

# RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE REJEITOS DE GRANITO

## WALLACE FIGUEIREDO DE MENDONÇA

Aluno de Graduação em Química, 7º período,  
Faculdade Souza Marques  
Período PIBIC/CETEM : julho de 2012 a julho de 2013,  
wallacemendonca@gmail.com

## REGINA CARRISSO

Orientadora, Eng. Metalúrgica, D.Sc.  
rcarrisso@cetem.gov.br

## MARISA NASCIMENTO

Coorientadora, Eng. Química, D.Sc.  
marisa@cetem.gov.br

### 1. INTRODUÇÃO

A alta dependência externa de sais de potássio para a agricultura levou países como o Brasil e a Índia a estudarem outros materiais-fonte e a pesquisarem novas tecnologias de aplicação. Entre os minerais alternativos destacam-se alguns silicatos (LAPIDO-LOUREIRO *et. al.* 2009).

Rochas ou minerais que apresentem teores elevados de potássio podem ser fontes alternativas potenciais para produção de sais de potássio e/ou de termofosfatos potássicos ou ainda para aplicação direta nos solos como fertilizantes de potássio de solubilização lenta. Rochas ígneas, como os granitos (feldspatos alcalinos, quartzo e micas), os sienitos (ortoclásio/microclínio) e rochas sedimentares (constituídas principalmente por feldspatos potássicos e quartzo), apresentam, em geral, altos teores de potássio (NASCIMENTO ; LOUREIRO, 2009). Dentro desses exemplos encontram-se os rejeitos do corte de granitos.

### 2. OBJETIVOS

Realizar estudos em metalurgia extrativa e análise termodinâmica visando definir metodologia em escala de bancada para extração de potássio contido em rejeitos de granito.

### 3. METODOLOGIA

Para este projeto pretende-se testar a metodologia descrita na literatura (MAZUNDER *et al.*, 1993) de calcinação da amostra com agentes químicos objetivando liberar o potássio contido no granito sob a forma de composto solúvel. Os testes experimentais consistiram na calcinação de mistura da rocha com quantidades determinadas de  $\text{CaCl}_2$  e posterior lixiviação com água para solubilização dos compostos de potássio formados. O potássio solúvel foi quantificado na solução final pela técnica de absorção atômica. Os resíduos sólidos foram analisados por difração de raios-X. Todos os ensaios foram realizados, no CETEM, nos laboratórios de metalurgia extrativa da Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais (CPMA). As análises químicas foram realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias (COAM).

Massas de 10 g da amostra tal qual recebida foram misturadas com  $\text{CaCl}_2$  em cadinhos de porcelana. A mistura foi aquecida em forno mufla conforme testes descritos na tabela 1.

Os produtos foram então submetidos à lixiviação com 60 mL de água deionizada por cerca de 24 horas. A mistura foi então filtrada e as soluções finais separadas para análise de K contido. O produto sólido final foi resfriado e pesado. Uma amostra de cada teste foi então moída para passante em peneira de 150 malhas e enviada para análises por difração de Raios-X.

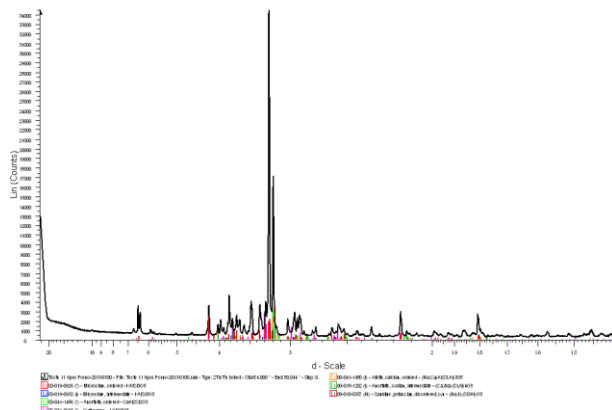


Figura 1 - DRX da amostra original

A amostra original consistia principalmente de quartzo e feldspatos potássicos, principalmente tipo microclínio e ortoclásio como pode ser visualizado na difração de raios-X mostrada na figura 1. De acordo com a análise química da rocha, esta continha cerca de 9,8% de potássio.

Tabela 1 – Testes realizados de extração de potássio

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (h)	massa de CaCl <sub>2</sub> (g)
1	900	2	5
2	900	2	10
3	900	2	15
4	900	2	20
5	900	3	10
6	900	4	10
7	900	5	10
8	1000	3	10
9	1100	3	10
10	1200	3	10

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir desses valores de análise química para o potássio livre foi possível calcular a extração de potássio para cada teste que variou em um intervalo compreendido entre 7,93 e 42,9%. As figuras 2, 3 e 4 apresentadas a seguir mostram os efeitos das variáveis de processo isoladamente em função do % de K extraído. Ressalta-se que a temperatura apresentou efeito positivo dentro do intervalo de variáveis escolhido.

