

## Solubilização de rocha glauconítica com tratamento térmico utilizando cloreto de cálcio como fundente<sup>(1)</sup>.

**Wedisson Oliveira Santos<sup>(2)</sup>; Edson Marcio Mattiello<sup>(3)</sup>; Liovando Marciano da Costa<sup>(4)</sup>; Rúbio Rodrigues dos Santos<sup>(5)</sup>; Laura Pereira Guimarães<sup>(6)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da FAPEMIG.

<sup>(2)</sup> Estudante de Pós-Graduação; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, Minas Gerais; [wedosantos@gmail.com](mailto:wedosantos@gmail.com); <sup>(3)</sup> Professor Adjunto II; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, Minas Gerais; <sup>(4)</sup> Professor titular; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, Minas Gerais; <sup>(5)</sup> Estudante de Graduação; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, Minas Gerais; <sup>(6)</sup> Estudante de Graduação; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, Minas Gerais.

**RESUMO:** O Brasil importa mais de 90 % do K demandando para o agronegócio. Devido às pequenas reservas de minerais potássicos solúveis, esta dependência alerta para a necessidade de pesquisas de aproveitamento de fontes silicatadas de K. Neste trabalho objetivou-se avaliar o efeito da calcinação na solubilização da rocha verde e lixiviação de K em água, utilizando-se como fundente o  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . O ensaio foi conduzido em esquema fatorial ( $5 \times 4 \times 3$ ), sendo: cinco proporções fundente/rocha (m/m) (0/1; 0,75/1; 1/1; 1,5/1 e 2/1); quatro temperaturas (300, 700, 900 e 1100 °C) e três tempos de reação (30, 60 e 90 min), em blocos casualizados, com três repetições. O colapso dos minerais foi detectado quando a rocha foi aquecida a partir de 900 °C na presença do fundente. Houve efeito da temperatura, proporções e tempos de reação na solubilização do K. Na ausência de fundente o tratamento térmico não foi efetivo para aumentar a reatividade da rocha. Os maiores teores de K foram obtidos para o tempo de reação 60 min. Quanto maior foi o tempo de reação, menor foi a temperatura necessária para a maior solubilização do K. Para os tempos 30, 60 e 90 min, as melhores proporções fundente/rocha (m/m), foram 2,0; 1,73 e 1,72, correspondentes às temperaturas 993,29; 914,61 e 879,33 °C, com estimativas de obtenção de 100; 100 e 94,31 % do K solúvel em água, e respectivamente.

**Termos de indexação:** glauconita, potássio, fertilizante.

### INTRODUÇÃO

Devido à pequena produção interna, comparada à grande demanda por K, o Brasil, no contexto mundial, situa-se como grande importador deste nutriente, tendo como principais fornecedores em 2011, a Bielorrússia (35,74 %), o Canadá (35,21 %), a Alemanha (12,66 %), Israel (6,45 %) e a Rússia (5,83 %). Neste mesmo ano, o país importou 91,5 % do K que utilizou na agricultura, que representou 25,4 % a mais que o montante observado em 2010 (DNPM, 2012).

O aproveitamento de fontes alternativas de K, muitas vezes de baixa reatividade, como os silicatos, torna-se uma necessidade no Brasil. Estes minerais apresentam baixa solubilidade em água, inviabilizando o uso da rocha em estado "*in natura*" como fertilizante potássico (SANTOS, 2012; NASCIMENTO, 2004).

A dificuldade para a liberação do K nestes minerais deve-se a energia com que ele está ligado aos oxigênios tetraedrais, nas entre-camadas das micas, compensando o déficit de carga da estrutura (CURI, 2005). Diante disto, tratamentos térmicos e químicos têm sido pesquisados para a solubilização de minerais silicatados e lixiviação do K (NASCIMENTO, 2004; SANTOS, 2012).

