos autores a partir dos estudos cinéticos foram ajustados para determinar uma relação matemática entre a concentração de íons potássio liberada em solução e o tempo de liberação.

Dias (2014), verificou a possibilidade de aplicação de uma rocha potássica de Poços de Caldas (MG) como fonte alternativa de fertilizante. Para tanto, foram realizados estudos de caracterização química e mineralógica da amostra pelas técnicas DRX, IV e FRX. Em seguida, foram realizados ensaios de calcinação em diferentes temperaturas e de liberação de potássio com ácido cítrico. A partir destas técnicas verificou-se que a rocha potássica possui um teor de 9,20% de K_2O , em virtude da presença de minerais como microclínio, ortoclásio e muscovita. Em relação aos ensaios de calcinação e extração de potássio, seus resultados indicaram uma liberação de 2,01% (massa) de nutriente, indicando que a calcinação não foi suficiente para romper as estruturas dos principais minerais constituintes da rocha, e permitir a solubilização do potássio.

Felix (2014) estudou a rocha verdete de Cedro do Abaeté (MG). Neste trabalho, a caracterização química e mineralógica da rocha *in natura* foi desenvolvida pelas técnicas de difração e fluorescência de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Sua análise revelou que a rocha possui um teor de aproximadamente 7% de K_2O . A solubilidade dos íons potássio contidos na rocha foi testada com solução de ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados indicaram que a rocha possui uma liberação lenta desse nutriente, uma vez que somente 0,4% do potássio total contido na rocha foi liberado. Com o objetivo de aumentar a liberação desses íons, foram realizados ensaios de calcinação com a adição de 0, 10, 20 e 30% em massa de CaO. As temperaturas de calcinação foram de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C . O material calcinado foi caracterizado por difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman e ressonância paramagnética eletrônica. Ensaios de solubilidade em solução de ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizados. Um teor de 7,7% do potássio total contido na rocha foi solubilizado, quando o material foi calcinado a 1200°C com a adição de 20% de CaO.

Com o objetivo de aumentar ainda mais a disponibilidade do nutriente na rocha, Felix (2014), realizou estudos de ativação mecanoquímica do verdete com CaO, por meio de moagem, e após a ativação o material foi calcinado, caracterizado e a

solubilidade dos íons potássio foi testada nas mesmas condições já descritas. Após a ativação do verdete com 30% em massa de CaO por 3 h seguida de calcinação 900°C foi possível solubilizar 41% do potássio total contido na rocha.

2.5 Fundamentos do Espectrômetro de emissão atômica com chama

A espectrometria de emissão atômica com chama (FAES) é um método quantitativo de análise baseado na atomização e excitação por chama, denominada simplesmente de fotometria de chama. Fundamenta-se na medida da intensidade da radiação emitida pelo átomo do elemento que se deseja determinar quando a solução é atomizada e chega à chama de um queimador.

A espectrometria de emissão atômica com chama (FAES) é a técnica utilizada para análises elementares em níveis de mg L^{-1} (SKOOG *et al*, 2007; SANTELLI, s.d.). Na Figura 1 está representada a sequência de etapas dentro do equipamento até o átomo estar no estado fundamental.

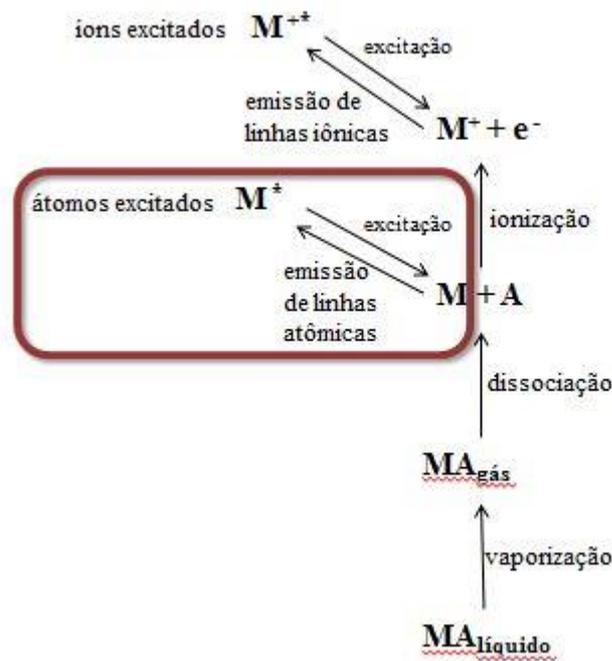


Figura 1 - Sequência das reações dentro do equipamento até o átomo estar no estado fundamental. Fonte: Santelli (s.d., p. 5).

2.6 Planejamento de Experimentos: Planejamento Fatorial 2^k

O planejamento experimental é uma técnica, que vem sendo utilizada para saber quais variáveis são importantes em algum estudo (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Segundo Hanrahan e Lu (2006), as duas principais aplicações do planejamento

experimental são: o *screening* identifica quais fatores influenciam o experimento e a otimização encontra condições ótimas de um experimento.

A forma mais usual de aplicar esta técnica é começando pelo *screening* que permite selecionar as variáveis importantes em quais níveis serão utilizadas. A forma mais geral do *screening* é o fatorial completo, descrito como 2^k , onde a base 2 representa o número de níveis e k significa o número de variáveis (HANRAHAN; LU, 2006).

Segundo Aguiar (s.d.), são três as etapas para a aplicação dos planejamentos fatoriais: 1. Seleção dos fatores; 2. Definição da faixa de variação dos fatores; 3. Seleção das respostas. No planejamento fatorial completo à 2 níveis (2^k) cada fator é investigado a partir de valores fixos (níveis), e cada fator pode assumir dois valores: nível alto (+) e nível baixo (-). Esta técnica possibilita observar todas as combinações possíveis em cada nível, de modo a fornecer o menor número de experimentos a serem realizados (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Desenvolver um método de modificação de rochas potássicas, por meio de alterações estruturais dos minerais contidos nas rochas, com o objetivo de aumentar a disponibilidade do nutriente potássio, obtendo-se, dessa forma, um fertilizante alternativo para agricultura.

3.2 Objetivos específicos

- i. Caracterização tecnológica das rochas por meio de caracterização química e mineralógica utilizando as técnicas de difração de raios (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e análises químicas por fluorescência de raios X (FRX);
- ii. Estudar os sítios químicos que provavelmente poderão influenciar na liberação ou não do potássio;
- iii. Estudar os parâmetros de modificação das rochas potássicas através dos ensaios de calcinação e ensaios de ativação mecanoquímica;
- iv. Determinar a quantidade de potássio liberada nas amostras obtidas após os ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica;
- v. Através dos resultados da matriz de planejamento fatorial avaliar a importância das variáveis estudadas e selecionar o método ótimo. Esses resultados darão subsídios para a avaliação da aplicabilidade das rochas na agricultura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumental

Toda a instrumentação mencionada a seguir foi empregada nos experimentos com as rochas estudadas neste trabalho.

Com o auxílio de um britador de mandíbulas da marca ESSA (Figura 2), a amostra foi cominuída e rebritada em um britador de rolo da marca JOY (Figura 3) operando em circuito fechado.



Figura 2 - Britador de mandíbulas da marca ESSA.



Figura 3 - Britador de rolo da marca JOY.

Um quarteador do tipo Jones (Figura 4) foi utilizado para quartear as amostras de 20 kg para a coleta de alíquotas de 1,0 kg.



Figura 4 - Quarteador Jones duplo. Fonte: Felix, 2014, p. 45.

Um moinho de barras de aço inoxidável (Figura 5), contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro (1,0 kg cada barra) operando com 70 rpm em uma mesa roladora da marca DIGI MEO. (Figura 6), foi utilizado para os ensaios de ativação mecanoquímica da amostra cominuída.



Figura 5 - Moinho de barras utilizado. Fonte: Felix, 2014, p. 52.



Figura 6 - Equipamento para a rolagem do moinho de barras da marca DIGI MEO.

Um filtro à vácuo da marca CEPOR,INC. (Figura 7), foi utilizado para filtração das amostras provenientes dos ensaios de ativação mecanoquímica.



Figura 7 – Equipamento para filtração à vácuo da marca CEPOR, INC.

Uma estufa da marca RAFILINEA (Figura 8) foi utilizada para a secagem da amostra proveniente da filtração à vácuo.



Figura 8 – Estufa da marca RAFILINEA.

Um moinho de disco da marca STURTEVANT MILL CO (Figura 9) foi utilizado para pulverizar o sólido seco proveniente da estufa.



Figura 9 - Moinho de disco da marca STURTEVANT MILL CO.

Um forno mufla digital da marca SPENCER (Figura 10) foi utilizada para os ensaios de calcinação das amostras. Foram estudadas as temperaturas de 500°C, 750°C e 1000°C.



Figura 10 - Forno mufla digital da marca SPENCER.

Uma mesa agitadora da marca NOVATECNICA (Figura 11) foi utilizada para os ensaios de liberação de potássio.



Figura 11 - Mesa agitadora da marca NOVATECNICA.

Uma estufa da marca TEMPHERM (Figura 12) foi utilizada para a secagem da amostra proveniente dos ensaios de extração.



Figura 12 - Estufa da marca TEMPHERM.

Para efetuar os difratogramas das amostras utilizou-se um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{CoK}\alpha$ (40 kV/40 mA) $\lambda=1,78897 \text{ \AA}$; velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ (2θ) por passo com tempo de contagem de 0,5 s por passo e coletados de 4 a 80° (2θ), com detector sensível à posição LynxEye.

Para realizar a análise química pela fluorescência de raio-x utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X BRUKER-AXS modelo S4-Explorer, equipado com tubo de Rh.

Para fazer os espectros de infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca Nicolet Magna.

Um espectrofotômetro de emissão atômica com chama (FAES) da marca Analyser 910M (Figura 13) foi utilizado para a leitura da concentração de potássio liberado proveniente dos ensaios de liberação de potássio nas rochas.



Figura 13 - Espectrômetro de emissão atômica com chama da marca Analyser.

Na Tabela 1 constam as condições analíticas do equipamento Fotômetro de Chama da marca Analyser 910M.

Tabela 1 - Condições analíticas do equipamento Fotômetro de Chama Analyser 910M.

Combustível	GLP
Comburente	Ar comprimido
Solução para calibração interna do equipamento	solução padrão mista de 100 mg L ⁻¹ de Na e K

4.2 Reagentes e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) e água destilada.

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas em diferentes localidades. A rocha potássica foi coletada em uma mina localizada na região de Poço de Caldas (MG) e transferida para sacos plásticos para amostragem. O sienito foi coletado pela empresa SARTOR em Tanguá (RJ) e transferido também para sacos plásticos para amostragem. Após a amostragem, a massa final de ambas as amostras foi igual a 20 Kg.

Para a ativação mecanoquímica das rochas foi utilizado óxido de cálcio da VETEC.

Nos ensaios de extração foi utilizado ácido cítrico hidratado da marca VETEC. Para o preparo da solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido cítrico, uma massa de aproximadamente 21,00 g do sólido foi solubilizado em bécher de 500 mL e transferido quantitativamente para o balão volumétrico de 1L. A solução foi avolumada com água destilada.

No procedimento de determinação da concentração de potássio liberado, os reagentes e as soluções utilizados são listados a seguir:

- i. Solução estoque de 1000 mg L^{-1} de K^+ , proveniente do sal cloreto de potássio VETEC;
- ii. Soluções padrão de K^+ (10, 20, 30, 40, 50 e 80 mg/L) foram utilizadas para a construção da curva analítica: alíquotas de 0,5 mL, 1,0 mL, 1,5 mL, 2,0 mL, 2,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de trabalho de 1000 mg/L de K^+ foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL. O volume dos balões foi completado com água destilada.