Os resultados de melhores extrações, atingidos em valores de temperatura mais elevados, foram acompanhados pela formação de uma nova fase cristalina, a anortita (feldspato cálcico). A figura 6 destaca o difratograma de R-X referente ao teste 10 onde a fase anortita formada é mais aparente.

Alguns autores também destacam em seus resultados um aumento da extração de potássio em função da temperatura de calcinação. Piga e Pochetti (1992), por exemplo, relatam que a reação entre leucita e CaCl<sub>2</sub> ocorreria em estado sólido a temperaturas abaixo de 550°C. Acima dessa temperatura poderia ser possível a formação de fase líquida, o que poderia permitir um grande aumento na velocidade de reação. Acredita-se que o material testado nesse trabalho, cuja fase predominante é o microclínio, pode apresentar um comportamento semelhante. Assim, uma análise termodinâmica foi realizada com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura na reação de formação da fase anortita a partir da reação térmica entre o microclínio (rocha testada) e CaCl<sub>2</sub>.

Para a avaliação termodinâmica dessa rota foi necessário o levantamento de dados da variação de energia de Gibbs da reação de formação de alguns aluminossilicatos de cálcio.

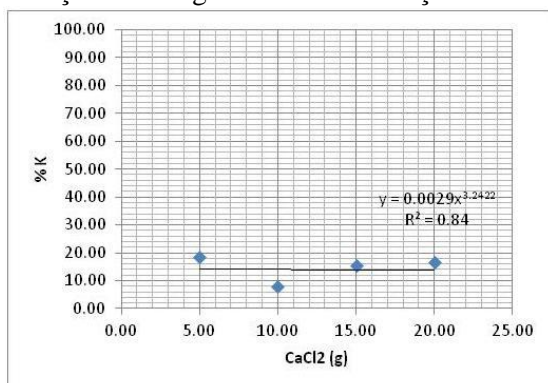


Figura 2 – Influência da massa de CaCl<sub>2</sub> na extração de potássio.

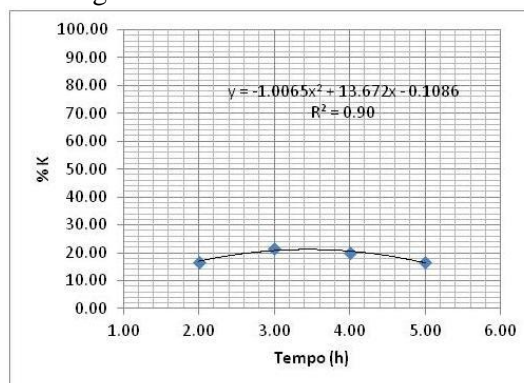


Figura 3 – Influência do tempo na extração de potássio.

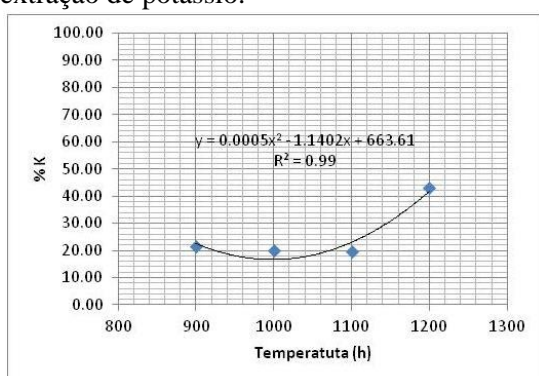


Figura 4 – Influência da temperatura na extração de potássio.

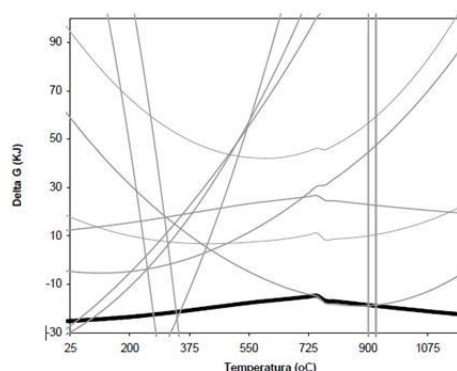


Figura 5 - Variação da energia de Gibbs de reação para a formação de alguns aluminossilicatos de cálcio em função da temperatura. No detalhe de linha mais grossa, os valores para a formação de anortita.

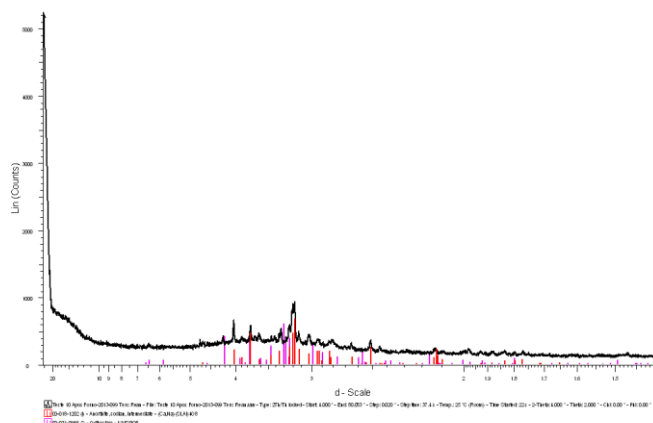


Figura 6 – Difratograma de R-X referente ao produto final do teste 10.