Assim, neste trabalho avaliou-se o efeito da calcinação utilizando o  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como fundente, na solubilização da rocha verde e lixiviação de K em água.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Tratamentos e amostragens

O trabalho foi conduzido nas dependências da Universidade Federal de Viçosa, no laboratório de fertilidade do solo. A rocha utilizada foi o verde, uma rocha metassedimentar que contém entre 4,3 e 7,5 % de K (SANTOS, 2012; PIZA, 2009).

As amostras da rocha foram coletadas no município de Cedro do Abaeté-MG, nas Coordenadas UTM,  $x = 426728,5970$ ;  $y = 7881766,5310$ . As amostras foram passadas em moinho de disco e padronizadas em tamanho menor 150  $\mu\text{m}$ . Foi feita a determinação dos teores totais de K pelo método da digestão triácida, EPA 3052. Os teores de K foram determinados por meio de espectrofotometria de emissão de chama.

#### Experimentação

Utilizou-se como fundente o  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em quatro relações fundente/rocha (m/m) (0/1, 0,75/1, 1/1, 1,5/1 e 2,0/1), quatro temperaturas (500, 700, 900 e 1100 °C) e três tempos de reação (30, 60 e 90 min). Assim, os tratamentos consistiram da combinação fatorial ( $5 \times 4 \times 3$ ). Os tratamentos

foram dispostos em blocos casualizados, com três repetições.

Para a calcinação, 4,0 g da mistura foram acondicionadas em cadinhos de grafite e aquecidas em forno tipo mufla. A rampa de temperatura foi linear, monofásica, e duraram 60 min.

Investigou-se o efeito do aquecimento sobre a composição mineral da rocha por meio da difratometria de raios X, utilizando radiação de cobalto (1,7889 nm), varredura de 4 a 80° (2 theta) em difratômetro PHNalytical, modelo X' PertPRO.

#### Determinação do K solúvel em água

Para determinação do K solúvel em água, o produto da reação foi triturado em almofariz de ágata e passado em peneira de 150 µm. Assim, pesou-se 1,000 g da amostra, que foi transferida para erlenmeyer de 125 mL, no qual se acrescentamos 50 mL de água destilada e submeteu-se à fervura por 10 min, em chapa aquecedora, a 180 °C. Após resfriamento, o extrato foi filtrado em papel filtro quantitativo lento (> 28 µm). Foi retirado o peso dos erlenmeyers antes e após a fervura a fim de corrigir o volume final.

#### K solúvel

Os valores de K solúvel (%) foram determinados pela relação entre os teores de K solubilizados com a aplicação dos tratamentos e o teor total de K na rocha, conforme a equação:

$$K_{\text{solúvel}} (\%) = (K_1 / K_{\text{total}}) \times 100$$

em que:

$K_1$  = teor de K solúvel com aplicação do tratamento (dag kg<sup>-1</sup>); e

$K_{\text{total}}$  = teor total de K na rocha (dag kg<sup>-1</sup>).

#### Análise estatística

Inicialmente no tratamento dos dados, verificou-se a normalidade dos erros e a homogeneidade de variância. Em seguida, foram submetidos à análise de variância, sendo os tempos avaliados pelo teste de Scott-Knott e as temperaturas e proporções por meio de regressão múltipla.

reação pode não ter sido suficiente para que o fenômeno ocorresse em sua totalidade.

Na presença do fundente um pequeno efeito foi notado a 700 °C, sendo que a partir de 900 °C observa-se claramente que ocorreu o colapso quase total dos minerais, culminando na diminuição das fases cristalinas da glauconita, do quartzo e dos feldspatos, permanecendo apenas picos em 1,0 e 0,34 nm para a glauconita, porém com baixa intensidade (**Figura 1**). Pôde-se confirmar que a alteração dos minerais é intensificada pelo processo térmico quando se utiliza um fundente.

