

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA ROCHA FONOLITO

TEIXEIRA, A.M.S.¹, GARRIDO, F.M.S.², MEDEIROS, M.E.³, SAMPAIO, J.A.⁴

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro. haline_santos@ufrj.br

²Universidade Federal do Rio de Janeiro. chico@iq.ufrj.br

³Universidade Federal do Rio de Janeiro. martam@iq.ufrj.br

⁴Centro de Tecnologia Mineral. jsampaio@cetem.gov.br

RESUMO

A mineralogia é um dos principais fatores na definição de rochas para aplicação na agricultura, sendo que, a maioria dos minerais que possuem o potássio na sua estrutura são insolúveis ou pouco solúveis no ambiente dos solos agrícolas. A rocha fonolito, do município de Poços de Caldas – MG, possui um teor de K₂O de 8,7% (m/m) e seu principal constituinte é o feldspato potássico. Estudos realizados com essa rocha *in natura* revelaram que o teor máximo de K liberado foi de cerca de 1% do K total, com a solução de Mehlich 1. Atualmente, rochas puras ou em misturas, após tratamentos químicos e/ou térmicos são estudadas com o intuito de aumentar a disponibilidade do K contido na rocha quando aplicada ao solo. Neste trabalho foi investigado o comportamento térmico da rocha fonolito, com o propósito de identificar as fases mineralógicas formadas com o aumento da temperatura. Amostras da rocha foram calcinadas a 300; 600; 900; 1.000; 1.100 e 1.200°C e analisadas pelas técnicas de DRX, IV e MEV/EDS. A análise dos resultados revelou que em 600°C ocorre a transformação da analcima em leucita, bem como a existência de fissuras nas partículas devido a modificação na estrutura dos minerais. Nos ensaios de calcinação a 1.200°C, foi obtido produto amorfo, confirmando a perda total da estrutura cristalina do mineral. Por meio dos resultados obtidos foi possível verificar a ocorrência de mudanças na estrutura das amostras de fonolito calcinadas, principalmente, nas temperaturas de 600 e 1200°C. As fases cristalinas obtidas, segundo a literatura, devem favorecer a disponibilidade do potássio como nutriente para as plantas.

PALAVRAS-CHAVE: fonolito; comportamento térmico; fertilizante potássico.

ABSTRACT

Mineralogy is a major factor in the definition of rocks for use in agriculture and most of the minerals that have potassium in their structure are insoluble or poorly soluble in the environment of agricultural soils. Phonolite rock, located in the Poços de Caldas plateau, southern Minas Gerais, has 8.7% (w/w) of K₂O and its main constituent is feldspar. Studies with fresh rocks showed that top K released was about 1% of the total K, in Mehlich 1 solution. Currently, pure or mix rocks are studied after chemical and/or heat treatments, in order to increase the availability of K contained in the rock when applied to soil. In this study was investigated the thermal behavior of the phonolite for identify the mineralogical phases formed with increasing temperature. Rock samples were calcined at 300, 600, 900, 1.000, 1.100 and 1.200°C and analyzed by XRD, IR and SEM. At 600°C, occurs the transformation of analcime at leucite and there are cracks in the particles due a modification in the minerals structure. At 1.200°C was obtained amorphous materials that confirm total loss of crystal structure of the mineral. The results proved the change structural of the phonolite after calcinations at 600 and 1.200°C, that, according papers, are of favorable for potassium availability as a nutrient for plants.

KEYWORDS: phonolite; heat treatment; fertilizer.

1. INTRODUÇÃO

Historicamente, a agricultura é uma das principais bases da economia do país, uma vez que o crescimento da produção agrícola é motivado, principalmente, pelas condições climáticas favoráveis. Em 2012, o consumo de fertilizantes no Brasil atingiu 14,3 milhões de toneladas somente no primeiro semestre (GOMES e EWING, 2012). Em 2008, a participação brasileira no consumo mundial de potássio foi de 16%, dos quais, somente, 1% do potássio consumido foi produzido no país (MARTINS *et al.*, 2008). Estes dados confirmam a grande demanda deste nutriente, bem como a dependência do Brasil na importação de fontes de potássio, que ocorre desde 1961 (IFA, 2013; SILVA, 2009). Além disso, o potencial crescimento do setor alimentício e o incentivo ao cultivo de oleaginosas e cana-de-açúcar para a produção de biocombustíveis reforçam a necessidade de buscar fontes alternativas e econômicas aos fertilizantes tradicionais (MARTINS *et al.*, 2008).

