

# ENSAIOS DE MOAGEM E REAÇÃO COM CÁLCIO DA ROCHA SIENITO PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

**Thuanny Honorio Soares**

Aluna de Graduação de Licenciatura em Química, 6º  
período, IFRJ Período PIBIC/CETEM: agosto de 2014 a  
julho de 2015  
[tsoares@cetem.gov.br](mailto:tsoares@cetem.gov.br)

**Adão Benvindo da Luz**

Orientador, Eng. de Minas, D.Sc.  
[adaobluz@cetem.gov.br](mailto:adaobluz@cetem.gov.br)

**Adriana de Aquino Soeiro Felix**

Co-orientadora, Química Industrial, D.Sc.  
[adriana.soeiro@ifrj.edu.br](mailto:adriana.soeiro@ifrj.edu.br)

## Abstract

Although Brazil is not a main producer of fertilizer, the productivity of cultures has been improved. So, it is important the development of alternatives sources, mainly for potassium fertilizers. In this context, it is possible to note the development of studies aiming to the alteration of the crystalline structure of potassium minerals in rocks, in order to improve the availability of this nutrient, transforming these rocks as alternative fertilizers for potassium. Preliminary studies comprove that the sienite rock in nature, presents the grade of 0.22% of potassium in an available form to the cultures. In this context, this work, proposes a mecanochemical activation to the sienite rock, with the addition of 10 and 30% of CaO followed by thermal treatment in the temperature of 600 to 1000oC, aiming to the improve of the potassium availability in the minerals of this rock. The calcinated products were submitted to extraction experiments, in 0.01 mol.L-1 oxalic acid solution. By the analyses of the results it was possible to note that the mecanochemical activation improved the availability of potassium in the samples obtained. Considering the results obtained it is possible to highlight that at 800oC the grade of potassium available increased from 0.22 to 5.64%, so the grade of available potassium increased around 25 times in relation of the nature rock. So, it is possible to obtain alternative fertilizers using economical processes because the better result obtained in this study occurred in the temperature of 800oC.

**Keywords:** sienite, potassium, alternative fertilizers, mecanochemical activation

## Resumo

Embora o Brasil não se destaque na produção de fertilizantes, a produtividade de culturas vem obtendo aumentos significativos. Sendo assim, é de grande importância a busca por fontes alternativas, principalmente de fertilizantes potássicos. Nesse contexto, constata-se, pela literatura, o desenvolvimento de estudos que visam alterar a estrutura cristalina de minerais ricos em potássio em rochas, de maneira a aumentar a

disponibilidade desse nutriente, tornando essas rochas aproveitáveis como fertilizantes alternativos de potássio. Estudos preliminares mostram que a rocha sienito in natura tem o teor de 0,22% de potássio na forma disponível para as culturas. Sendo assim, neste trabalho, propõem-se a ativação mecanoquímica da rocha sienito, com 10 e 30% em massa de CaO seguido de tratamento térmico nas temperaturas de 600 a 1000°C, com o objetivo de aumentar o teor de potássio disponível nos minerais constituintes da rocha. Os produtos calcinados foram submetidos a ensaios de extração, em solução de ácido oxálico 0,01 mol/L. Pela análise dos resultados foi possível perceber que com ativação mecanoquímica houve aumento de potássio disponível em todas as amostras geradas. Dentre os resultados obtidos pode-se destacar que a 800°C a porcentagem de potássio disponível passou de 0,22 para 5,64%, ou seja obteve-se um aumento de potássio disponível de 25 vezes em relação a rocha in natura. Assim torna-se possível a obtenção de fertilizantes alternativos utilizando processos economicamente viáveis já que o resultado mais apreciável ocorreu na temperatura de 800°C, ou seja, com baixa demanda energética.