Não foi possível detectar a formação da silvita (KCl), resultante da reação prevista por Manzunder et al.(1993) para a reação durante a calcinação de areias glauconitas com o CaCl<sub>2</sub>, conforme equação química  $K_2O + CaCl_2 = 2KCl + CaO$  (1). Certamente nas condições dos tratamentos os neominerais não atingiram um grau de cristalinidade suficiente ser detectados pela difração de raios X.

Comparando os difratogramas do verdete calcinado a 700 °C, na presença do fundente, com o a rocha pura a 1 100 °C, em relação aos teores de K (**Tabela 1** e **Figura 1**) observa-se grande similaridade entre os picos de difração da Glauconita que não refletem a reatividade da rocha. Este fato sugere que grande parte do K, no verdete, está presente em minerais de baixa cristalinidade. Outro aspecto a considerar é que mesmo em estado amorfo estes minerais são de baixa reatividade, motivo pelo qual, em condições naturais a rocha praticamente é insolúvel em água e em soluções ácidas diluídas (Santos, 2012).

Quanto aos teores de K solúveis em água, observou-se efeito significativo (p<0,05) de temperaturas, proporções e tempos de reação, obtendo-se os maiores efeitos nesta sequência. Os tempos de reação exerceram efeitos diferenciados sobre a solubilização da rocha (p<0,05), segundo o teste de Scott-Knott, obtendo-se maiores resultados para 60 min. De forma geral, os maiores teores de K foram obtidos com aquecimento da mistura a 900 °C, na proporção fundente/ rocha, (m/m) de 2/1 em 60 min de reação (**Tabela 1**).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na ausência do fundente, apenas a 1 100 °C se observou alguma alteração das fases cristalinas da glauconita e do quartzo, referente aos picos em 1,0, 0,5, 0,24 nm e em 0,425, 0,335 e 0,228 nm, respectivamente (**Figura 1**). A pequena alteração da glauconita na ausência do fundente está em desacordo com Eichler (1983), que afirma que este mineral se colapsa totalmente a partir de 850 °C. Entretanto é preciso considerar que o tempo de

**Tabela 1.** Teores de K solúveis em água, considerando o efeito da temperatura (Temp), das proporções CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O/rocha (Prop) em diferentes tempos de reação.

Temp.	Prop.	Tempos		
		30	60	90
(°C)	(m/m)	-----min-----		
500	0,0	0,77	0,81	0,80
500	0,8	1,98	1,86	2,03
500	1,0	1,92	2,19	1,78
500	1,5	2,36	2,78	2,73
500	2,0	2,58	2,61	2,66
700	0,0	0,88	0,99	0,93
700	0,8	54,74	69,45	79,10
700	1,0	63,92	78,74	83,92
700	1,5	70,98	86,34	85,45
700	2,0	76,57	95,68	93,24
900	0,0	0,57	0,55	0,58
900	0,8	82,98	82,90	62,32
900	1,0	90,18	93,66	85,00
900	1,5	94,13	95,13	92,26
900	2,0	97,11	88,77	91,65
1100	0,0	0,18	0,32	0,24
1100	0,8	34,83	50,22	37,43
1100	1,0	74,89	64,26	48,68
1100	1,5	86,49	68,75	52,60
1100	2,0	88,84	70,64	55,69

Os modelos de regressão quadráticos melhor explicaram a solubilização da rocha verdete e a liberação de K, sendo melhor visualizados por meio de superfícies de resposta dentro dos tempos de reação (**Figura 2**). Observou-se que quanto maior foi o tempo de reação, menor foi a temperatura necessária para a maior reatividade da rocha e lixiviação do K em água. Assim para os tempos 30, 60 e 90 min, as melhores proporções fundente/rocha (m/m), foram 2,0; 1,73 e 1,72, nas temperaturas de 993,29; 914,61 e 879,33 °C, para as estimativas de lixiviação de K de 100; 100 e 94,31 %. O efeito do binômio (tempo/temperatura) já é de conhecimento clássico na química, que prever uma correlação inversa dessas grandezas para algumas reações químicas. Notadamente para aquelas que dependem apenas da probabilidade de encontro dos produtos e não pela necessidade de energia de ativação diferencial.

