ESTUDO DO USO DE ROCHA POTÁSSICA COMO FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

1- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia - Bloco F , Sala 210 - Cid. Universitária , Rio de Janeiro, RJ.
CEP 21941-972 e-mail: monica@poli.ufrj.br

2 - Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 – Cid. Universitária, Rio de Janeiro, RJ. CEP21941-908 e-mail:jsampaio@cetem.gov.br

RESUMO

O potássio é um dos principais nutrientes ao processo de crescimento das plantas, utilizado em culturas como: cana-de-açúcar, batatas, frutas e cereais, entre outros. Os minerais de potássio mais importantes formadores de minérios mais explorados são a silvita (KCl) e a carnalita ($KMgCl_3.6H_2O$). No Brasil, existe apenas uma mina que produz KCl com base em silvinita (uma rocha que contem halita (NaCl) e silvita (KCl)). A produção nacional de potássio não é suficiente para suprir a demanda interna, em 2008 essa produção correspondeu apenas a 10% do consumo brasileiro.

As rochas ou minerais industriais que possuem elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas à produção de termopotássio ou para aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta.

Neste trabalho, estudou-se a liberação de potássio em função da granulometria de uma rocha potássica do município de Poços de Caldas, MG, com foco na aplicação direta deste fertilizante. A rocha potássica em estudo possui 8,9% de potássio. O propósito deste trabalho é verificar o teor de potássio disponível para ser assimilado pelas plantas, com foco na sua utilização como fertilizante de liberação lenta na agricultura. Foram realizadas análises químicas, mineralógicas, granulométrica e ensaios de extração com diferentes tipos de solução para otimizar a distribuição granulométrica do produto adequada ao processo de liberação do potássio.

PALAVRAS-CHAVE: rocha potássica, fontes alternativas de potássio, fertilizantes de liberação lenta.

1. INTRODUÇÂO

1.1.Potássio

O potássio é um dos elementos essenciais à nutrição de plantas e um dos três macronutrientes que se encontra, na forma disponível, em baixos teores nos solos tropicais intemperizados, o que limita o rendimento dos cultivos. É o cátion mais abundante nas células, necessário à ativação de muitas enzimas que participam do metabolismo da planta. O potássio existente no solo é absorvido pelas plantas na forma de K^+ e não forma compostos orgânicos nas mesmas. Sua função principal está relacionada, fundamentalmente, a muitos e variados processos metabólicos.

As formas de ocorrência de potássio no solo são:

i) estrutural – contido nas fases minerais formadoras do solo;
ii) entre as camadas nas principais fases formadoras do solo;
iii) na forma solúvel, em contato com a matéria orgânica ou em minerais de potássio de alta solubilidade.

1.2. Fontes Minerais de Potássio

De acordo com Dechen e Nachtigal (2007), os minerais que contêm o potássio em maior abundância são os feldspatos potássicos (ortoclásio e microclinas) e as micas (biotita e muscovita). No entanto, quanto mais intemperizados os solos, menos abundantes são esses minerais. Feldspatos potássicos são minerais muito comuns e podem conter até 17% de K_2O. São fontes potenciais de potássio para fertilizantes por meio da produção de sais de potássio ou termofosfatos potássicos, no entanto, sua solubilização natural é muito lenta.

A maioria dos minerais com potássio em sua rede cristalina (caso do grupo dos feldspatos e alguns do grupo da mica) é insolúvel e o processo de dissolução só é possível por meio de ataque químico acompanhado de tratamento térmico. Daí não serem considerados minerais de minério, para aplicação direta como fertilizantes, conforme a literatura (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004).

Os complexos alcalinos são portadores de rochas, tipo fonolito e verdete, e minerais de elevado teor de K_2O com potencial para produção de fertilizantes alternativos (Luz *et al.*, 2010).