4.3 Procedimento

4.3.1 Amostragem

Na primeira etapa deste trabalho foi realizada a fragmentação e o quarteamento da amostra para utilização em escala de laboratório para em seguida realizar a cominuição do material com auxílio de um britador de mandíbulas, cujo produto foi rebitado em um britador de rolos, operando em circuito fechado com uma peneira de 2,38 mm (8 malhas). Na etapa seguinte, o material foi homogeneizado em pilha prismática de 10 m de comprimento, no Serviço de Tratamento de Minérios e Usina Piloto do CETEM (SETU), iniciando-se pela distribuição da amostra em pilha de homogeneização (Figura 14), da qual foram retiradas amostras de 20 kg.

Na etapa seguinte, as amostras de 20 kg foram quarteadas com o auxílio de um quarteador tipo Jones. Uma nova pilha de homogeneização com a amostra de 20 kg foi feita para a coleta de alíquotas de 1,0 kg, que foram utilizadas neste trabalho.



Figura 14 -Preparação da amostra: homogeneização da amostra em pilha prismática e retirada de alíquotas de 20 kg. Fonte: Felix, 2014, p. 45.

4.3.2 Caracterização tecnológica das rochas

A caracterização química e mineralógica da rocha potássica e do sienito foi feita com auxílio das técnicas de: difração de raios (DRX), análises químicas por fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

4.3.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

O método do pó foi utilizado para obtenção dos difratogramas. As interpretações qualitativas do difratograma foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 em software Bruker DiffracPlus.

4.3.2.2 Fluorescência de Raio-X (FRX)

Nesta análise, as amostras foram preparadas por prensagem do material com pressão equivalente a 20 t. Para obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado das amostras foi avaliado pelo software Spectra plus v.1.6 no modo standardless method, ou seja, sem curva de calibração específica.

4.3.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada com registros de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

4.3.3 Procedimento de extração de potássio nas rochas in natura

Uma massa de aproximadamente 5 g de amostra foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 50 mL de uma solução de ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} previamente preparada. A solução foi deixada em uma mesa agitadora à 200 r.p.m. por 96h, tempo máximo de extração.

Finalizado o tempo de agitação, o conteúdo do erlenmeyer foi filtrado em um sistema contendo: filtro, papel de filtro e recipiente identificado. A solução obtida foi analisada pela técnica de FAES para a determinação de potássio.

O sólido retido no papel filtro foi colocado em um vidro de relógio grande e deixado em uma estufa à 100°C por 1h. Após secagem, o resíduo foi moído com o auxílio de um graal e pistilo de porcelana e peneirado em uma peneira de 150 MESH. Parte do sólido peneirado foi colocado em dois tubos tipo *ependorf*: um foi encaminhado para o Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) localizado no CETEM para efetuar o espectro de DRX e o outro para o Laboratório de Instrumentos e Pesquisa (IQ/UFRJ) localizado na sala 628 A para efetuar o espectro de IV.

4.3.4 Determinação de Potássio pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama

A concentração de potássio solúvel foi determinada utilizando o Fotômetro de Chama Analyser 910M. Quando necessário foram realizadas diluições das soluções para adequação à curva analítica.

4.3.5 Procedimento de modificação das rochas potássicas através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica

Nesta seção abordaremos a parte experimental da pesquisa, explicando cada etapa realizada do tratamento da amostra para a disponibilização do potássio para uso efetivo de meios alternativos de fertilização. O primeiro momento do experimento foi realizado na COPM, no Serviço de Tratamento de Minérios e Usina Piloto – CETEM – Cidade Universitária/RJ. As etapas seguintes, foram efetuadas no Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Novos Materiais (LaDANM), localizado na sala 638 A no Instituto de Química – UFRJ.

O mesmo procedimento para modificação de rochas potássicas, por meio de alterações estruturais dos minerais contidos nas rochas, com o objetivo de aumentar a disponibilidade do nutriente potássio, foi feito para as duas rochas analisadas, a rocha potássica e a rocha sienito.

4.3.5.1 Procedimento de ativação mecanoquímica

Com a amostra cominuída, foi realizada a etapa da ativação mecanoquímica. Para isto, foram utilizados 10% m/m de óxido de cálcio (CaO) como material fundente. Assim, uma massa de 900 g de amostra foi adicionada a 100 g de óxido de cálcio e 1 L de água deionizada. Este sistema foi colocado em um moinho de barras por 30 min em constante rotação de 70 r.p.m. Após o término da ativação mecanoquímica, o moinho foi lavado com água e transferido para um recipiente plástico com capacidade de 10 L. O produto foi filtrado á vácuo. Após a filtração à vácuo, o sólido foi retirado e deixado na estufa à aproximadamente 80°C por 1h. Após arrefecimento, o sólido foi moído em moinho de disco, previamente limpo. O sólido pulverizado foi coletado em um saco plástico de PVC identificado.

4.3.5.2 Ensaio de calcinação

Uma massa em torno de 60 g de amostra moída e ativada foi transferida para um cadinho de porcelana de 100 mL. A amostra foi calcinada em forno mufla à 1000°C por

90 min. Após a calcinação, o cadinho de porcelana foi retirado da mufla e imediatamente colocado em um graal que continha água destilada à temperatura ambiente, sem a imersão completa, para iniciar o processo chamado “quenching”, que se dá pelo choque térmico, o qual não permite que a rocha volte para a estrutura anterior à calcinação. Após o choque térmico a amostra calcinada foi transferida para uma bandeja de alumínio revestida com papel ofício. Com a amostra à temperatura ambiente, a mesma foi armazenada em um recipiente plástico apropriado para a extração de potássio solúvel.

4.3.6 Procedimento para liberação de potássio por ensaio de extração

Este procedimento foi feito de modo equivalente ao descrito no item 4.3.3 realizado após a calcinação e com tempo de extração de 24h.

4.3.6.1 Determinação de Potássio pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama

Este procedimento foi realizado conforme descrito no item 4.3.4

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Perfis das rochas *in natura*

5.1.1 Rocha Potássica

5.1.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raios X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de rocha potássica. Na Figura 15 consta o difratograma de raios X obtido para a amostra de rocha potássica *in natura*.

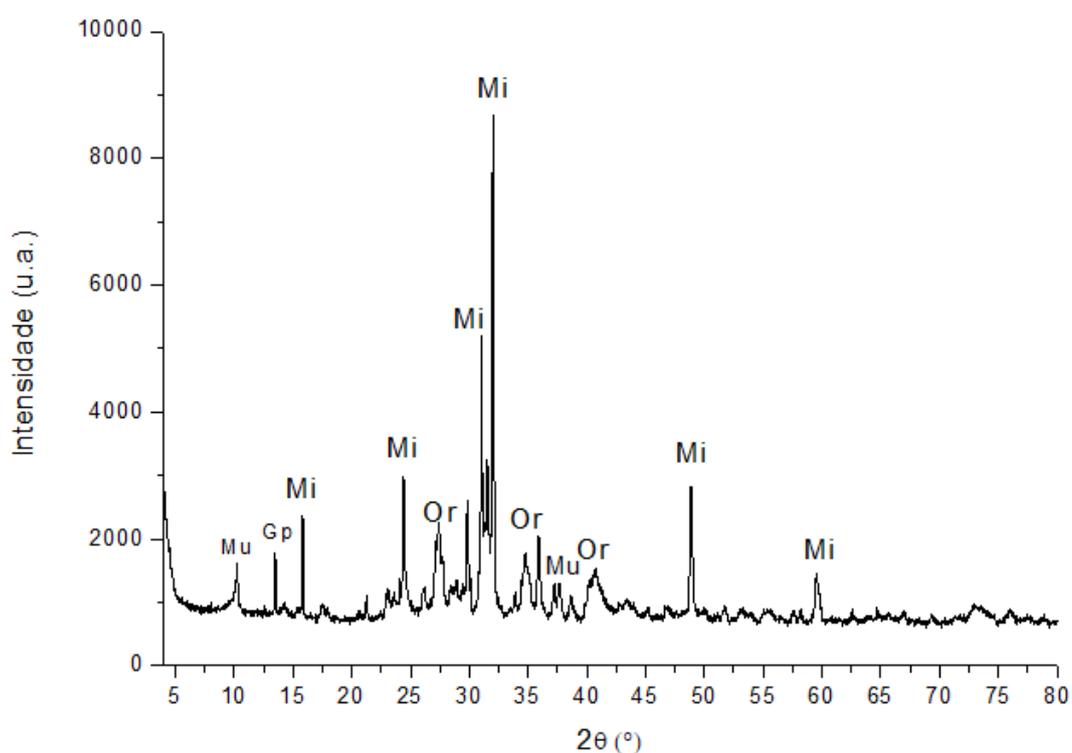


Figura 15 - Difratograma de raio-X para a amostra total da rocha potássica *in natura*. Mi = Microclínio (KAlSi_3O_8), Or = Ortoclásio (KAlSi_3O_8) ; Mu = Muscovita ($(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_3,1\text{Al}_{10,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e Gp = Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

De acordo com o difratograma de raios-x apresentado na Figura 15, pode -se observar que a rocha potássica é majoritariamente composta pelos minerais: microclínio, ortoclásio e muscovita.

5.1.1.2 Fluorescência de Raio-X (FRX)

A fluorescência de raio X foi a principal técnica utilizada na análise química da amostra de rocha potássica. Na Tabela 2 consta a composição química de uma amostra de rocha potássica *in natura*, expressa em porcentagem (%).

Tabela 2 - Composição Química da amostra de rocha potássica (amostra total).

Óxido	% (massa)	Óxido	% (massa)
Na ₂ O	0,52	CaO	4,00
MgO	1,30	TiO ₂	0,77
Al ₂ O ₃	18,00	MnO	0,39
SiO ₂	47,90	Fe ₂ O ₃	5,40
P ₂ O ₅	3,80	SrO	0,16
BaO	0,34	Perda ao fogo	6,4
K ₂ O	9,20		

A partir dos dados apresentados na tabela anterior, é possível observar que a rocha potássica é composta quimicamente por SiO₂ (47,90%), Al₂O₃ (18,00%), e K₂O (9,20%), já em relação ao K, este teor é de 7,63% de modo que o potássio é significativo na composição química da rocha potássica. Além deste macronutriente, também estão presentes na rocha potássica outros nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, tais como: CaO (4,00%), P₂O₅ (3,80%) e MgO (1,30%).

O alto teor de sílica identificado na Tabela 2 está relacionado à existência dos minerais dos grupos feldspatos e micas, grupos nos quais a rocha potássica pertence. O teor de K₂O na rocha potássica pode ser atribuído à presença dos minerais microclínio, ortoclásio e muscovita, minerais portadores de potássio, constituintes da amostra e confirmados pelo difratograma de raio-x da mesma.

5.1.2 Sienito

5.1.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raios X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de sienito. Na Figura 16 pode-se observar o difratograma de raios X obtido com uma amostra de sienito *in natura*.

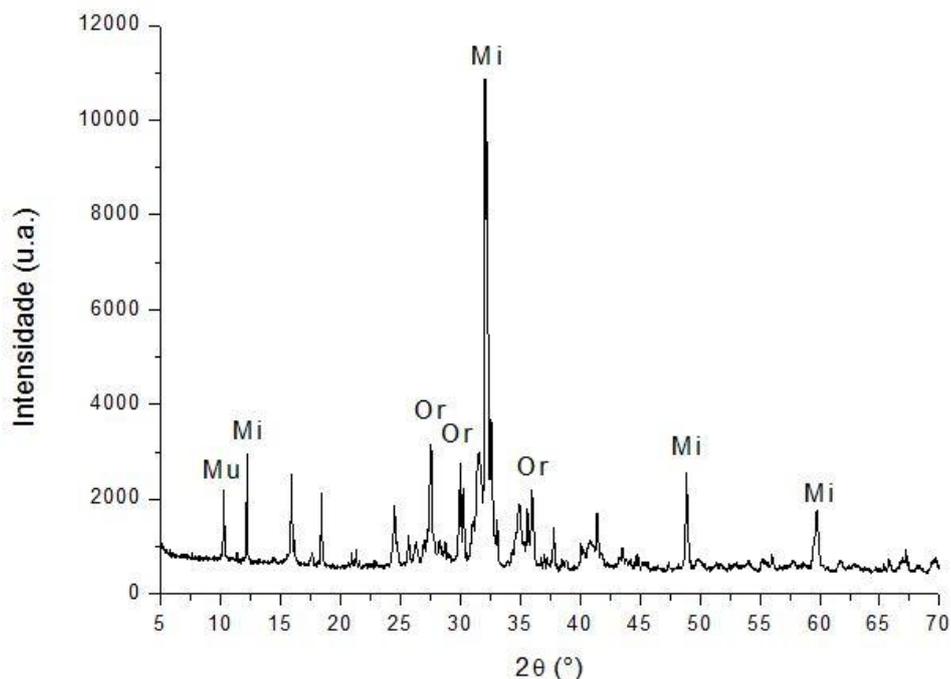


Figura 16 - Difratoograma de raio-X para a amostra total do sienito in natura. Mi = Microclínio (KAlSi_3O_8), Or = Ortoclásio (KAlSi_3O_8) e Mu = Muscovita ($(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_3,1\text{Al}_{10,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

De acordo com o difratograma de raios-x presente na Figura 16, foi possível observar que o sienito é majoritariamente composto pelos minerais: microclínio, ortoclásio e muscovita.