**Palavras chave:** sienito, potássio, fertilizantes alternativos, ativação mecanoquímica.

## 1. INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros são, na sua maior parte, ácidos e pobres em nutrientes como o potássio. Para torná-los produtivos, grande quantidade de fertilizantes é utilizada, o que acarreta aumento de custo para a produção. Em consequência, o Brasil ocupa uma posição crítica, fortemente dependente de importações para atender à demanda do país por fertilizante potássico (DIAS, 2014). Nesse contexto, constata-se, pela literatura, que existem muitos pesquisadores desenvolvendo estudos em laboratório, visando manipular as propriedades físico-químicas dos minerais e rochas, de maneira a torná-los aproveitáveis como fertilizantes alternativos (LUZ, *et.al.*, 2010).

## 2. OBJETIVOS

O propósito deste trabalho foi ativar mecanoquimicamente a rocha sienito por meio da adição de 10 e 30% em massa de CaO, visando sua aplicação na agricultura como fertilizante alternativo de liberação lenta de potássio.

## 3. METODOLOGIA

Em estudos anteriores desenvolvidos nesse grupo de pesquisa, a rocha sienito do município de Tanguá, RJ, foi britada, homogeneizada, quarteada e submetida à caracterização mineralógica e química pelas técnicas de difração e fluorescência de raios X (SOARES *et al.*, 2014).

A amostra sofreu ativação mecanoquímica por 1h após a adição de CaO, nas proporções de 10 e 30% em massa de CaO. Após a ativação, as amostras foram calcinadas nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1.000°C por 1h.

Os produtos da calcinação foram submetidos a ensaios de extração. Para tanto, foram utilizados 5,0g de amostra que foram transferidos para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução de ácido oxálico 0,01 mol/L. Esses ensaios foram realizados em mesa agitadora, durante um período de 3,0 h, em temperatura ambiente, logo após a amostra foi filtrada e o sólido remanescente da extração foi caracterizado por difração de raios X (DRX), e espectroscopia vibracional obtido no infravermelho (IV), e o líquido para absorção atômica (AA).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

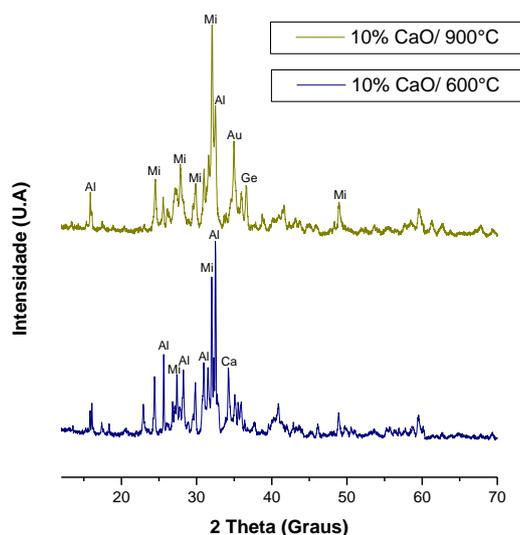
Os resultados de fluorescência de raios X obtidos em trabalhos anteriores indicam que a rocha é composta basicamente por SiO<sub>2</sub> (60,20%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,60%) e K<sub>2</sub>O (7,30%) (SOARES *et al.*,

2014). A ocorrência de potássio pode ser atribuída à presença dos minerais microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e muscovita ( $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) que são os principais minerais de potássio constituintes da rocha (SOARES *et al*, 2014). No entanto, por questões estruturais, nem todo o nutriente está prontamente disponível às plantas. Sendo assim, foram realizados experimentos de extração com a finalidade de determinar a porcentagem solúvel desse nutriente para a planta. Analisando os resultados foi possível determinar que o teor de potássio solúvel é da ordem de 0,22%. Sendo assim, foram realizados experimentos de ativação mecanoquímica com adição de 10 e 30% em massa de CaO, seguido de calcinação, com a finalidade de alterar a estrutura dos minerais constituintes da mesma aumentando assim o teor de potássio solúvel nas amostras. Na Tabela 1 constam os resultados dos ensaios de calcinação. Após a ativação da rocha com adição de 10% em massa de CaO, o resultado mais expressivo foi após a calcinação a 900°C. Nessa temperatura, houve um aumento de 0,22 para 1,37% no teor de potássio solúvel. Quando a amostra foi ativada com adição de 30% em massa de CaO e calcinada a 800°C, pode-se perceber que houve um aumento no teor de potássio solúvel de 0,22%, em relação da rocha *in natura*, para 5,64%.