1.3.Fontes Alternativas de Potássio

Países como Brasil, China e Índia, importantes produtores de alimentos, consomem elevadas quantidades de fertilizantes potássicos. No Brasil, a produção de potássio fertilizante encontra-se ainda muito abaixo da sua demanda interna. Em 2008, a produção doméstica de KCl situou-se em torno de 8,7% do consumo interno.

Dada a carência de minérios de potássio no Brasil, torna-se determinante a descoberta de novas jazidas tradicionais de sais de potássio, cujo sucesso será pouco provável no Brasil, em decorrência do nosso ambiente geológico desfavorável. Assim, recorre-se a descoberta de fontes alternativas de potássio com novas jazidas e/ou desenvolvimento de tecnologias que tornem viáveis rochas potássicas como fertilizantes alternativos na agricultura, exemplo, a aplicação de pó de rocha como fonte de potássio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No planalto de Poços de Caldas, MG, a alteração hidrotermal (que corresponde aos últimos estágios de atividade ígnea) provocou alterações nas rochas alcalinas que originaram a rocha potássica, com aumento do teor médio de óxido de potássio de 7,7 para 12,8%. De acordo com a literatura (Valarelli e Guardani, 1981), a reserva geológica chega a 3,2 bilhões de toneladas, ou seja, 350 Mt de K_2O.

2.1.Preparação da Amostra

Foi enviada ao CETEM uma amostra de 300 kg de rocha potássica, coletada no complexo alcalino de Poços de Caldas, MG. Esta amostra foi britada em um britador de mandíbulas operando em circuito fechado com peneira

de 2,38 mm de abertura. Após a britagem, o material foi homogeneizado em uma pilha, da qual coletaram-se amostras de 20 kg. Na etapa seguinte foi feita nova pilha de homogeneização com as amostras de 20 kg para coleta de alíquotas de 1,0 kg. Essas amostras de 1,0 kg foram utilizadas para obtenção da curva de moagem, análises química e mineralógica, inclusive, ensaios de extração de potássio.

2.3. Caracterização da Amostra

Para caracterização da amostra foram realizadas análises química e mineralógica. Os minerais constituintes da rocha potássica foram determinados por análise do difratograma de raios X (DRX) da amostra, obtido pelo método do pó, coletado em um equipamento *Bruker-AXS D5005* equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, As condições operacionais foram as seguintes: radiação Co Kα (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02º 2θ por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e coletados de 5 a 80º 2θ. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em *software Bruker Diffrac^{Plus}*.

A composição química da amostra foi determinada utilizando-se os métodos de gravimetria, absorção molecular – UV visível e absorção atômica.

2.4.Determinação do Teor de Íons K^+ para Troca Iônica

Os experimentos de extração de potássio têm o objetivo de quantificar o teor disponível deste nutriente para o processo de troca iônica, uma vez que nem todo o potássio contido na amostra encontra-se disponível. Desta forma, foram utilizadas algumas soluções extratoras com o intuito de se obter este valor. Nos testes para determinação do teor de íons K^+ disponível para troca iônica foram utilizadas três soluções extratoras diferentes, a saber:

i) ácido cítrico ($C_6H_8O_7$ 0,01 M);
ii) ácido nítrico (HNO_3 0,01 M);
iii) solução Mehlich – 1 (HCl 0,05 M + H_2SO_4 0,0125 M).

Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra (5,0 g) foi transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora MARCONI modelo MA-420 com velocidade de 300 rpm, na qual permaneceu por um tempo de contato definido. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Ao final de cada experimento, a solução extratora foi filtrada e enviada para análise química por absorção atômica.

A princípio, o tempo de contato entre as soluções extratoras e o material foi de 3,0 h. A segunda etapa consistiu na realização de ensaios de extração com maior tempo de contato (variando entre 24 e 120 h), utilizando-se uma única solução extratora, no caso, a solução de Mehlich-1. Foi repetido o mesmo procedimento experimental e a solução filtrada foi analisada em um fotômetro de chama ANALYSER modelo 910.