5.1.2.2 Fluorescência de Raio-X (FRX)

A fluorescência de raio X foi a principal técnica utilizada na análise química da amostra de sienito. A Tabela 3 apresenta a composição química de uma amostra de sienito *in natura expressa porcentagem (%)*.

Tabela 3 - Composição Química da amostra do sienito (amostra total).

Óxido	% (massa)	Óxido	% (massa)
Na_2O	4,5	CaO	2,7
MgO	0,65	TiO_2	0,98
Al_2O_3	21,9	MnO	0,12
SiO_2	57,0	Fe_2O_3	2,8
P_2O_5	0,27	SrO	0,14
SO_3	0,12	Perda ao Fogo	1,4
K_2O	7,2		

É possível observar na tabela acima que o sienito é composto quimicamente por SiO_2 (57,0%), Al_2O_3 (21,9%), e K_2O (7,2%), já em relação ao K, este teor é de 5,97%. Dessa maneira, pode-se perceber que o potássio ocorre de maneira significativa na composição química da rocha. Além deste macronutriente, os dados obtidos a partir da fluorescência de raio-x mostram que, como na rocha potássica, também estão presentes no sienito outros nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, tais como: CaO (2,7%), P_2O_5 (0,27%) e MgO (0,65%).

De modo semelhante à rocha potássica, o alto teor de sílica identificado na Tabela 3 está relacionado à existência dos minerais dos grupos feldspatos e micas, grupos nos quais o sienito pertence. O teor de K_2O nele pode ser atribuído à presença dos minerais microclínio, ortoclásio e muscovita, minerais portadores de potássio, constituintes da amostra e confirmados pelo difratograma de raio-x da mesma.

5.2 Resultados das extrações das rochas *in natura* utilizando a técnica de espectrometria de emissão atômica

5.2.1 Rocha Potássica

Para a rocha potássica *in natura* sem tratamento térmico após 96 h de extração em ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de K^+ foi de $0,125 \pm 0,004 \%$ que equivale à um percentual de recuperação de potássio igual a 1,63% (m/m).

5.2.2 Sienito

Para o sienito *in natura* após 96 h de extração em ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de K^+ foi de $0,14 \pm 0,00 \%$ que equivale à um percentual de recuperação de potássio igual a 2,29% (m/m).

5.2.3 Características analíticas do método de determinação de potássio

Os coeficientes de correlação (R) foram maiores que 0,99, indicando boa linearidade na faixa de concentração estudada ($10\text{-}80 \text{ mg L}^{-1}$), com um $n=3$. O desvio padrão relativo (RSD%) foi igual a 2,84 % e 0,00 % para a rocha potássica e sienito, respectivamente.

5.3 Otimização do procedimento de modificação das rochas potássicas através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica

Foi realizado um planejamento fatorial para a otimização do procedimento de modificação das rochas potássicas através de ensaios de calcinação e ativação

mecanoquímica utilizando um modelo fatorial completo em dois níveis e quatro variáveis (2^4) com três pontos centrais, tudo em duplicata, totalizando em 38 experimentos.

As seguintes variáveis foram testadas: tempo de ativação mecanoquímica (30 e 60 minutos), tempo de calcinação (30 e 90 minutos), temperatura de calcinação (500 e 1000°C) e tempo de extração (24 e 96h). Logo as variáveis para o ponto central foram: tempo de ativação mecanoquímica (45 minutos), tempo de calcinação (60 minutos), temperatura de calcinação (750°C) e tempo de extração (60h). Estes limites inferiores e superiores foram selecionados com base nos trabalhos anteriores da literatura (ARAÚJO e SAMPAIO, 2010; CHAVES, 2010; LUZ *et al*, 2013; SILVA *et al*, 2013; DIAS, 2014; FELIX *et al*, 2014, FELIX *et al*, 2017). Os dados experimentais foram processados utilizando-se o programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, OK) 2007, 8ª versão.

5.3.1 Resultados do planejamento para a Rocha Potássica

A Tabela 4 apresenta os resultados do planejamento para a rocha potássica. Concentrações de potássio acima de $0,125 \pm 0,004$ % (concentração da amostra *in natura*) foram consideradas satisfatórias, baseado nos métodos da literatura. O melhor resultado (0,91% de K^+) foi obtido quando os tempos de ativação mecanoquímica, calcinação e extração foram de 30 minutos, 90 minutos e 24 horas, respectivamente. A temperatura de calcinação para esse resultado foi de 1000°C. Dessa forma, estas condições foram selecionadas como as ideais para o desenvolvimento do método para a rocha potássica. Este resultado se refere à 12% de K^+ recuperado da amostra total. Os coeficientes de correlação (R) foram maiores que 0,99. O RSD% foi menor ou igual a 9,4 %, com um n=2, indicando boa precisão nas medidas.

Tabela 4 - Efeitos na concentração de potássio (%) das variáveis estudadas no procedimento de modificação da rocha potássica para liberação de potássio através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica.

Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (min)	Tempo de Ativação Mecanoquímica (min)	Tempo de Extração (h)	Concentração de K ⁺ (%)	Recuperação de K ⁺ (%)
500	30	30	24	0,10 ± 0,00	1,30 ± 0,00
1000	30	30	24	0,53 ± 0,05	7,0 ± 0,6
500	90	30	24	0,0290 ± 0,0007	0,380 ± 0,009
1000	90	30	24	0,91 ± 0,03	12,0 ± 0,4
500	30	60	24	0,04 ± 0,00	0,55 ± 0,00
1000	30	60	24	0,76 ± 0,00	9,90 ± 0,00
500	90	60	24	0,04 ± 0,00	0,46 ± 0,00
1000	90	60	24	0,87 ± 0,02	11,4 ± 0,3
500	30	30	96	0,091 ± 0,004	1,20 ± 0,05
1000	30	30	96	0,53 ± 0,01	7,0 ± 0,2
500	90	30	96	0,0245 ± 0,0007	0,32 ± 0,01
1000	90	30	96	0,72 ± 0,01	9,4 ± 0,2
500	30	60	96	0,03 ± 0,00	0,42 ± 0,00
1000	30	60	96	0,61 ± 0,01	8,1 ± 0,2
500	90	60	96	0,03 ± 0,00	0,38 ± 0,00
1000	90	60	96	0,77 ± 0,00	10,10 ± 0,00
750	60	45	60	0,080 ± 0,003	1,04 ± 0,05
750	60	45	60	0,080 ± 0,004	1,04 ± 0,05
750	60	45	60	0,077 ± 0,00	1,01 ± 0,00

5.3.2 Resultados do planejamento para o Sienito

A Tabela 5 apresenta os resultados do planejamento para o sienito. Concentrações acima de $0,14 \pm 0,00$ % de K⁺ (concentração na amostra *in natura*) foram consideradas satisfatórias, baseado nos métodos da literatura. O melhor resultado (0,174% de K⁺) foi obtido sob as mesmas condições utilizadas para a rocha potássica. Este resultado se refere à 2,92% (m/m) de recuperação de K⁺. Os coeficientes de

correlação (R) foram maiores que 0,99. O RSD% foi menor ou igual a 4,85 %, com um n=2, indicando boa precisão nas medidas.

Tabela 5 - Efeitos na concentração de potássio (%) das variáveis estudadas no procedimento de modificação do sienito para liberação de potássio através de ensaios de calcinação e ativação mecanoquímica.

Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (min)	Tempo de Ativação Mecanoquímica (min)	Tempo de Extração (h)	Concentração de K⁺ (%)	Recuperação de K⁺ (%)
500	30	30	24	0,0173 ± 0,0007	0,29 ± 0,01
1000	30	30	24	0,11 ± 0,00	1,84 ± 0,00
500	90	30	24	0,04 ± 0,00	0,60 ± 0,00
1000	90	30	24	0,174 ± 0,004	2,92 ± 0,06
500	30	60	24	0,04 ± 0,00	0,61 ± 0,00
1000	30	60	24	0,11 ± 0,00	1,84 ± 0,00
500	90	60	24	0,0504 ± 0,0007	0,84 ± 0,01
1000	90	60	24	0,14 ± 0,00	2,27 ± 0,00
500	30	30	96	0,023 ± 0,002	0,39 ± 0,02
000	30	30	96	0,093 ± 0,004	1,56 ± 0,06
500	90	30	96	0,0314 ± 0,0008	0,53 ± 0,01
1000	90	30	96	0,165 ± 0,008	2,8 ± 0,1
500	30	60	96	0,03 ± 0,00	0,54 ± 0,00
1000	30	60	96	0,09 ± 0,00	1,52 ± 0,00
500	90	60	96	0,04 ± 0,00	0,71 ± 0,00
1000	90	60	96	0,11 ± 0,00	1,78 ± 0,00
750	60	45	60	0,0619 ± 0,0007	1,04 ± 0,01
750	60	45	60	0,053 ± 0,001	0,89 ± 0,02
750	60	45	60	0,058 ± 0,001	0,98 ± 0,02

5.4 Discussão dos resultados do planejamento fatorial processados pelo Statistica StatSoft

5.4.1 Rocha Potássica

Os resultados obtidos na matriz de planejamento foram processados pelo programa Statistica StatSoft. Foram colocados os resultados de todos os experimentos com as duplicatas efetuadas e pontos centrais.

5.4.1.1 Pareto

Foi gerado um gráfico de pareto (Figura 18) que apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p = 0,05$) devem ser considerados.