**Tabela 1:** Resultados de extração em ácido oxálico 0,1 mol/L para as amostras calcinadas.

% CaO	% de K extraído em relação ao valor total contido na rocha					
	Temperatura (°C)					
	600	700	800	900	1000	
10	0,54%	0,75%	0,85%	1,37%	0,64%	
30	2,10%	2,36%	5,64%	1,88%	1,75%	

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 600 e 900°C após a ativação mecanoquímica da amostra com 10% em massa de CaO. Comparando os difratogramas pode-se perceber que quando a amostra é calcinada a 600 e 900°C há a ocorrência de fases cristalinas como microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), mas com intensidades diferentes, ou seja, a 600°C os picos referentes a albita são maiores do que a 900°C. Com relação aos picos relativos ao microclínio, esses são mais intensos a 900°C do que a 600°C.

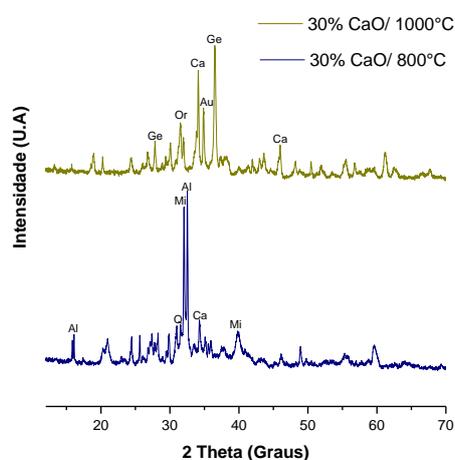


**Figura 1:** Difratograma de raios X para as amostras calcinadas a 600 e 900°C com adição de 10% em massa de CaO, onde Mi = Microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), Al = Albita ( $(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$ ), Ca = Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Ge = Gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) e Au = Augite ( $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ).

Essas observações indicam que a 600°C houve incorporação de potássio na fase vítrea, pois comparando os picos referentes ao microclínio, que em 900°C são mais intensos do que em 600°C, pode-se perceber que o potássio migrou para a fase vítrea, diminuindo, dessa forma, a solubilidade do potássio, já que há menos potássio na fase cristalina e mais na fase vítrea, uma vez que redes vítreas possuem baixa solubilidade.

A literatura descreve trabalhos nos quais é possível aumentar consideravelmente o teor de potássio solúvel em rochas utilizando tratamentos térmicos e reação com cálcio (FELIX, 2014 e SILVA, *et. al.*, 2012). De acordo com esses trabalhos, o aumento de solubilidade está relacionado com a incorporação de íon  $\text{Ca}^{2+}$ , que é um íon modificador de rede de estruturas vítreas. Sendo assim, com o objetivo de aumentar a solubilidade do nutriente potássio pela incorporação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  nas estruturas vítreas formadas foi adicionado CaO a rocha antes da calcinação, por meio de processo de ativação mecanoquímica.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 800 e 1000°C após a ativação mecanoquímica da amostra com 30% em massa de CaO.



**Figura 2:** Difratograma de raios X para as amostras calcinadas a 800 e 1000°C com adição de 30% em massa de CaO, onde Mi = Microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Al = Albita ( $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ ), Au = Augite ( $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ ), Ge = Gelenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), Ca = Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e Or = Ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

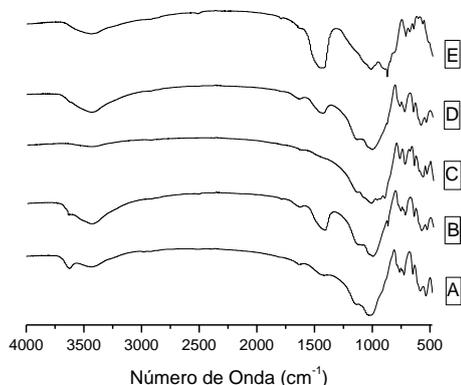
Pode-se notar que quando a amostra é calcinada a 1000°C após a ativação mecanoquímica da amostra com adição de 30% em massa de CaO, os picos mais intensos foram os relativos a gelenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) e a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), fases cristalinas ricas em cálcio. Sendo assim, pode-se dizer que os íons cálcio não foram incorporados pela estrutura vítrea das amostras e sim, permaneceram na estrutura cristalina. Por outro lado quando a amostra é calcinada a 800°C com adição de 30% em massa de CaO, os picos referente a gelenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) não são mais vistos e os de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) diminuíram de intensidade, indicando que houve incorporação do íon  $\text{Ca}^{2+}$  na rede vítrea, justificando o aumento considerável de solubilidade do potássio.