A rochagem (*rocks for crops*) é uma técnica de aplicação direta de rochas na agricultura, que se resume na adição do pó de rocha ao solo, onde a água atua como solvente e decompõe o pó de rocha lentamente, liberando os nutrientes da rocha de forma gradual (van STRAATEN, 2007). A mineralogia é um dos fatores mais importantes para selecionar o tipo de rochas com capacidade de liberação dos nutrientes quando aplicados à agricultura (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

No caso do Brasil, uma das vantagens da rochagem é a grande diversidade geológica do país, que possui rochas com bom potencial para aplicação na agricultura em todas as regiões do território nacional, o que contribui para reduzir os custos de transporte e dinamizar a agricultura local. No entanto, para que um mineral seja considerado uma fonte alternativa com potencial para aplicação na agricultura, não basta somente ter um elevado teor de nutrientes, é necessário que estes estejam disponíveis para às plantas.

Nos últimos anos, várias rochas que possuem o potássio na sua composição química, foram estudadas como alternativas para o fornecimento desse nutriente às plantas. Nestes estudos as rochas são avaliadas *in natura* na forma isolada ou em misturas, bem como após processos químicos e ou tratamentos térmicos, com o intuito de aumentar a solubilização dos nutrientes, quando a rocha é aplicada ao solo (MARTINS *et al.*, 2008). Como no caso do flogopitito, que após tratamento térmico tornou o potássio mais acessível ao processo de extração, devido à modificação na estrutura do mineral flogopita, classificando a rocha como um fertilizante de liberação lenta, ideal para aplicação na agricultura tropical (SILVA, 2009; SOUZA e YASUDA, 2009).

Durante a calcinação, por volta de 600°C, ocorre totalmente a perda da água estrutural, tornando frágil a estrutura cristalina de alguns minerais, como a biotita, que ao perder a sua cristalinidade favorece a solubilidade de cátions Na⁺ e K⁺. Nos feldspatos, a atividade catiônica ocorre em elevadas temperaturas devido à distorção da rede cristalina deste mineral, gerando defeitos que diminuem a intensidade das ligações químicas entre os cátions e os íons da estrutura do cristal, facilitando a solubilidade dos cátions, principalmente Na⁺ e K⁺ (HANLIE *et al.*, 2006; BARLOW e MANNING, 1999).

Apesar de o tratamento térmico, a princípio indicar uma baixa viabilidade econômica devido ao elevado custo do processamento industrial (MARTINS *et al.*, 2008), o grande aumento no consumo, principalmente no incentivo à produção de biocombustíveis, e nos custos de produção de fertilizantes a base sais de potássio, os estudos desses processos são justificáveis (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

Os feldspatos pertencem ao grupo mineral dos aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, e constituem aproximadamente 60% da crosta terrestre. No Brasil, as reservas são da ordem de 317,3

milhões de toneladas, localizadas nos Estados do Paraná, Minas Gerais, Paraíba, Rio Grande do Norte, Rio de Janeiro, Bahia, São Paulo, Santa Catarina, Tocantins, Ceará e Espírito Santo (PEREIRA JÚNIOR, 2012)

Os aluminossilicatos podem ser classificados de acordo com a sua estabilidade, considerando as reações de intemperismo da sua estrutura, sendo a kalsilita (KAlSiO_4) menos estável, seguida da nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e da leucita (KAlSi_2O_6) e o feldspato potássico, microclínio (KAlSi_3O_8), de maior estabilidade (MANNING, 2010).

A rocha fonolito, proveniente do município de Poços de Caldas - MG, possui como principal constituinte o feldspato potássico (KAlSi_3O_8). A rocha possui 8,7% (m/m) de K_2O , em sua composição química, além de outros nutrientes que são requeridos pelas plantas, como cálcio, magnésio e ferro (TEIXEIRA *et al.*, 2011). O estudo de amostras do fonolito *in natura*, com granulometrias de 2 e 0,3 mm, revelou que o teor máximo de K liberado foi de cerca de 1% do K total, com a solução de *Mehlich 1* (TEIXEIRA *et al.*, 2012). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento térmico da rocha fonolito, com a finalidade de identificar as fases mineralógicas formadas, nas temperaturas de 300; 600; 900; 1.000; 1.100 e 1.200°C. Uma vez que, o tratamento térmico proporciona modificações na estrutura dos minerais, que consequentemente, influencia na liberação do nutriente potássio para as plantas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do comportamento térmico do fonolito foi realizado em uma amostra da rocha *in natura*. Para tal, foi utilizada uma alíquota de 1,0 kg da rocha com granulometria inferior a 4,7 mm, obtida por meio da etapa de pré-preparo da amostra média recebida pelo CETEM/MCTI (TEIXEIRA *et al.*, 2011).

Para a realização dos ensaios de calcinação, a alíquota da rocha com granulometria inferior a 4,7 mm foi cominuída, por meio de moinho de barras, até obter uma amostra com menor granulometria, inferior a 0,15 mm, a fim de aumentar a área de superfície das partículas.