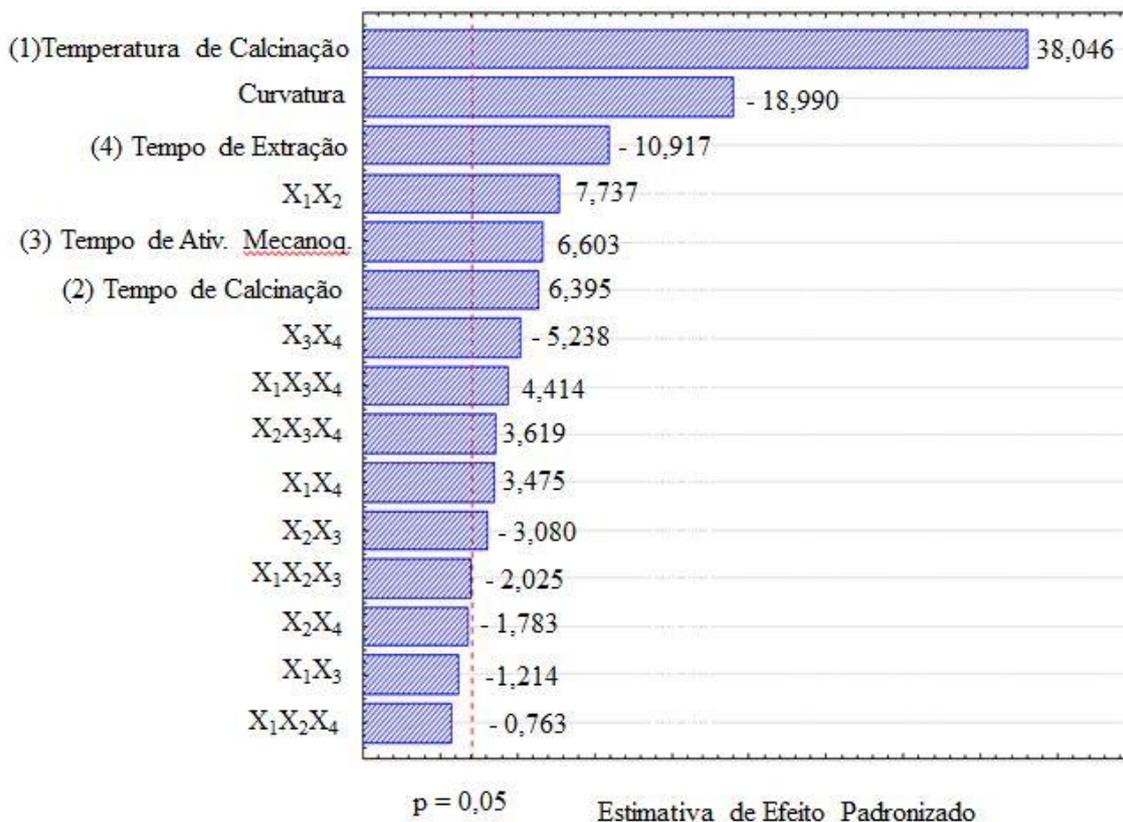


Figura 17 - Gráfico de Pareto da Rocha Potássica. X_1 = temperatura de calcinação; X_2 = tempo de calcinação; X_3 = tempo de ativação mecanoquímica; X_4 = tempo de extração.

Com base no gráfico de pareto apresentado acima, foi visto que todas as variáveis são importantes e alguns efeitos também como a curvatura, X_1X_2 , X_3X_4 , $X_1X_3X_4$, $X_2X_3X_4$, X_1X_4 e X_2X_3 . É visto que alguns efeitos têm valor negativo, o que significa que seu efeito é inversamente proporcional à resposta, por exemplo, à medida que o tempo de extração aumenta, a concentração de potássio extraída é menor.

Provavelmente o fenômeno de adsorção deve estar ocorrendo devido ao grande tempo de contato. O potássio disponível pode estar sendo trocado com o cálcio que estava presente na matriz. Para validar esta hipótese a concentração de cálcio na solução poderia ter sido monitorada. O efeito da curvatura se mostrou importante porque o modelo tem termos quadráticos e caso este trabalho tivesse o intuito de modelagem, não seria possível, pois o planejamento fatorial completo nos fornece termos lineares.

5.4.1.2 Superfície de Resposta

Foram geradas superfícies de resposta dos efeitos mais importantes fornecidos pelo gráfico de pareto (Figura 18).

5.4.1.2.1 Temperatura de Calcinação X Tempo de Calcinação (X_1X_2)

Na Figura 19 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: temperatura de calcinação e tempo de calcinação. A região ótima da superfície pode ser considerada, de forma geral, como começando na região vermelha e indo até a região vinho.

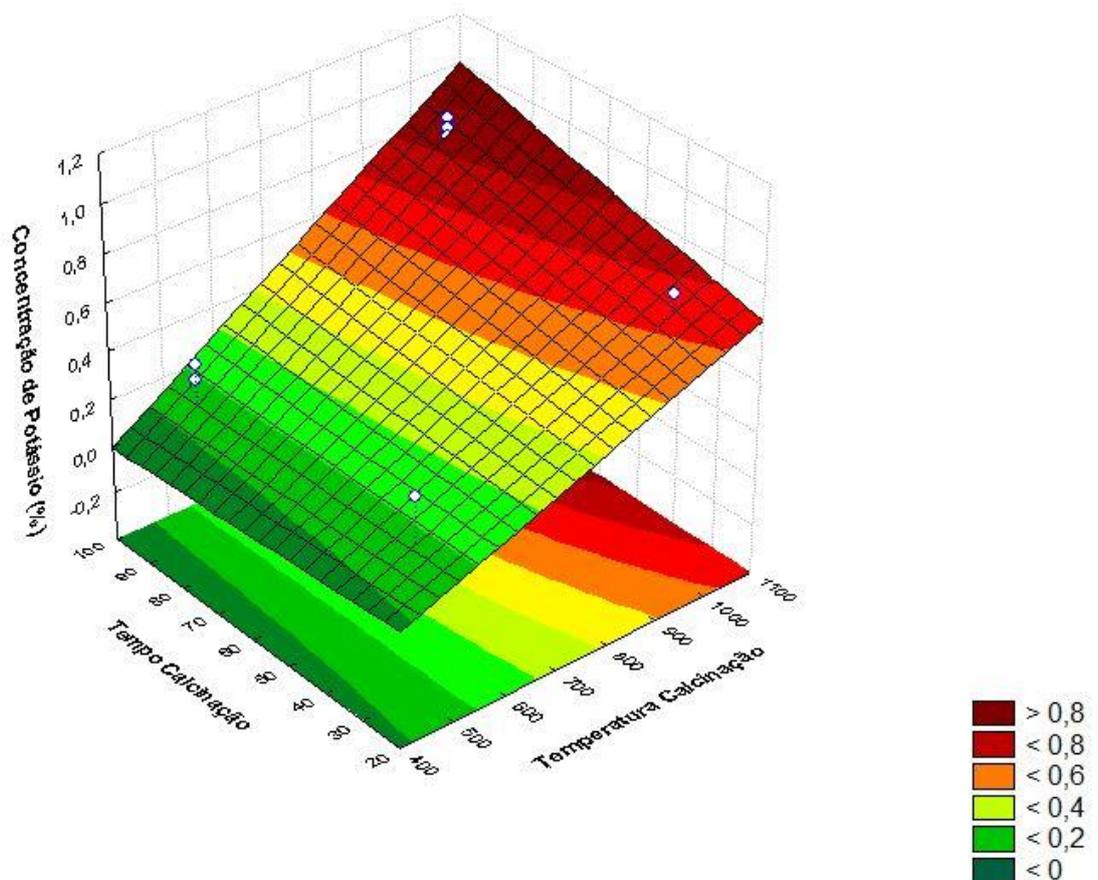


Figura 18 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Calcinação.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi observado que à medida que as duas variáveis aumentam a resposta apresenta um valor maior de concentração de potássio liberado.

5.4.1.2.2 Tempo de Ativação Mecanoquímica X Tempo de Extração (X_3X_4)

Na Figura 20 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: tempo de ativação mecanoquímica e tempo de extração.

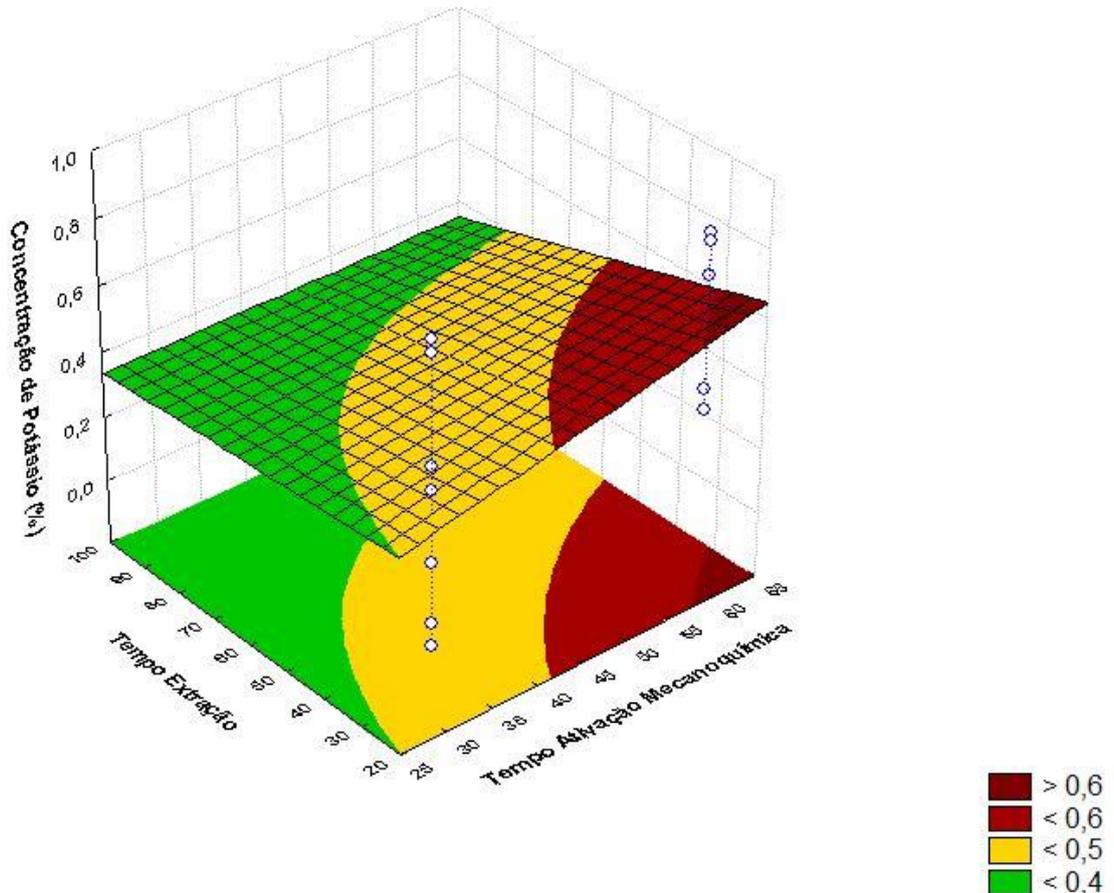


Figura 19 - Superfície de resposta: Tempo de Ativação Mecanoquímica com Tempo de Extração.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que o tempo de ativação mecanoquímica aumenta e o tempo de extração diminui, a resposta apresenta um valor maior de concentração de potássio, comprovando, dessa maneira, que o tempo de extração tem um efeito negativo importante.

5.4.1.2.3 Temperatura de Calcinação X Tempo de Extração (X_1X_4)

Na Figura 21 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: temperatura de calcinação e tempo de extração.

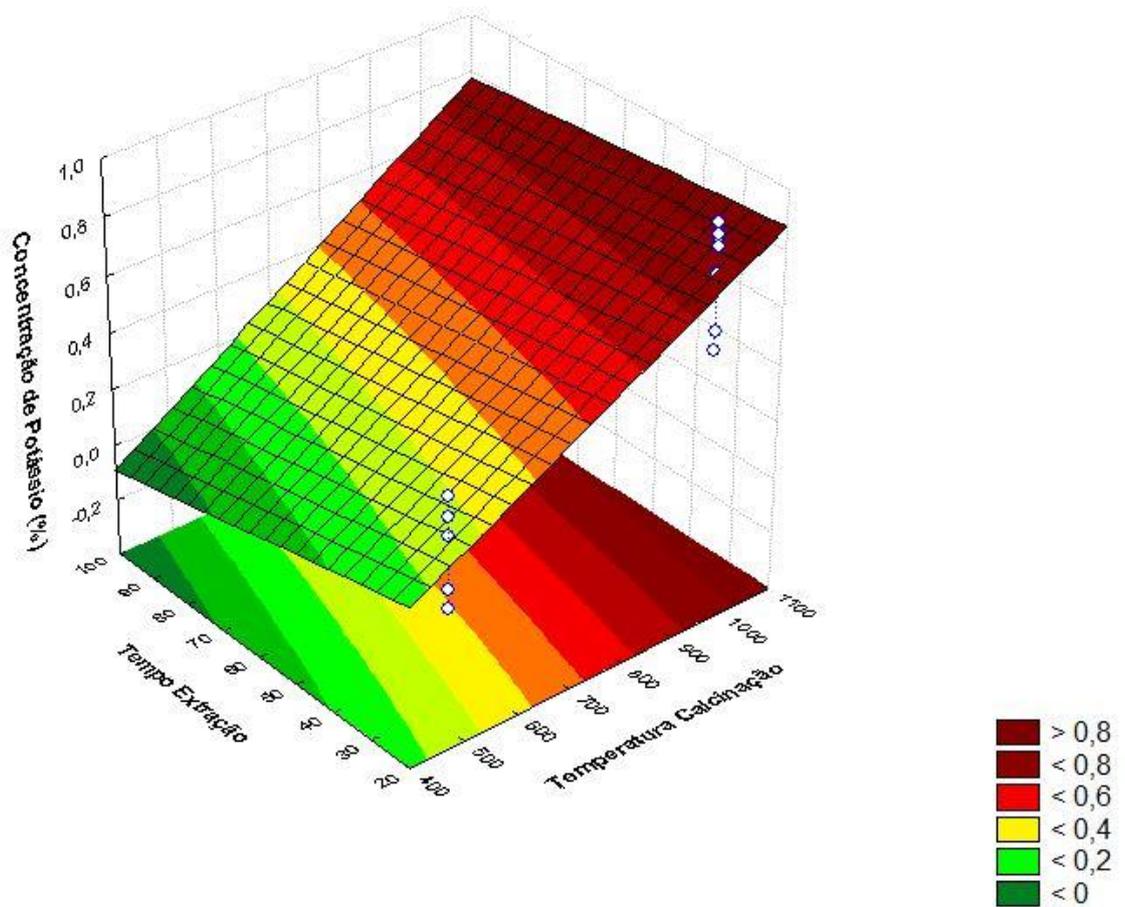


Figura 20 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Extração.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que a temperatura de calcinação aumenta e o tempo de extração diminui a resposta apresenta um valor maior.