Na Figura 3 são apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de sienito *in natura* e calcinadas a 600 e 900°C após a ativação com 10% em massa de CaO e 800 e 1000°C após a ativação com 30% em massa de CaO.

Ao analisar o espectro vibracional obtido na região do infravermelho para a amostra de sienito *in natura* na Figura 3 (A), observa-se bandas características dos feldspatos microclínio e ortoclásio ao redor de 1.135, 1.015, 770, 645, 540 e 465  $\text{cm}^{-1}$  (BUSIGNY *et al.*, 2003). Assim como, bandas relacionadas à muscovita, relativas ao estiramento da ligação O-H, em 3.697 e 3.620  $\text{cm}^{-1}$  (BUSIGNY *et al.*, 2003).

Na Figura 3 (B) observa-se a formação de banda ao redor de 1.500  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a ocorrência do íon  $\text{CO}_3^{2-}$ . A formação desse íon pode ser relacionada a absorção de  $\text{CO}_2$  pela amostra no momento que esta é retirada da mufla. A ocorrência dessa banda no espectro indica que não houve incorporação total do íon modificador de rede,  $\text{Ca}^{2+}$ , pela estrutura da fase vítrea.

(FELIX, 2014). Ao examinar a Figura 3 (C) a banda referente ao carbonato não é mais observadas, evidenciando que o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  foi incorporado pela rede vítrea, justificando o aumento no teor de potássio solúvel nessa amostra. Os mesmos eventos são observados nos espectros apresentados nas Figuras 3 (D) e (E), nos quais pode-se perceber que quanto maior o teor de potássio solúvel menor a intensidade da banda referente ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$ .



**Figura 3:** Espectro vibracional no infravermelho para as amostras de sienito calcinadas A= Rocha in natura, B = 600°C com adição de 10% em massa de CaO, C = 900°C com adição de 10% em massa de CaO, D = 800°C com adição de 30% em massa de CaO e 1000°C com adição de 30% em massa de CaO.

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se que quando a amostra passa por processo de ativação mecanoquímica, a solubilidade do potássio nas amostras obtidas aumenta de maneira considerável. Após a ativação da amostra com 30% em massa de CaO e calcinação a 800°C obteve-se um aumento de 0,22 para 5,64% de solubilidade do potássio nessa amostra. Esse resultado foi 22 vezes maior que aquele obtido para a rocha *in natura*. Dessa maneira, pode-se afirmar que é possível obter fertilizantes alternativos de potássio, utilizando processos economicamente viáveis, por meio de ativação mecanoquímica, já que o resultado mais apreciável ocorreu na temperatura de 800°C com adição de 30% em massa de CaO.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, a COAM pelas análises de AA e DRX.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SOARES, T.H. 2014. **Caracterização Tecnológica e Processamento do Sienito para Agricultura**.

FELIX, A.A.S., **Síntese e Caracterização Estrutural de Materias com Liberação Controlada de Potássio**. 2014. 126p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO, **Revista Matéria**, v.17, n.3, p. 1061-1073, 2012.

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, n.8, p. 1366-1372, 2013.

DIAS, R.S.S. **Caracterização de Rocha Potássica Visando Sua Aplicação Como Fertilizante**. 2014. 51p. Projeto Final de Curso – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

BUSIGNY, V.; CARTIGNY, P.; PHILIPPOT, P.; JAVOY, M. Ammonium Quantification in Muscovite by Infrared Spectroscopy. **Chemical Geology**, v. 198, p. 21-31, 2003.