Esses dados foram obtidos no banco de dados do programa HSC Chemistry 7.0 e suas reações de formação a partir de microclínio e cloreto de cálcio são apresentadas a seguir:

- 1)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 = \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + 2\text{KCl} + 5\text{SiO}_2$ ;
- 2)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{KCl} + 4\text{SiO}_2$ ;
- 3)  $4\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{CaCl}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 4\text{KCl} + 10\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ ;
- 5)  $4\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{CaCl}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 4\text{KCl} + 12\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ ;

- 6)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 2\text{SiO}_2$ ;
- 7)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl} + 5\text{SiO}_2 + 2\text{HCl}(\text{g})$ ;
- 8)  $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 3\text{KCl} + 6\text{SiO}_2 + \text{HCl}(\text{g})$ ;
- 9)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{KCl} + 3\text{SiO}_2 + 4\text{HCl}(\text{g})$ ;
- 10)  $4\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CaCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{H}_{14}\text{O}_{31} + 4\text{KCl} + 4\text{SiO}_2$ ;
- 11)  $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 3\text{KCl} + 6\text{SiO}_2 + \text{HCl}(\text{g})$ ;
- 12)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 4\text{SiO}_2$ ;
- 13)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{HCl}(\text{g})$ ;
- 14)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 2\text{SiO}_2$ ;
- 15)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 12\text{CaCl}_2 + 5,5\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{KCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 11\text{Cl}_2(\text{g})$ ;
- 16)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 18\text{CaCl}_2 + 8,5\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{KCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 17\text{Cl}_2(\text{g})$ ;
- 17)  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 9\text{CaCl}_2 + 4\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{Cl}_2(\text{g})$ .

Para todos os equilíbrios calculou-se os valores de  $\Delta G$  de reação para temperaturas entre 25 e 1200 °C com o auxílio do software HSC Chemistry 7.0 e exprimiou-se graficamente para uma melhor avaliação. No gráfico, apresentado na figura 5, pode-se observar que a reação com a formação de anortita (reação 2) é a termodinamicamente mais espontânea (valores de energia livre mais negativo) na faixa de temperatura de trabalho (linha em destaque), havendo apenas a possibilidade (praticamente igual) de formação de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Prehnita) no intervalo compreendido entre 725 e 900°C, o que não foi observado nos testes experimentais. Alguns segmentos representativos de certos aluminossilicatos de cálcio estão fora do gráfico apenas por uma questão de adequação da escala. Algumas inflexões aparentes são devido aos intervalos de temperaturas válidos dentro do banco de dados do HSC Chemistry 7.0.

Como comentários finais pode-se dizer que este trabalho mostrou que é possível extrair potássio pela calcinação da rocha com  $\text{CaCl}_2$  seguida de lixiviação com  $\text{H}_2\text{O}$ . A reação se processa pela formação do mineral anortita e de KCl no resíduo que é, então, solubilizado durante a lixiviação aquosa. O mineral anortita parece ser (de acordo com a análise termodinâmica) o mineral de formação termodinamicamente mais favorável para a reação.

Para uma melhor avaliação da rota testada será necessária uma análise mais detalhada com auxílio de técnicas exploratórias tais como DTA, MEV/EDS e Fluorescência de Raios-X. Essas técnicas podem contribuir no entendimento de como fases minerais distintas normalmente presente em amostras do feldspato potássico tais como microclínio, ortoclásio e muscovita se comportam durante o processo reacional com  $\text{CaCl}_2$ .

#### 4 AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos técnicos Jorge Moura, Ana Lúcia, ambos da CPMA e Antonieta da COAM pela colaboração técnica.

#### 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. ; NASCIMENTO, M. ; NEUMANN, R. ; RIZZO, A. C., Application technology of glauconite as a source of potassium in agriculture: the case of Brazil and the Indian experience: Conference: Anais I Congresso Brasileiro de Rochagem, Brasília, DF, 21 a 24 de setembro de 2009.

MAZUNDER, A.K., SHARMA, T., RAO, T.C., 1993. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by roast-leach method, International Journal of Mineral Processing, vol. 38, pp. 111-123.

NASCIMENTO, M., LOUREIRO, F.E.V.L., 2009. O potássio na agricultura brasileira: fontes e rotas alternativas, In: Loureiro, F.E.V.L., Melamed, R., Figueredo Neto, J., Fertilizantes-Agroindústria e Sustentabilidade, CETEM, Rio de Janeiro, 2009, pp.305-335.

PIGA, L., POCHETTI F., "Complete Beneficiation of Leucite by Thermal Treatment", International Journal of Mineral Processing, v.34, pp. 275-287, 1992.