5.4.1.2.4 Tempo de Calcinação X Tempo de Ativação Mecanoquímica (X_2X_3)

Na Figura 22 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: tempo de calcinação e tempo de ativação mecanoquímica.

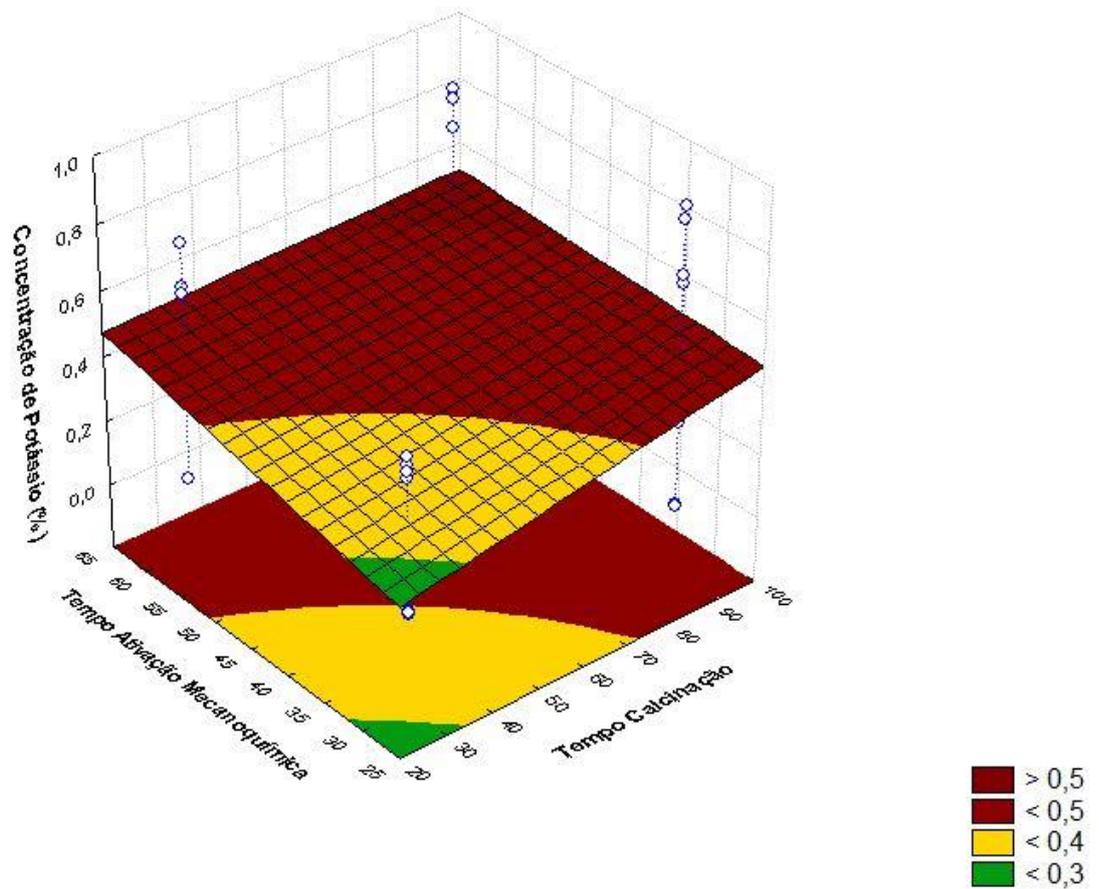


Figura 21 - Superfície de resposta: Tempo de Ativação Mecanoquímica com Tempo de Calcinação.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que as duas variáveis aumentam a resposta apresenta um maior valor.

5.4.2 Sienito

Com base nos resultados obtidos, estes foram processados pelo programa Statistica StatSoft. Foram colocados os resultados de todos os experimentos com as duplicatas efetuadas e pontos centrais.

5.4.2.1 Pareto

Foi gerado um gráfico de pareto (Figura 23) que apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p = 0,05$) devem ser considerados.

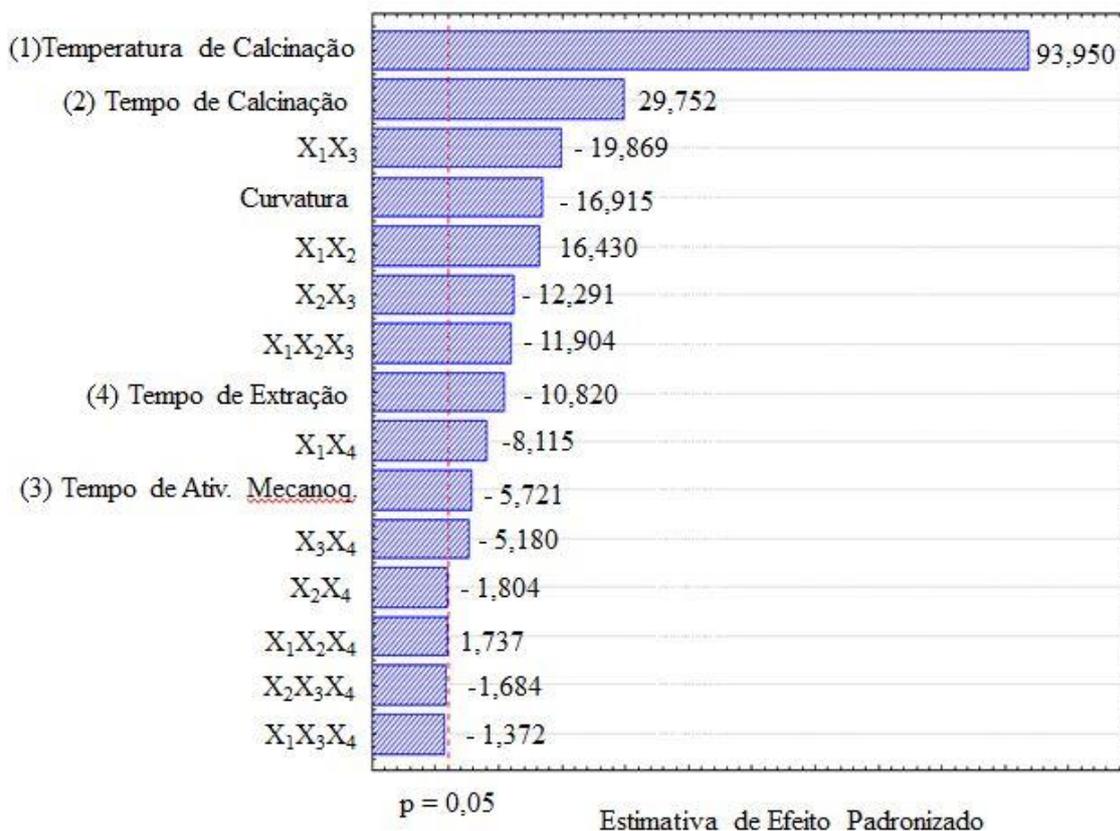


Figura 22 - Gráfico de Pareto do Sienito. X₁= temperatura de calcinação; X₂= tempo de calcinação; X₃= tempo de ativação mecanoquímica; X₄= tempo de extração.

Com base no gráfico de pareto apresentado acima, foi visto que todas as variáveis são importantes e alguns efeitos também como a curvatura, X₁X₃, X₁X₂, X₂X₃, X₁X₂X₃, X₁X₄ e X₃X₄. É visto que alguns efeitos têm valor negativo, o que significa que seu efeito é inversamente proporcional à resposta, por exemplo, à medida que o tempo de extração ou o tempo de ativação mecanoquímica aumenta, a concentração de potássio extraída é menor. O efeito da curvatura se mostrou importante também para o sienito porque o modelo tem termos quadráticos e caso este trabalho tivesse o intuito de modelagem, não seria possível atingir o objetivo, pois o planejamento fatorial completo nos fornece termos lineares, ou seja, interações de primeira ordem.

5.4.2.2 Superfície de Resposta

Foram geradas superfícies de resposta dos efeitos mais importantes fornecidos pelo gráfico de pareto (Figura 23).

5.4.2.2.1 Temperatura de Calcinação X Tempo de Ativação Mecanoquímica (X_1X_3)

Na Figura 24 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: temperatura de calcinação e tempo de ativação mecanoquímica.

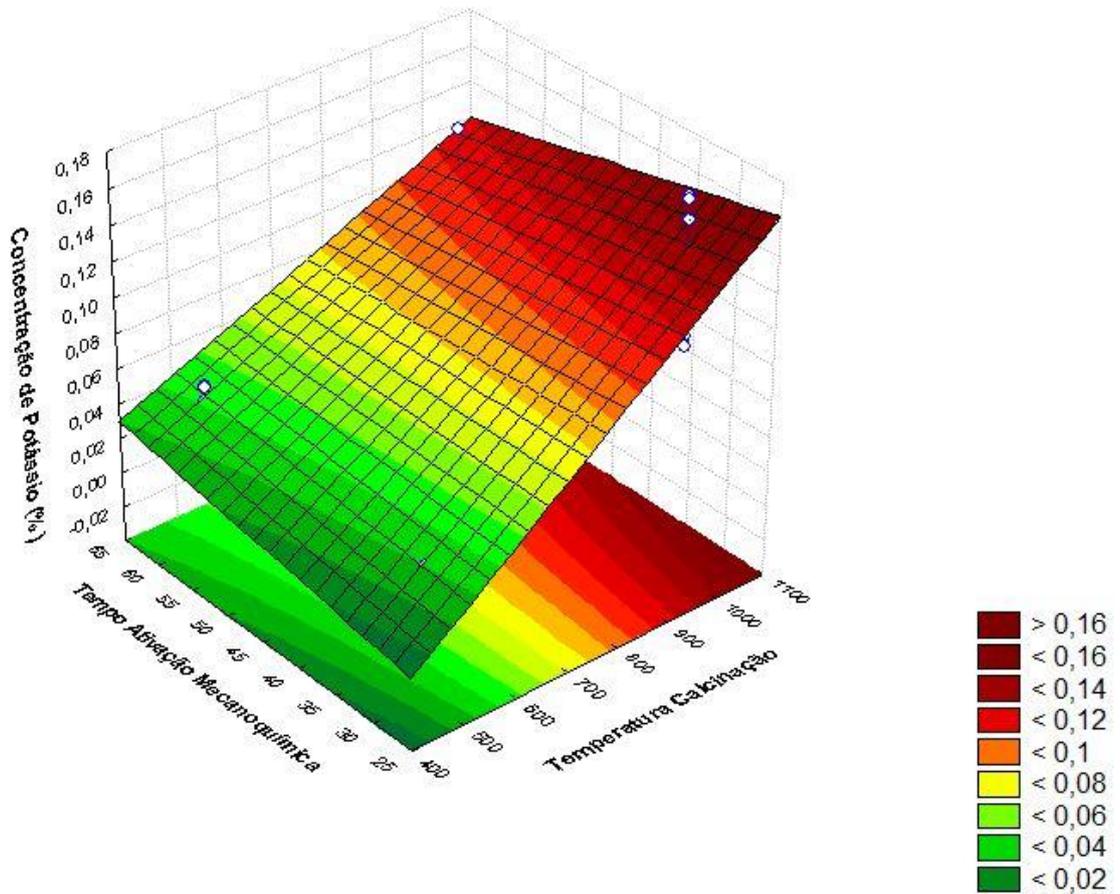


Figura 23 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Ativação Mecanoquímica.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que a temperatura de calcinação aumenta e o tempo de ativação mecanoquímica diminui, a resposta apresenta um maior valor.

