

Produção de fertilizantes potássicos a partir de rejeitos de corte de granito

Juliana Vilanova Amaral

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Metalúrgica, UFRJ

Regina Coeli Casseres Carrisso

Orientadora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

Marisa Nascimento

Co-orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

Trata-se de projeto de pesquisa científica cujo objetivo é a produção de fertilizantes potássicos a partir de resíduos de cortes de granito. O objetivo deste trabalho é encontrar a alternativa mais eficaz para produção de potássio a partir dessa rocha. O trabalho consistiu em avaliar preliminarmente duas rotas já testadas na literatura, visando obter a maior percentagem de extração de potássio. Os resultados obtidos através dos experimentos mostraram-se eficientes na extração de K obtendo-se valores, para estes testes preliminares, em torno de 70 %.

1. Introdução

O potássio (K) é elemento químico de grande importância na agricultura, cuja aplicação como fertilizante produz melhora substancial no solo, aumentando a produção vegetal, bem como a resistência do plantio às pragas e doenças. No Brasil, os solos caracterizam-se por serem ácidos e pobres em nutrientes, necessitando de grande quantidade de fertilizante para torná-los sustentáveis.

Dentre os fertilizantes mais utilizados, destaca-se o fertilizante potássico, na forma de cloreto de potássio (KCl). No entanto, a produção brasileira deste elemento químico não é suficiente à demanda nacional, suprimindo apenas 11% desta com a produção da mina de Taquari-Vassouras (SE) (Martins et al, 2008).

Para tornar o solo brasileiro produtivo, os gastos com fertilizantes chegam a representar 40% (quarenta por cento) dos custos variáveis de produção. Como medida paliativa, a agricultura nacional tornou-se dependente da importação de Cloreto de Potássio (KCl) e Óxido de Potássio (K_2O) de países como Alemanha, Canadá, Rússia e os produzidos no Mar Morto.

Estima-se que nos próximos 5 (cinco) anos o crescimento na produção agrícola aumentará o consumo de Óxido de Potássio em 50% (cinquenta por cento). Uma vez que os produtores brasileiros são obrigados a importar o potássio, importa afirmar que os custos da produção agrícola serão diretamente afetados com os custos de importação deste fertilizante (Martins et al, 2008).

Tendo em vista o cenário econômico mundial e a instabilidade dos preços internacionais, o Brasil vem buscando alternativas para tornar-se menos dependente da importação de fertilizante potássico.

Muitos materiais vêm sendo testados, visando encontrar alternativas mais acessíveis economicamente e de baixo impacto ambiental. Dentre as alternativas estudadas está a utilização de rochas, produtos e rejeitos das

atividades de mineração, que apresentam elevados teores de potássio, como fontes para produção de sais de potássio e/ou termosfosfatos de potássio.

O aproveitamento das rochas, como fontes restituidoras de nutrientes para as plantas, recuperadora e renovadora do solo, pode configurar uma tecnologia alternativa capaz de auxiliar na redução do uso de produtos químicos, especialmente aqueles incorporados em 28 formas altamente solúveis, como é o caso dos adubos em formulações NPK.

Neste trabalho objetivou-se estudar o rejeito do corte de granito, originário do Estado do Espírito Santo como fonte de potássio para preparação de fertilizante potássico. A mistura de pó de rocha, originária do processo de corte de granito é formada por água, partículas de rocha, restos de hidróxido de cálcio e outros aditivos incluídos na mistura abrasiva. Essa lama é coletada em um depósito de onde é bombeada para assentamento tanques. A lama espessa é então transportada para o armazenamento em tanques onde é seca ao ar. Embora o material seco, isto é, o pó, não é juridicamente classificado como um resíduo perigoso, a sua dispersão pelo vento ou água causaria efeitos ambientais indesejáveis e esta é um das razões para o grande interesse na sua reutilização (Silva et al, 2005).