2.5. Ensaios de Liberação com Tratamento Térmico

Com o propósito de promover a liberação do potássio foram realizados ensaios de calcinação da amostra nas temperaturas de 800, 900 e 1.000ºC. Os ensaios foram conduzidos em forno de laboratório tipo mufla.
Nesta etapa do trabalho foram utilizadas amostras de 100 g de rocha potássica, em diferentes granulometrias (Tabela II), colocadas em um cadinho cerâmico e submetidas à calcinação durante uma hora, para cada temperatura. O resfriamento das amostras deu-se ao ar livre, e em seguida foram realizados os ensaios de extração utilizando a solução de Mehlich-1.
Para a realização dos estudos de extração de potássio, a amostra calcinada foi pesada (5,0 g) e transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução extratora. Em seguida, o erlenmeyer foi levado à mesa agitadora MARCONI modelo MA-420 com velocidade de 300 rpm, na qual permaneceu por 3,0 h. A solução filtrada foi analisada em um fotômetro de chama ANALYSER modelo 910. Os ensaios de extração foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da Amostra

3.1.1. Análise Mineralógica

A análise da difração de raios x, Figura 1, permite a identificação dos minerais constituintes da rocha potássica.

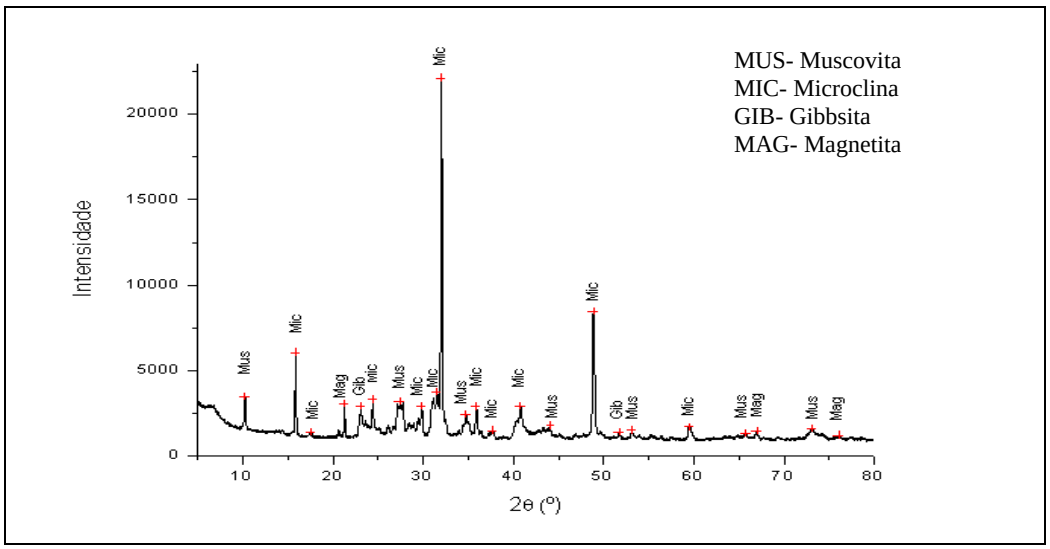

Figura 1. Resultados da análise por DRX da amostra total de rocha potássica.

A rocha potássica é composta principalmente pelos minerais microclina (feldspato) e muscovita (mica), que são aluminossilicatos de estrutura tetraédrica, tectossilicato (estrutura tridimensional) e filossilicato (estrutura de cadeia), respectivamente. Também constituem a rocha potássica os minerais gibbsita e magnetita.

3.1.2. Análise Química

O teor de potássio nas rochas é muito variável, bem como o grau de liberação dos minerais que as formam. Por exemplo, nos granitos o teor é em média de 3,8% de K_2O, nos andesitos, 3,2% nas rochas basálticas, 0,7%. Nas rochas ultrabásicas, os teores variam entre 2 e 14% de K_2O. Rochas alcalinas como os nefelina sienitos/fonolitos podem enriquecer em potássio por metassomatismo, como é o caso do planalto de Poços de Caldas, MG, onde os teores atingem até 13% de K_2O , segundo a literatura (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004).