5.4.2.2.2 Temperatura de Calcinação X Tempo de Calcinação (X_1X_2)

Na Figura 25 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: temperatura de calcinação e tempo de calcinação.

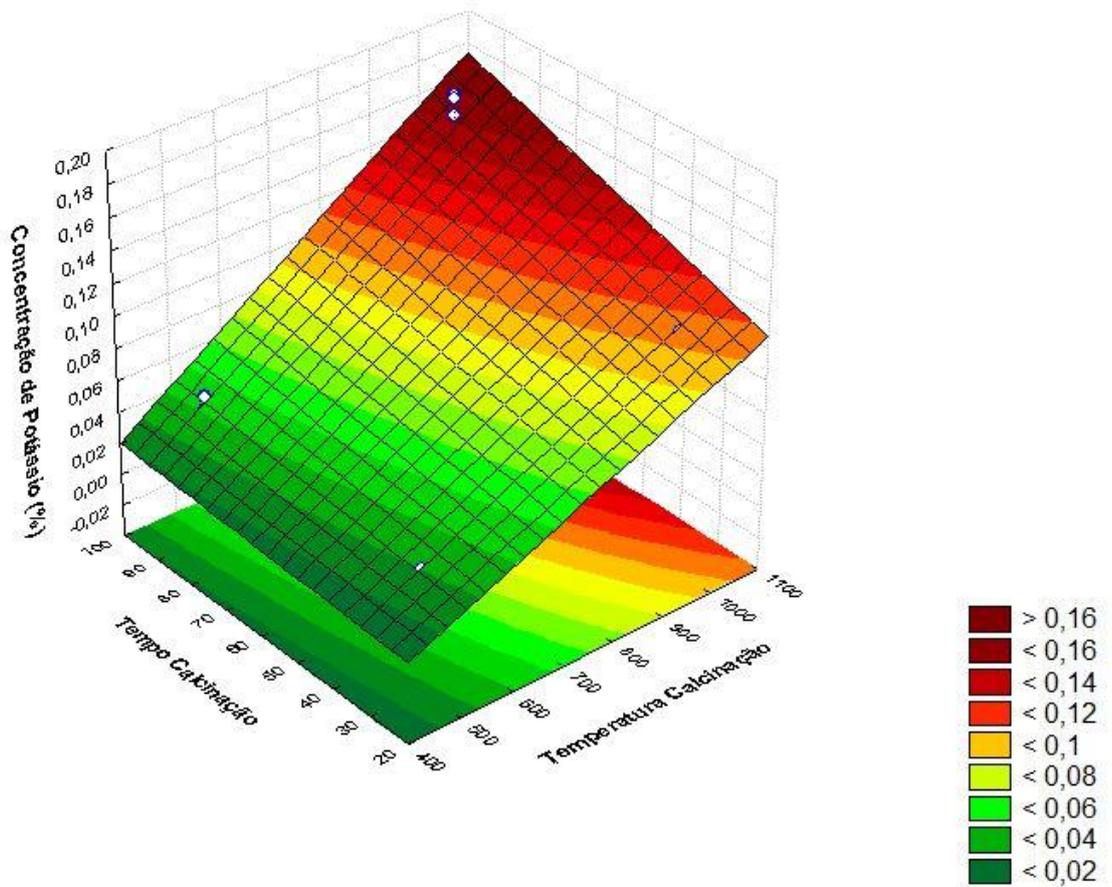


Figura 24 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Calcinação.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que as duas variáveis aumentam, a resposta apresenta um maior valor.

5.4.2.2.3 Tempo de Calcinação X Tempo de Ativação Mecanoquímica (X_2X_3)

Na Figura 26 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: tempo de calcinação e tempo de ativação mecanoquímica.

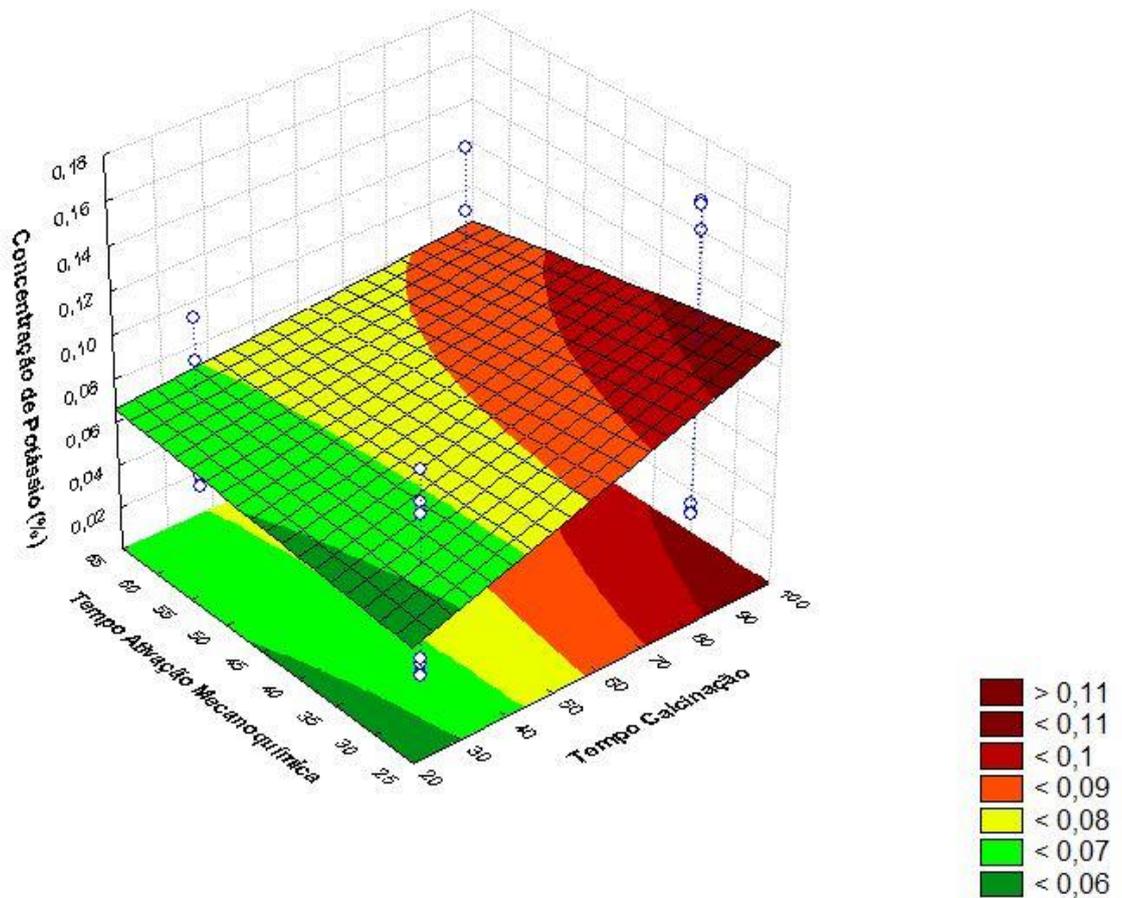


Figura 25 - Superfície de resposta: Tempo de Calcinação com Tempo de Ativação Mecanoquímica.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que o tempo de calcinação aumenta e o tempo de ativação mecanoquímica diminui, a resposta apresenta um maior valor.

5.4.2.2.4 Temperatura de Calcinação X Tempo de Extração (X_1X_4)

Na Figura 27 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: temperatura de calcinação e tempo de extração.

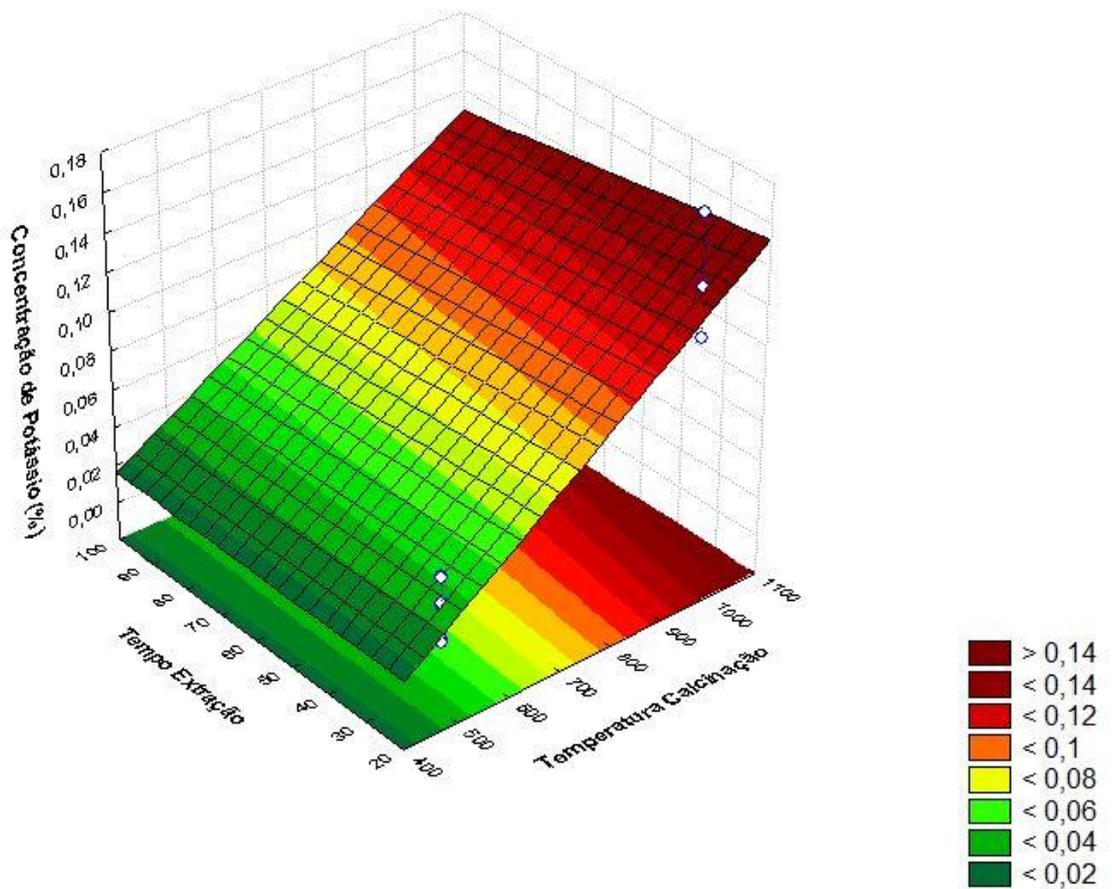


Figura 26 - Superfície de resposta: Temperatura de Calcinação com Tempo de Extração.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que a temperatura de calcinação aumenta e o tempo de extração diminui, a resposta apresenta um maior valor.

5.4.2.2.5 Tempo de Ativação Mecanoquímica X Tempo de Extração (X_3X_4)

Na Figura 28 é apresentada a superfície de resposta gerada plotando-se as variáveis: tempo de ativação mecanoquímica e tempo de extração.