2. Metodologia

Preliminarmente, para a realização deste trabalho, foram testadas as seguintes metodologias para a avaliação das potenciais rotas de produção de fertilizante potássico:

- Rota 1) Ensaios de calcinação/solubilização (Mazunder et al, 1993) – Que consiste na calcinação de mistura da rocha com quantidades determinadas de CaCl_2 e posterior lixiviação para solubilização de cloretos potássicos e cálcicos;
- Rota 2) Ensaios de tratamento térmico – Que consiste no aquecimento da amostra em forno em temperaturas entre 200 e 300 °C e utilização tal qual para ensaios de liberação de potássio.

3. Procedimento Experimental

3.1. Rota 1 – Uma massa 30 g de amostra original, totalmente passante em peneira de 150 malhas, foi misturada com massas de CaCl_2 em cadinho de porcelana. A mistura foi aquecida em forno mufla conforme a tabela 1. Posteriormente o produto foi então resfriado e pesado para posterior teste de liberação de K.

3.2. Rota 2 – Pesou-se cerca de 200 g da amostra original, totalmente passante em peneira de 150 malhas, em cadinho de tijolo refratário e levou-se a um forno mufla à temperatura e tempos indicados na tabela 2. Após o término do ensaio, o cadinho foi resfriando e o produto foi levado para testes de liberação de K.

Tabela 1 . Condições experimentais para a Rota 1.

Teste	Massa de CaCl ₂ (g)	Tempo de forno (h)	Temperatura de forno (°C)
1	30	1	900
2	10	1	900
3	30	3	900
4	10	3	900
5	30	1	1200
6	10	1	1200
7	30	3	1200
8	10	3	1200

Tabela 2 . Condições experimentais para a Rota 2.

Teste	Massa de amostra (g)	Tempo do ensaio (h)	Temperatura do ensaio (°C)
1	200	2	200
2	200	4	200
3	200	2	300
4	200	4	300

3.3. Avaliação do K trocável (Nicolini, 2009)

Este procedimento foi realizado com os produtos sólidos resultantes do tratamento térmico na Rota 2, e o produto sólido da Rota 1. Dos testes realizados nas duas rotas demonstradas acima, de cada amostra foi pesado 5 g (cinco grammas). A seguir, procedeu-se uma lixiviação em erlenmeyer tampado contendo 50 mL de soluções ácido clorídrico 0,05 N + ácido sulfúrico 0,025 N (Método de Mehlich 1). Após 5 minutos de contato sob agitação em mesa agitadora, filtrou-se o material. Por fim, pesou-se o produto sólido após secar em estufa por 24 horas e separou-se o licor de cada lixiviação para análise do potássio extraído.

4. Resultados

De acordo com a figura 1, difratograma da amostra original, pode-se observar que a rocha é constituída, principalmente, por muscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), quartzo (SiO_2) e feldspatos potássicos, essencialmente pelo tipo ortoclásio e microclínio ($KAlSi_3O_8$), contendo cerca de 3,4% de K, de acordo com a análise química. As tabelas 3 e 4 a seguir apresentam a percentagem de extração de potássio em cada teste nas duas rotas. Como resultado dos testes, observamos que a rota 1 foi a que obteve a maior percentagem de extração de potássio, variando em um intervalo de aproximadamente 33 e 70% (Tabela 3). Diagramas de Pareto, são diagramas estatísticos capazes de avaliar o efeito de cada variável proposta inicialmente em um planejamento de experimentos frente a uma variável resposta que se deseja investigar, que no caso específico deste trabalho, foi a % de extração de K. Observando o diagrama de Pareto (figura 2), verifica-se que a massa de Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$) a ser misturada a amostra é a variável de maior influência, seguida pela Temperatura do forno e pelo Tempo de reação.