Na Tabela I constam os resultados da análise química da amostra *ROM* da rocha potássica.

Tabela I. Composição química (em óxidos) da amostra de rocha potássica

Óxido	Teor (%)	Óxido	Teor (%)
Al_2O_3	19,70	SiO_2	54,80
CaO	0,14	P_2O_5	0,01
Na_2O	0,67	MgO	0,29
Fe_2O_3	7,20	TiO_2	0,87
K_2O	8,90	Perda ao Fogo	5,80

3.2.Determinação do Teor de Íons K+ para Troca Iônica

Para os ensaios de extração foram utilizadas diferentes granulometrias, com o propósito de verificar sua influência na liberação de potássio. As distribuições utilizadas foram denominadas A, B, C e D, as quais estão registradas na Tabela II.

Tabela II. Distribuições granulométricas das amostras utilizadas nos ensaios.

Abertura (mm)	Acumulado Passante (%)			
	A	B	C	D
3,36	100,0	100,0	100,0	100,0
2,38	100,0	100,0	100,0	100,0
2	96,0	100,0	100,0	100,0
1,41	73,1	100,0	100,0	100,0
0,841	65,4	100,0	100,0	100,0
0,595	48,0	100,0	100,0	100,0
0,5	39,7	100,0	100,0	100,0
0,297	34,6	100,0	100,0	100,0
0,21	28,7	100,0	100,0	100,0
0,149	25,6	97,5	100,0	100,0
0,105	21,3	90,1	99,7	100,0
0,074	17,5	78,2	98,2	99,9
0,053	13,1	52,2	92,4	95,8
0,037	2,5	50,0	74,5	83,5

A avaliação da liberação de potássio foi levada a efeito por ensaios de extração em amostras com várias distribuições granulométricas. Utilizando-se diferentes soluções extratoras, foi obtido o teor de potássio liberado em função da granulometria da amostra, para o tempo de contato de 3,0 h, Figura 2A. Entretanto, quando relacionada à concentração do potássio na amostra total, esta variação não é significativa, ou seja, a extração de potássio liberado foi bem pequena. Os resultados obtidos foram similares para as três soluções extratoras.

Na segunda etapa do trabalho, foram utilizadas as mesmas distribuições granulométricas, porém, para quantificação do teor de potássio disponível no material, foi utilizada como extratora apenas a solução de Mehlich-1. Na Figura 2B constam os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, quando variou-se o tempo de contato de 24 a 120 h para cada granulometria (A; B; C e D).