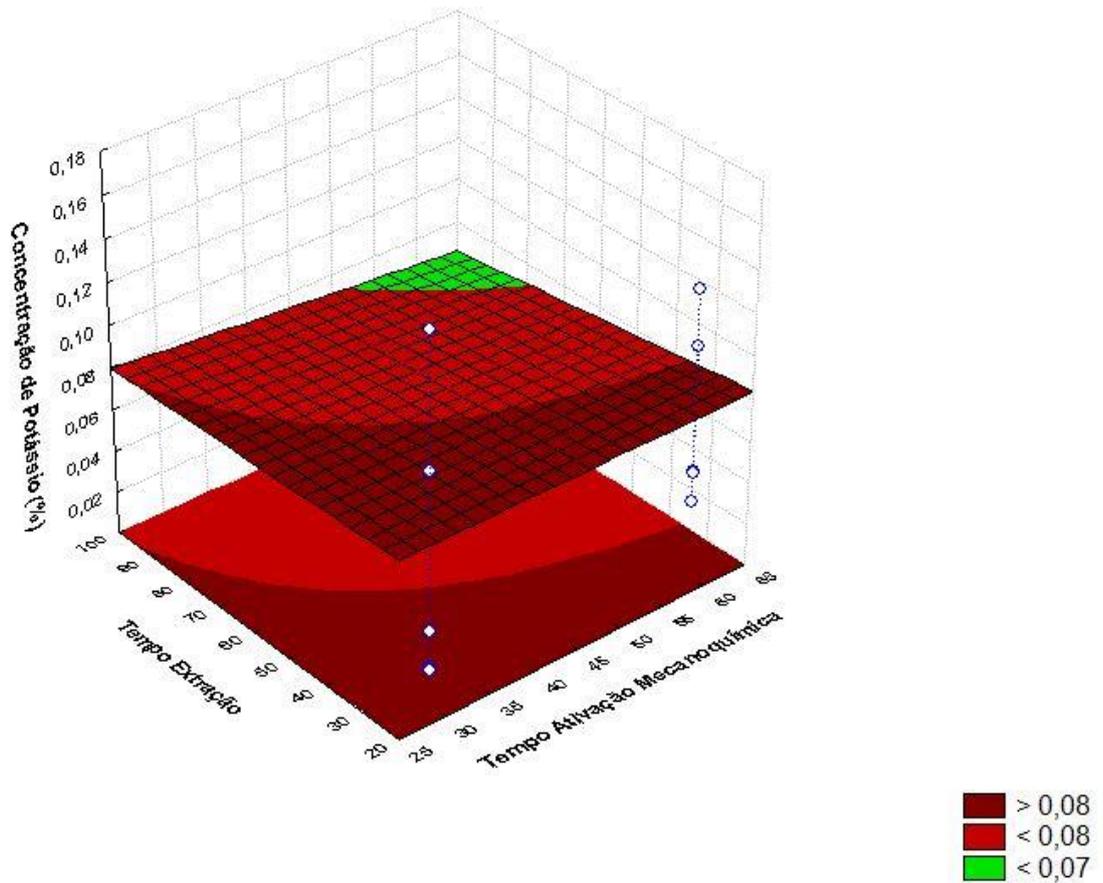


Figura 27 - Superfície de resposta: Tempo de Ativação Mecanoquímica com Tempo de Extração.

Na superfície de resposta ilustrada acima foi visto que à medida que as duas variáveis diminuem, a resposta apresenta um valor maior.

5.5 Discussão dos DRX e IV dos resultados ótimos depois da extração de K^+

5.5.1 Rocha Potássica

5.5.1.1 Resultados do DRX

A Figura 29 ilustra o difratograma de raios-X para o melhor resultado de concentração de potássio extraído da rocha potássica, que foi de 12% (m/m). Foi observado que o DRX apresenta apenas picos do mineral microclínio ($KAlSi_3O_8$), o que mostra que não houve formação de nenhum mineral com cálcio na fase cristalina, logo, há indícios de que o cálcio foi incorporado na rede vítrea da rocha após os ensaios de ativação mecanoquímica e de calcinação.

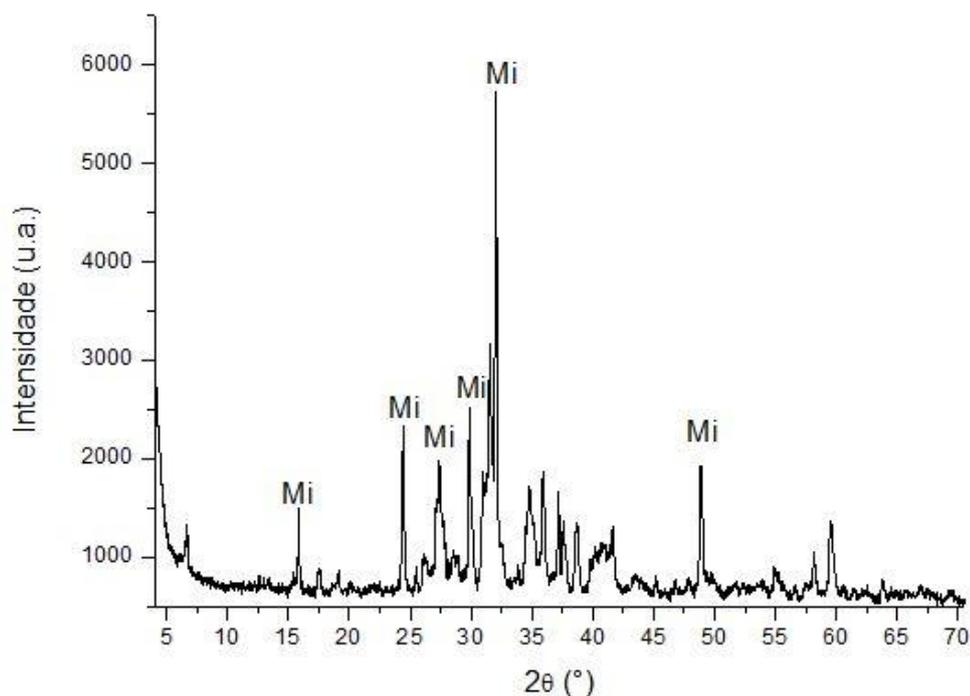


Figura 28 - Difratoograma de Raio-X do resultado ótimo da rocha potássica. Mi = Microclínio (KAlSi_3O_8).

5.5.1.2 Resultados do IV

Na Figura 30 é apresentado o espectro no infravermelho obtido para a amostra que apresentou melhor resultado de concentração de potássio extraído da rocha potássica. Neste IV foi observado que há uma banda em aproximadamente 1134 cm^{-1} que está relacionada com o estiramento da ligação Si-O na rede vítrea da rocha, logo pode-se afirmar que foi possível romper a ligação do silicato nos minerais muscovita e ortoclásio obtendo uma maior disponibilidade do íon potássio.

É visto também bandas nas regiões 772 e 728 cm^{-1} atribuídas à ligação Si-Si(Al) que estão relacionadas com a ocorrência do mineral microclínio. Também é observado a existência das bandas 645 , 540 e 467 cm^{-1} , que correspondem à vibração O-(Si,Al)-O e ao estiramento das ligações O-Si-O e K-O, respectivamente. Todas essas bandas confirmam a presença do mineral microclínio que se mostra presente no difratograma de raio-x da amostra.

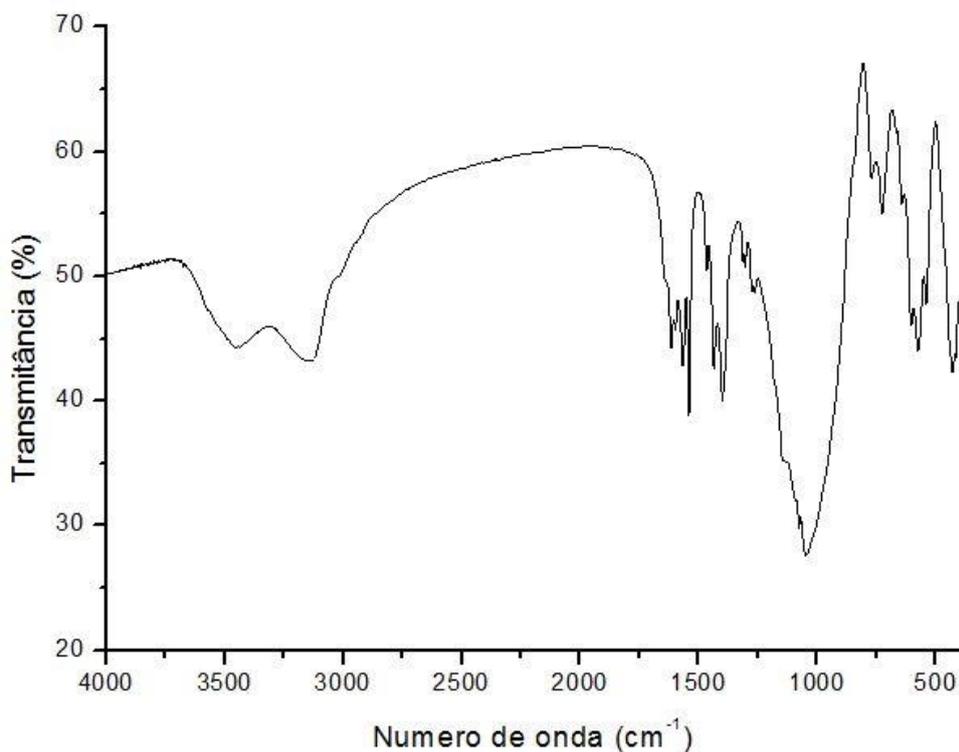


Figura 29 - Espectro de Infravermelho do resultado ótimo da rocha potássica.

Logo, foi possível dizer que com a formação de silicato e fase com cálcio na rede vítrea da rocha, comprovado pelo DRX e IV do melhor resultado da rocha potássica, houve uma maior liberação do íon potássio.

5.5.2 *Sienito*

5.5.2.1 *Resultados do DRX*

Na Figura 31 é ilustrado o difratograma de raios-X obtido para a amostra que apresentou melhor resultado de concentração de potássio extraído do sienito, que foi de 2,92% (m/m). Foi observado que o DRX apresenta apenas picos dos minerais: microclínio, saponita, sanidina, leucita e augita. Os minerais saponita e augita têm o cálcio em sua estrutura, o que mostra que houve formação de fase cristalina com cálcio.

É observado que os picos de muscovita e ortoclásio não estão presentes, o que pode indicar que houve extração do potássio nesses minerais e que houve ruptura da estrutura dos mesmos e isto causou a formação de novos minérios como a sanidina e a leucita, presentes no DRX da rocha. Logo, somente com o DRX da amostra não é possível afirmar que o cálcio foi incorporado na rede vítrea da rocha após os ensaios de ativação mecanoquímica e ensaios de calcinação.