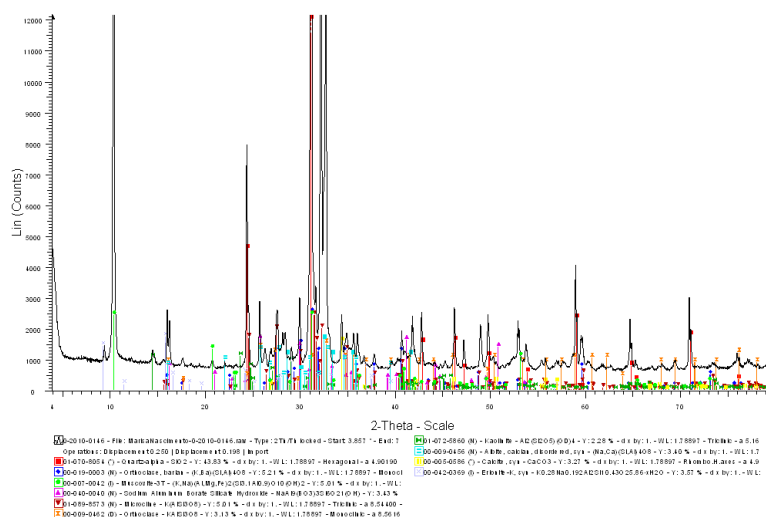


Figura 1. Difração de raio-x da amostra original.

De acordo com os resultados de Raios-X, as extrações de K foram acompanhadas da formação principalmente da fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e alguma goldmanita ($\text{Ca}_3(\text{V,Al,Fe}^{+++})_2(\text{SiO}_4)_3$) na mistura reacional final (figura 3). Para comprovação dos testes uma análise termodinâmica simplificada foi realizada, calculando-se a energia livre de reações de formação de algumas fases de aluminossilicatos cálcicos a partir da reação entre a muscovita e CaCl_2 como mostrado a seguir:

1. Ca-Tschermak- $2\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 3\text{CaCl}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{SiO}_2$
2. Anorthite - $2\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 3\text{CaCl}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{Cl}_2(\text{g})$
3. Gehlenite - $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 3\text{CaCl}_2 + 1.25\text{O}_2(\text{g}) = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 2.5\text{Cl}_2(\text{g}) + 1.5\text{SiO}_2$
4. Grossularite- $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 4.5\text{CaCl}_2 + 2\text{O}_2(\text{g}) + 1.5\text{SiO}_2 = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}_2(\text{g}) + 1.5\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
5. Pyroxene- $2\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 3\text{CaCl}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO}^*\text{Al}_2\text{O}_3^*\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{SiO}_2$
6. Leonhardite- $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 3\text{CaCl}_2 + 1.25\text{O}_2(\text{g}) + 9\text{SiO}_2 = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + 2.5\text{Cl}_2(\text{g}) + .5^*\text{2CaO}^*\text{Al}_2\text{O}_3^*8\text{SiO}_2$

Tabela 3 - Massas finais do processo de extração e avaliação de K trocável para a Rota 1.

Teste	Calcinação Massa final (g)	K trocável Massa final (g)	% de extração de K
1	52,37	2,8605	50,62
2	35,70	3,9870	38,50
3	47,42	2,8200	69,74
4	33,83	4,0446	33,17
5	46,22	2,9174	67,97
6	36,22	4,0089	46,16
7	39,80	3,6280	70,26
8	29,92	4,6011	58,67

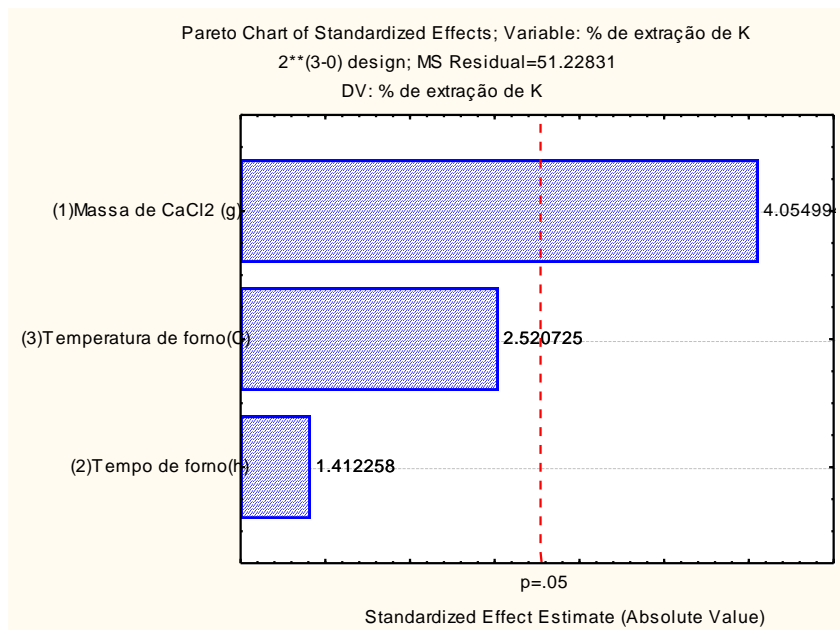


Figura 2 .Diagrama de Pareto com os efeitos principais das variáveis na extração de potássio pela rota 1.