A diminuição do teor solúvel de K de 900 para 100 °C levanta duas hipóteses: a primeira sugere que parte do K pode ter se perdido por ebulição (pe do K=758,5 °C). A outra possibilidade é que houve formação de minerais potássicos de menor reatividade. Estas hipóteses serão testadas quando se fizer a quantificação dos teores totais de K após o tratamento a 100 °C.

### CONCLUSÕES

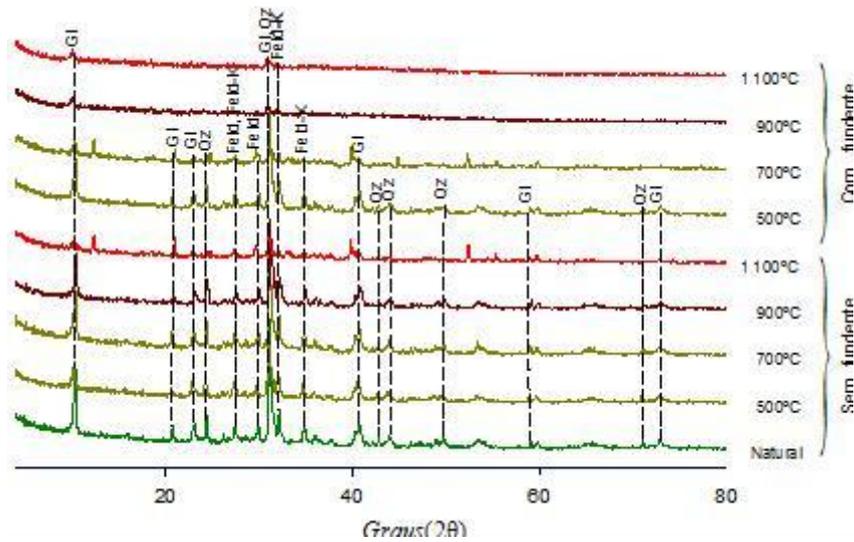
A calcinação é uma técnica eficiente na solubilização de K da rocha verdete. Sendo que nesta rocha, grande parte do K se encontra em minerais em estado amorfo.