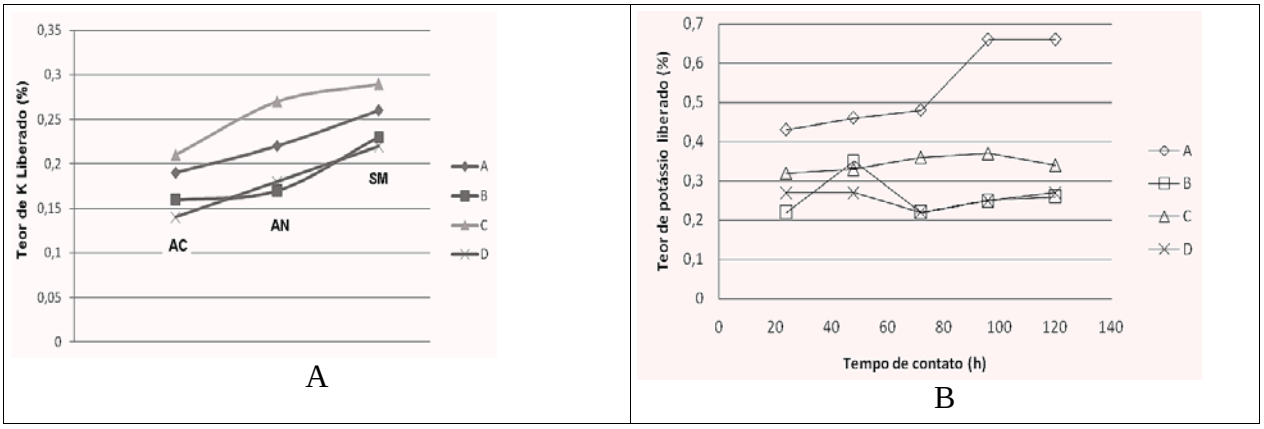

Figura 2. Em A, potássio liberado para diferentes soluções extratoras (AC- ácido cítrico; AN- ácido nítrico; SM- solução mehlich-1). Em B, potássio liberado em função do tempo de contato, para diferentes granulometrias.

Nota-se, na Figura 2B, que a liberação de potássio ocorre de maneira lenta, e mesmo para tempos de contato mais longos não ocorre um aumento significativo do teor liberado, para a maioria das distribuições granulométricas. Isto ocorre, provavelmente, devido à dificuldade de extração do K+, que se encontra fortemente ligado à estrutura dos minerais.

Segundo Prezotti et al. (1988), para fins de avaliação da fertilidade do solo, o potássio que consta nos resultados das análises é chamado genericamente de “extraível”, “disponível” ou “trocável”. Essa forma inclui todo o potássio no solo, o potássio adsorvido eletrostaticamente às cargas negativas (trocável) e, em algumas situações, uma pequena fração de potássio não-trocável. Essas determinações correspondem à forma de potássio no solo que mais se correlacionam à quantidade absorvida pelas plantas (Villa et al.,2004).

3.3. Ensaios de Liberação com Tratamento Térmico

Nesta etapa, a amostra foi calcinada em forno de mufla, em várias temperaturas, seguida de resfriamento à temperatura ambiente. Para tanto, foram feitas algumas baterias de testes. As amostras foram submetidas a ensaios de extração em água destilada e filtradas. A solução obtida foi enviada para análise de K em fotômetro de chama.

Para verificar possíveis alterações estruturais que facilitem a extração do potássio, foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas: 800; 900 e 1.000ºC. As duas granulometrias utilizadas nos ensaios constam na Tabela III.

Com as amostras calcinadas, foram feitos os ensaios de extração em mesa agitadora com velocidade de 300 rpm, por 3,0 h. Após a filtragem, a solução foi enviada para análise do teor de potássio no fotômetro de chama. A Tabela IV contém os resultados das análises.

Tabela III. Distribuições granulométricas das amostras utilizadas nos ensaios de calcinação.

Abertura (mm)	**Acumulado Passante (%)**		**Abertura (mm)**	**Acumulado Passante (%)**	
	F	G		F	G
3,360	100,00	89,11	0,297	100,00	39,45
2,380	100,00	60,69	0,210	100,00	36,92
2,000	100,00	53,20	0,149	97,50	34,67
1,410	100,00	51,40	0,105	90,10	32,32
0,841	100,00	47,81	0,074	78,20	30,03
0,595	100,00	45,29	0,053	52,20	27,08
0,500	100,00	43,03	0,037	50,00	21,23

Tabela IV. Teor de potássio liberado para amostras calcinadas

Temperatura de Calcinação (˚C)	**Percentagem (%) de potássio extraído**	
	F	**G**
800	0,94	1,10
900	0,96	1,14
1000	O,92	1,04

Pelo exame dos resultados nota-se que percentagem de potássio extraído foi ligeiramente superior para a amostra calcinada a 900˚C. Este resultado possivelmente esteja relacionado à alguma alteração estrutural que ocorre na rocha potássica nesta mesma temperatura. Apesar desses resultados, presume-se que o consumo de energia associado à calcinação da rocha pode ser compensado pelo aumento obtido na extração do potássio, motivo de estudos adicionais aos objetivos deste trabalho. Para as outras

temperaturas, os resultados também foram melhores, quando comparados àqueles com a amostra não calcinada, isto equivale dizer que o tratamento térmico auxilia na extração do potássio da rocha.