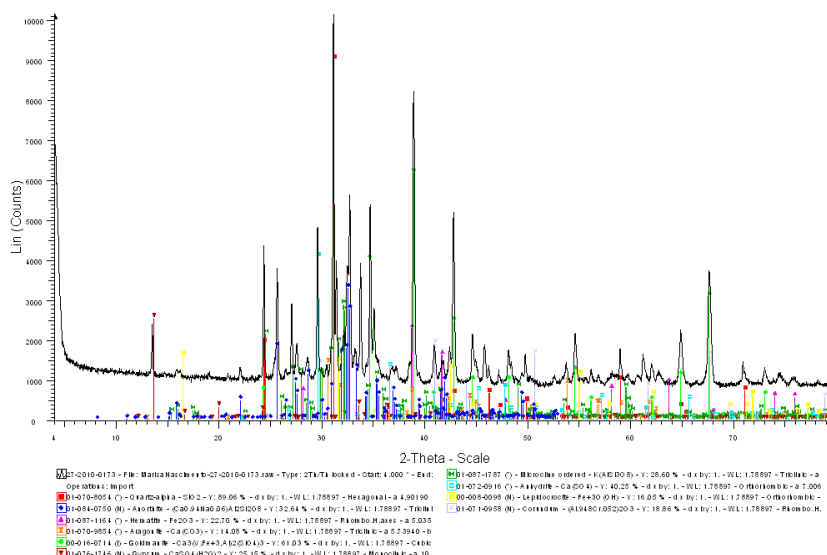


Figura 3 . Difratograma de Raios -X do teste 7 para a Rota 1.

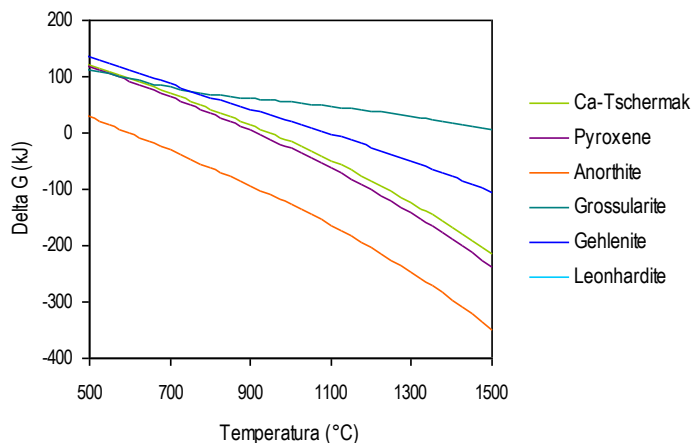


Figura 4 – Diagrama Delta G versus Temperatura da rota 1.

Para esses cálculos foram utilizados os dados termodinâmicos contidos no programa HSC Chemistry 7.0. Deve-se salientar que a fase goldmanita não se encontrava nos bancos de dados, por esse motivo, não foi incluída na análise. Pode-se observar na figura 4 que a reação em que a fase anortita aparece como produto possui menor valor de energia livre em todo intervalo de temperatura estudado, tornando-se negativo (espontâneo) a partir de uma temperatura em torno de 550 °C.

Tabela 4- Massas finais do processo de extração e avaliação de K trocável.

Teste	Calcinação Massa final (g)	K trocável Massa final (g)	% de extração de K
1	52,37	2,8605	0,50
2	35,70	3,9870	0,49
3	47,42	2,8200	0,52
4	33,83	4,0446	0,52

A tabela 4 mostra os resultados de extração de K referentes aos testes da rota 2. Verifica-se que a percentagem de extração de potássio foi extremamente pequena, não tendo muita alteração nos valores entre os testes. É possível observar pela difração de raio-x dos produtos reacionais praticamente nenhuma alteração de fases cristalinas (figura 5). Dessa forma, os resultados da rota de tratamento térmico não foram efetivos.