### AGRADECIMENTOS

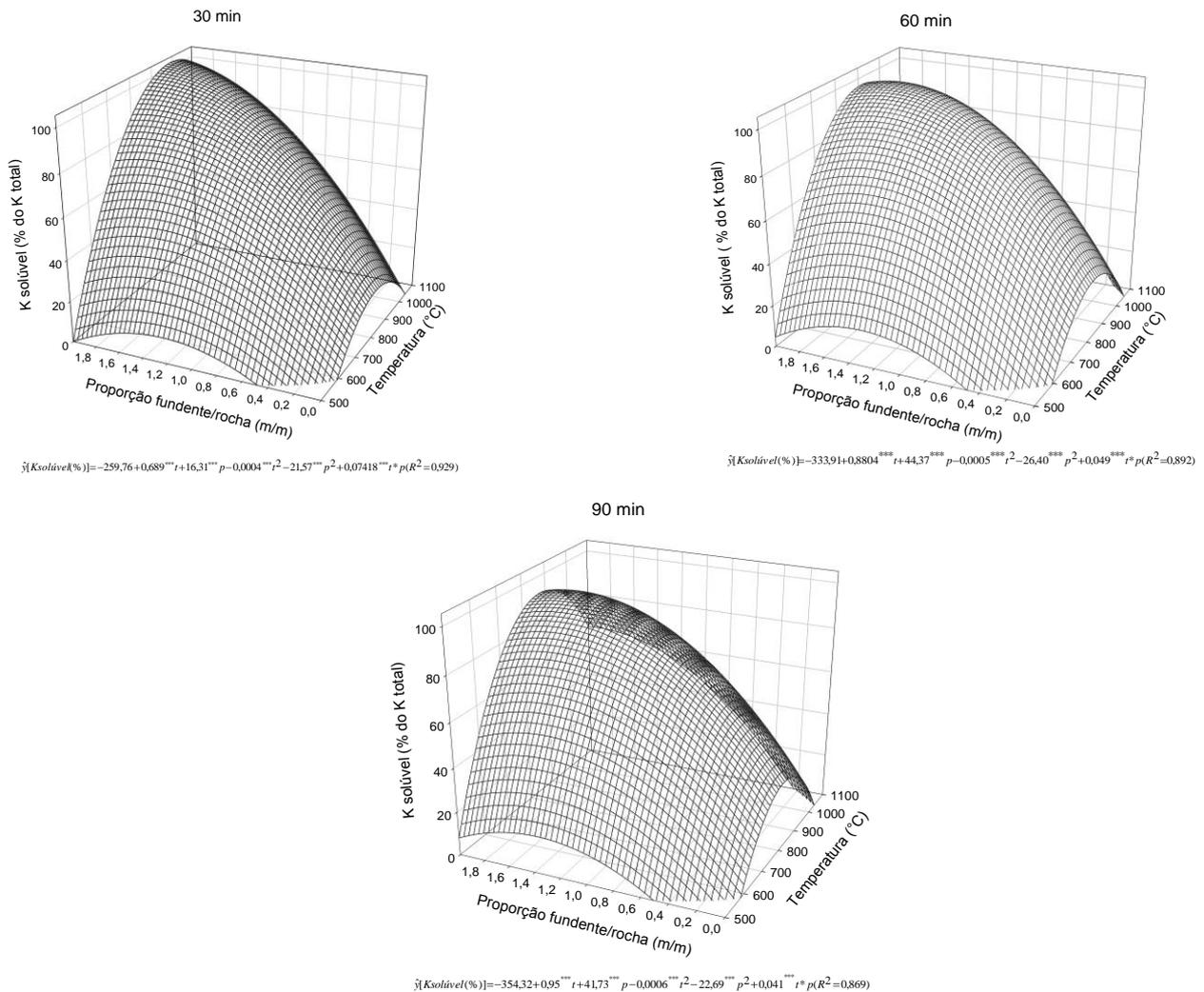
Agradecimento à FAPEMIG e à CAPES pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- CURI, N.; KÄMPF, N. MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T. e ROBERTS, T. L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Potafós., p. 91-122, 2005.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2012. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?idbancoarquivosarquivo=7403](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?idbancoarquivosarquivo=7403)>. Acesso em 23 abr. 2013.
- EICHLER, V. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa. Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, MG, 1983.122 p. (Tese de Mestrado).
- EPA 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington,1996. CD-ROM.
- MAZUMDER, A.; SHARMA, T.; RAO, T. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by the Roast-Leach method. In: Int. J. Miner. Process., 38:111-123, 1993.
- NASCIMENTO, M. Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2004. 113 p. (Tese de Doutorado).
- SANTOS, W. O. Solubilização e concentração de potássio do verdete por meio de tratamentos físicos, químicos e biológicos. Universidade Federal de Viçosa, MG, 2012. 94 p. (Dissertação de mestrado).



**Figura 1.** Difratoformas de raios X das amostras de veredete submetidas a aquecimento com e sem a presença do fundente  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , na proporção 1/1 e tempo de reação de 60 min. Radiação de cobalto (1,7889 nm), varredura de 4 a 80° (2 theta). GI: glauconita; QZ:quartzo; Feld: feldspatos e Feld-K: feldspato potássico.



**Figura 2.** K solúvel em água, considerando a temperatura, proporções fundente/rocha (m/m) em diferentes tempos de calcinação.