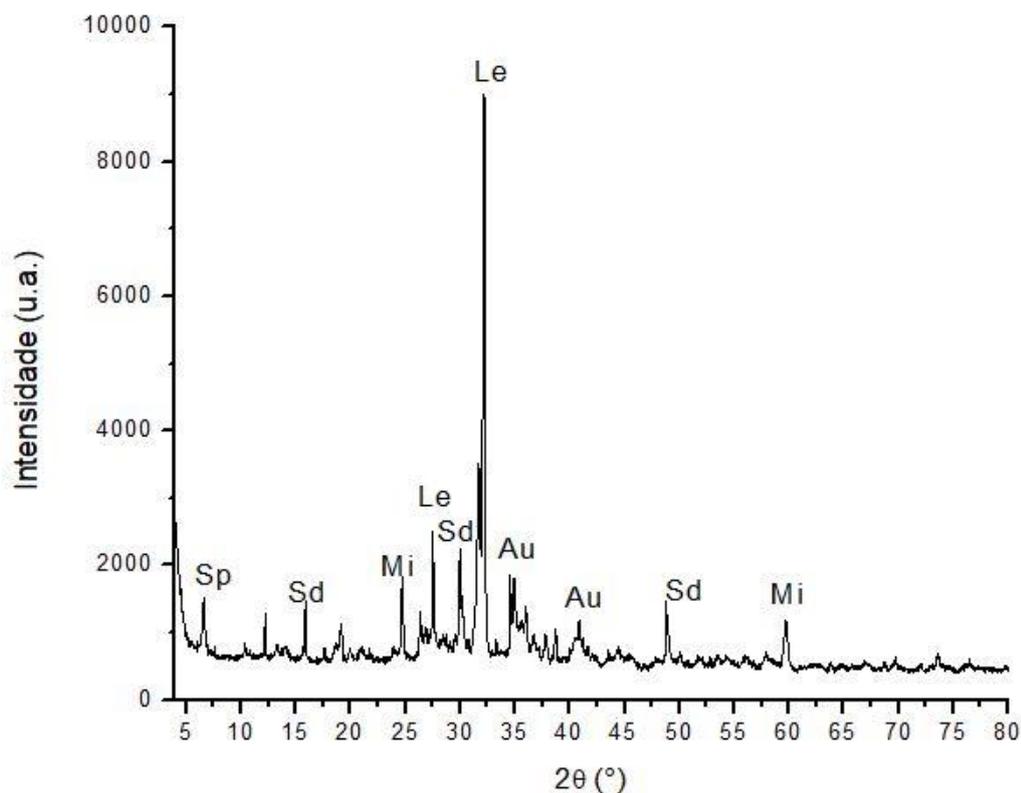


Figura 30 - Difratoograma de raio-x do resultado ótimo do sienito. Sp = Saponita $\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg,Fe})_3((\text{Si,Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$; Sd = Sanidina $(\text{K,Na})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$; Mi = Microclínio $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$; Le = Leucita $\text{KAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$; Au = Augita $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.

5.5.2.2 Resultados do IV

Na Figura 31 é apresentado o espectro de infravermelho do melhor resultado de concentração de potássio extraído do sienito. Neste IV foi observado a mesma banda do IV da rocha potássica localizada aproximadamente à 1.134 cm^{-1} que está relacionada com o estiramento da ligação Si-O na rede vítrea da rocha, logo pode-se afirmar que foi possível romper a ligação do silicato nos minerais muscovita e ortoclásio obtendo uma maior disponibilidade do íon potássio e formação de fase vítrea com o silicato.

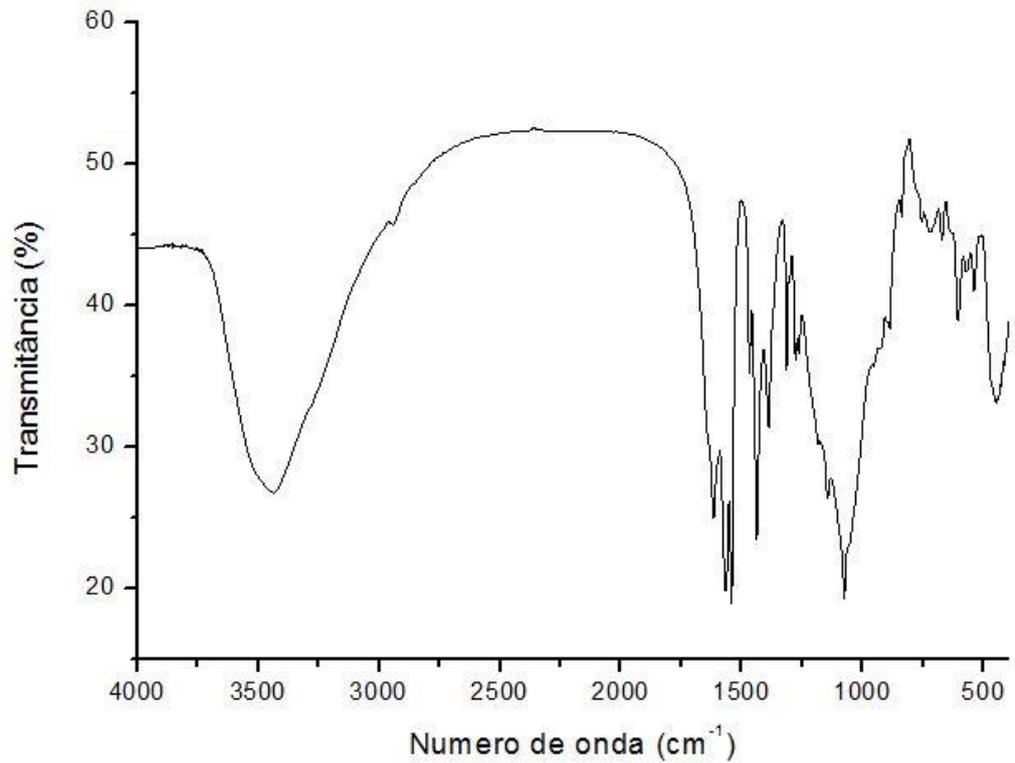


Figura 31 - Espectro de Infravermelho do resultado ótimo do sienito.

Logo, foi possível relacionar que a não visualização dos picos de muscovita e ortoclásio e a formação de silicato na rede vítrea, comprovados pelo DRX e IV do melhor resultado do sienito, fez com que houvesse uma maior liberação do íon potássio. Entretanto, também é possível relacionar que a formação de fase com cálcio na rede cristalina da rocha pode ter piorado a liberação do íon potássio, pois este pode estar aprisionado na rede vítrea com o silicato por ser o íon de compensação.

6. CONCLUSÃO

É possível concluir pela análise dos gráficos de pareto das duas rochas analisadas que os efeitos importantes são parecidos, provavelmente porque elas possuem matrizes semelhantes já que são constituídas majoritariamente por microclínio, muscovita e ortoclásio. Nas duas rochas a variável tempo de extração teve valor negativo, mostrando ser inversamente proporcional à resposta. É provável que tenha acontecido o fenômeno da adsorção do íon potássio ou uma troca do íon com o cálcio quando o tempo de extração foi de 96h. Outro fator relevante foi que os melhores resultados das duas rochas analisadas foram obtidos nas mesmas condições experimentais.

Nas análises dos espectros de IV e DRX para os melhores resultados foi observado nos dois IV a presença da banda em 1134 cm^{-1} que está relacionada com o silicato presente na rede vítrea das rochas, isto afirma que os ensaios de calcinação foram efetivos na quebra da estrutura na rede cristalina. No DRX da rocha potássica é mais visível a não formação de fase cristalina com cálcio, ou seja, o mesmo provavelmente está incorporado na rede vítrea da rocha.

O método otimizado de modificação de rochas potássicas, por meio de alterações estruturais dos minerais contidos nas rochas, possibilitou aumentar a disponibilidade do nutriente potássio, cerca de 12% (m/m) para a rocha potássica e 3% (m/m) para o sienito obtendo-se, dessa forma, um fertilizante alternativo para agricultura. Estes resultados podem ser considerados satisfatórios, uma vez que, nas referências citadas, não houve uma recuperação deste macronutriente de uma forma tão representativa.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- i. Procedimento de modelagem: Os planejamentos de segunda ordem são mais completos, pois também determinam a função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis independentes significantes do processo, possibilitando obter uma otimização dos resultados. O Planejamento de Composição Central (PCC) seria adequado para este procedimento. O PCC é mais econômico (menor número de experimentos) e mantém a estrutura simétrica de um planejamento fatorial completo;
- ii. Monitoramento da concentração de cálcio nos próximos estudos e dos elementos minoritários;
- iii. Avaliar a eficiência de liberação do potássio nas rochas estudadas em contato com solos brasileiros e estudar a toxicidade do sistema.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, P. F. *Otimização de processos*. Apostila de estudo da disciplina IQA 590. Rio de Janeiro: IQ/UFRJ, s.d.
- ARAÚJO, M.S.; SAMPAIO, J.A. “Estudo do Uso de Rocha Potássica como Fertilizante de Liberação Lenta”. In: LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; BERTOLINO, L. C. (Orgs.) *Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, 2. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010.
- ARMANDO, R. S.; LUZ, A. B. “Caracterização Tecnológica do Sienito da Mineração SARTOR – RJ”. *XX Jornada de Iniciação Científica do CETEM*. Rio de Janeiro: CETEM, 2013.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; CAVALCANTE, P. M. T. “Mica”. In: LUZ, Adão; LINS, Fernando (Eds.). *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. *Planejamento de experimentos usando o Statistica*. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; STOKES, R.; SKORINA, T.; ALLANORE, A. “Characterization of potassium agrominerals: correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites”. *Minerals Engineering*, vol. 102, 2017.
- CHAVES, A. P. “Rotas Tecnológicas Convencionais e Alternativas para a Obtenção de Fertilizantes”. In: FERNANDES, Francisco; LUZ, Adão; CASTILHOS, Zuleica (Eds.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- DIAS, R. S. S. *Caracterização de 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.
- FELIX, A. A. S. *Síntese e caracterização estrutural de materiais com liberação controlada de potássio*. Tese (Doutorado) em Química. Rio de Janeiro: Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), 2014.
- FELIX, A. A. S.; SOARES, T.; LUZ, A.; SILVA, F.; PONTES, F.; BARBATO, C. *Characterization of a sienite rock from Tanguá/Brazil as a source of potassium to the agriculture*. Apresentação de Simpósio. Pittsburgh: The Minerals, Metals & Materials Society, 2017.

FRANÇA, S. C. A.; SILVA; A. A. S.; RONCONI, C. M. “Estudo da cinética de liberação de potássio contido no flogopitito da Bahia”. *II Congresso Brasileiro de Rochagem*. Minas Gerais: 2013.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 36: 3-4, pp. 141-151, 2006.

LAPORTA, T.; SOARES, D.; GIMENES, T. Safra recorde reanima a economia e salva o PIB do 1º trimestre. *G1/O Globo*, 01/06/2017, AGRO. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/safra-recorde-de-graos-reanima-a-economia-e-salva-o-pib-do-1-trimestre.ghtml>. Acesso em: 31/08/2017.

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.

JOAQUIM, L. G.; JÚNIOR, R. F. P. “Feldspato”. In: LIMA, Thiers Muniz; NEVES, Carlos Augusto Ramos (Coord.). *Sumário Mineral – 2015*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2015.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.; COELHO, J. M. “Feldspato”. In: LUZ, Adão; LINS, Fernando (Eds.). *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

LUZ, A. B.; LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; SAMPAIO, J. A.; CASTILHOS, Z. C.; BEZERRA, M. S. “Rochas, Minerais e Rotas Tecnológicas para a Produção de Fertilizantes Alternativos”. In: FERNANDES, Francisco; LUZ, Adão; CASTILHOS, Zuleica (Eds.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

LUZ, A. B.; BERTOLINO, L. C.; COELHO, J. M.; ARMANDO, R. S. *Beneficiamento do Sienito de Tanguá-RJ para a produção de fertilizante alternativo de potássio*. Série Rochas e Minerais Industriais, 17. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013 (versão provisória).

MATOS, G.; MELLO, I. “Inventário e Cartografia de Recursos Agrominerais Convencionais e Alternativos do Território Brasileiro”. In: FERNANDES, Francisco; LUZ, Adão; CASTILHOS, Zuleica (Eds.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

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

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. “Nefelina Sienito”. In: LUZ, Adão; LINS, Fernando (Eds.). *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

SANTELLI, R. E. *Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)*. Unidade 8. Apostila da disciplina IQA 366. Rio de Janeiro: IQ/UFRJ, s.d.

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”. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.24 (8), pp. 1366-1372, 2013.

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

TEIXEIRA, A. M. S.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. A. “Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio”. *HOLOS*, ano 28, vol. 5, 2012.

TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. “Estudo da disponibilidade de potássio na rocha fonolito”. *VII Encontro Técnico de Materiais e Química*. Rio de Janeiro, 2012.

VAN STRAATEN, P. “Rochas e Minerais como Fertilizantes Alternativos na Agricultura”. In: FERNANDES, Francisco; LUZ, Adão; CASTILHOS, Zuleica (Eds.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.