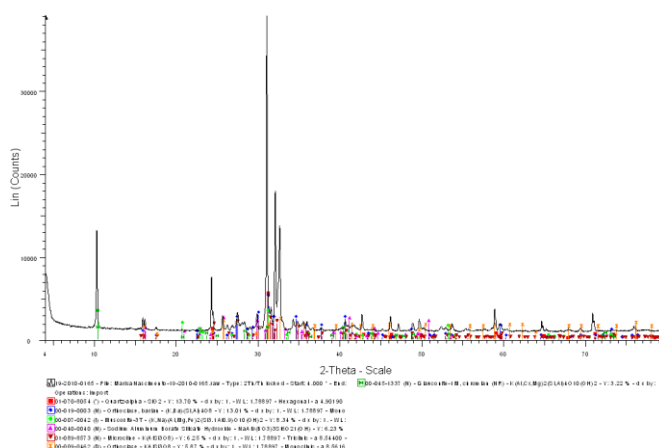


Figura 5 . Difratograma de Raios –X do teste 3 para a Rota 2.

5. Conclusão

Das duas metodologias testadas, a rota 1 - Ensaios de calcinação/solubilização - apresentou os melhores resultados na extração de potássio. Através da alteração de algumas variáveis, foi identificado um acréscimo na percentagem de extração de potássio, principalmente com relação à massa de Cloreto de Cálcio (CaCl_2) adicionada. Bons resultados de extração foram acompanhados pela formação da fase anortita, comprovada por testes preliminares de análise termodinâmica. A rota 2, de tratamento térmico, não apresentou nenhum resultado efetivo. Assim, espera-se realizar mais ensaios para detalhamento e otimização da rota 1 com objetivo de determinar as melhores condições reacionais para extração de K a partir da amostra testada. Além disso, outras amostras de aluminossilicato também serão testadas como fontes potenciais de K.

6. Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao CNPq, por tornar viável a realização deste trabalho científico através da bolsa de iniciação científica a mim concedida. Não menos importante, agradeço a orientação que me foi fornecida pelas Doutoradas Regina Coeli Casseres Carriso e Marisa Nascimento. Por fim, meus agradecimentos ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia.

7. Referências Bibliográficas

[BARRAL SILVA, M.T.](#); [HERMO, S.B.](#); [GARCÍA-RODEJA, E.](#); [VÁZQUEZ FREIRE, N.](#) **Reutilization of granite powder as an amendment and fertilizer for acid soils.** *Chemosphere*. 2005, Nov. p. 993-1002. Epub 2005 Apr 25.

MARTINS, E.S; OLIVEIRA, C.G.; RESENDE, A.V.; MATOS, M.S. **Agrominerais: Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura.** Rochas e Minerais Industriais. 2 ed. Rio de Janeiro, Brasil : Centro de Tecnologia Mineral, 2008, p. 205 – 219.

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. 2004. **Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico,** Tese de doutorado, COPPE-UFRJ.

NASCIMENTO, M. E LOUREIRO, F. E. L. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas.** Rio de Janeiro, Brasil : Centro de Tecnologia Mineral, 2004, p. 66 (Série Estudos e Documentos,61).

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.

NOCOLINI, K.P., **Produção de fertilizantes de liberação lenta a partir da torta de mamona (*Ricinus communis*) e de uréia intercalada em caulins.** Tese de doutorado, UFPR, 2009.

ROCHA, W.S.D.; MARTINS, C.E.; CÓSER, A. C.; OLIVEIRA, J. S.; SOBRINHO, F. S. ; ALMEIDA, M.; ALVES, D.B.; MIGUEL, P.S.B.; ARAÚJO, J.P.M.; CUNHA, R.A.; LANES, E.C.M.; SOUZA, R.C.V. **Rochas silicáticas com fonte de potássio e a produtividade de milho em um sistema de integração agricultura-pecuária.** In XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo , 2007, Gramado- RS, Brasil.

WHITNEY,M., **The extraction of potash from silicate rocks.** United States Department of Agriculture, Issued July 16, 1912. USA.