Uma possível alternativa para elevar a extração do potássio seria a ustulação salina da rocha potássica com cloreto de cálcio ($CaCl_2$) a elevadas temperaturas. Neste caso, o cloreto de cálcio fundido pode interagir com a rocha de modo que o Ca substitua o K da estrutura da mesma. O potássio liberado da rocha reagiria com o cloro para formar KCl, que é solúvel em água. Assim, se conseguiria a disponibilização do potássio para as plantas de forma mais rápida e em proporções mais elevadas. O esperado é que o potássio que eventualmente não reaja com o cloreto de cálcio seja liberado lentamente, em decorrência da ação do intemperismo na rocha. Dessa forma, parte do fertilizante teria liberação rápida e a outra uma liberação lenta.

4. COMENTÁRIOS GERAIS

Foram realizados testes de extração de potássio para verificar para quantificar o potássio disponível para a troca iônica. O valor máximo de extração obtido foi de 58,9 mg/L (distribuição granulométrica A) para 120 h de extração, utilizando-se a solução de Mehlich-1. No entanto, mesmo para tempos mais longos, não foi notado um aumento significativo na liberação de potássio. Desse modo, para disponibilizar o potássio às plantas, esses minerais requerem dissolução por meio das reações naturais de intemperismo químico que ocorrem durante a formação e o desenvolvimento do solo. Isso demandaria um tempo significativo, já que as ligações envolvendo o potássio na estrutura cristalina dos feldspatos e micas são de alta energia.

Os resultados de extração foram ligeiramente melhores quando se utilizou o tratamento térmico da rocha, mesmo sem a adição de $CaCl_2$, o que é um indício de que esta etapa deve ser estudada com mais detalhe. Espera-se que a adição de $CaCl_2$ promova a formação de KCl por meio da troca entre K e Ca. O cloreto de potássio é solúvel em água e por isso facilitaria a liberação mais rápida de K, quando o sal fosse incorporado ao solo. A opção da ustulação salina com $CaCl_2$ parece ser bastante promissora, porém não foi avaliada neste trabalho.

Para a nutrição das plantas, as formas disponíveis no solo são a trocável e o K em solução (rapidamente absorvível); o não-trocável atua como uma reserva do elemento no solo. A rocha potássica possui potencial para ser utilizada como fertilizante de liberação lenta, em culturas que demandem o potássio em longo prazo, como por exemplo: cana-de-açúcar, café, etc.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Dechen, A.R., Nachtigall, G.R. Elementos requeridos à nutrição das plantas. Fertilidade do solo, 1ªedição, Viçosa, Minas Gerais, p.91-132, 2007

Luz, A. B.; Lapido-Loureiro, F.; Sampaio, J. A.; Castilhos, Z. C.; Bezerra, M. S. (2010) Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos. In: Agrominerais para o Brasil, Francisco Fernandes, Adão B. Luz e Zuleica Castilhos. (Editores), Cap 4, p61-8234, CETEM/MCT, 2010.

Nascimento, M. e Lapido-Loureiro, F.E. Série estudos e documentos. *"Fertilizantes e Sustentabilidade: O potássio na Agricultura Brasileira"*, [http://www.cetem.gov.br/serie_sed.htm], 2004, 64p. Acesso em 20/09/2010 às 18h10min.

Prezotti, Bras. Ci. Solo L.C., Defelipo, B.V., Venegas,V.H.A. e Barros, N.F. Nível crítico de potássio no solo para a produção de mudas de eucalipto. R. Bras. Ci. Solo, 12:165-70, 1988.

Valarelli, J.V., Guardani, R., Estudos experimentais para utilização das rochjas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes. Fertilizantes, v. 3, nº 3:4-7, 1981.

Villa, M.R., Fernandes, L.A., Faquin, V. Formas de potássio em solos de várzea e sua disponibilidade para o feijoeiro. R. Bras. Ci. Solo, 28:649-658, 2004.