Após a etapa de preparação das amostras, 15 g da rocha moída foram calcinadas por 4 h, nas temperaturas: 300; 600; 900; 1.000; 1.100 e 1.200°C, cujos ensaios de calcinação foram realizados em forno Jung, modelo 0916. O resfriamento das amostras foi realizado ao ar, até temperatura ambiente. As amostras calcinadas foram cominuídas até a granulometria abaixo de 0,15 mm e submetidas às técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).

A identificação das fases mineralógicas formadas nas amostras de fonolito calcinadas foi realizada pela técnica de difração de raios X, no equipamento DRX *Bruker-D4 Endeavor*, com passo do goniômetro de 0,02° em 2θ , com 1,0 s de tempo de contagem e radiação Co-k α ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$; 35 kV/40 mA), na faixa angular (2θ) variando de 5° a 80°. Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas estão ilustrados em função da radiação Cu-k α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e foram interpretados qualitativamente pela comparação com os padrões contidos no banco de dados do ICSD Web - Periódicos CAPES.

As análises de espectrometria no infravermelho das amostras da rocha fonolito calcinadas foram realizadas em um equipamento Magna 760, da marca Nicolet, com comprimento de onda variando de 4.000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por meio de discos (pastilha)

de KBr anidro. As atribuições das bandas observadas no espectro de infravermelho foram realizadas por tentativa.

As micrografias das amostras calcinadas da rocha fonolito foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 400, acoplado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS), Bruker Quantax, em modo de alto vácuo. As amostras foram acondicionadas em suporte próprio e recobertas com prata (Ag), pelo método arco voltaico e injeção por vácuo, que formou uma camada de 20 nm de prata. As imagens das amostras foram obtidas utilizando os detectores de elétron secundário e elétron retroespalhado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas amostras calcinadas acima da temperatura de 1.000°C foram observadas a formação da fase vítrea, devido à fusão dos feldspatos potássicos e feldspatóides, fonte de metais alcalinos do fonolito. (ANDRADE *et al.*, 2005; TEIXEIRA *et al.*, 2011).

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas estão ilustrados na Figura 1, com a faixa angular 2θ variando de 15 a 32,5 e identificados apenas os principais picos dos minerais constituintes da rocha.

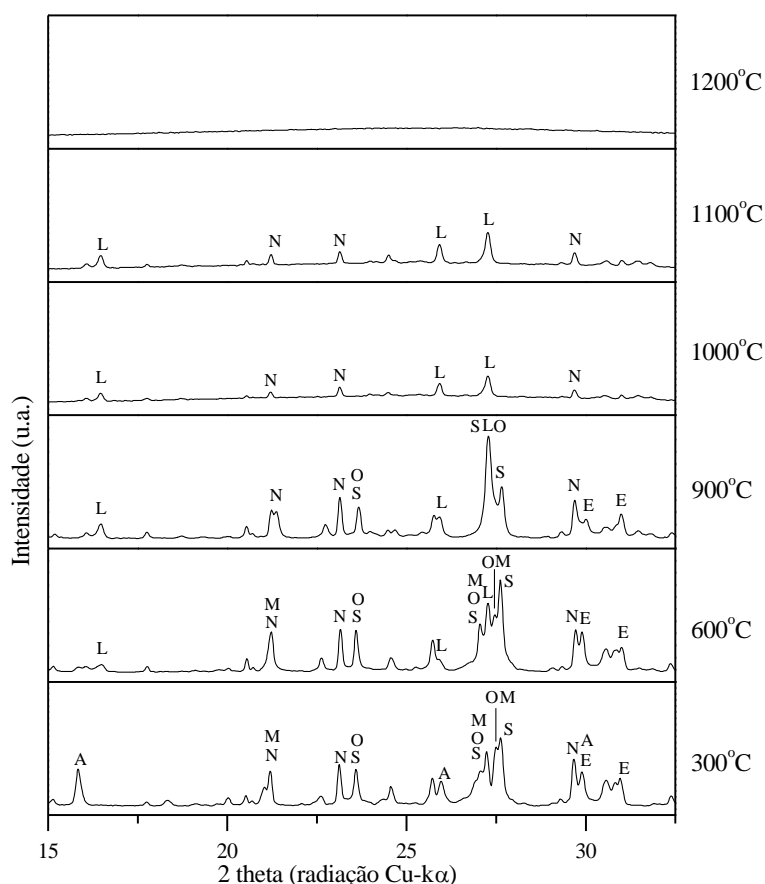


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostra de fonolito calcinadas. Onde: A – analcima; M - microclínio; O - ortoclásio; S - sanidina; N - nefelina; E - egirina; L - leucita.

A análise dos resultados de DRX revela que entre as temperaturas de 300 e 600°C, tem-se a decomposição da analcima [(Na,K)AlSi₂O₆.H₂O] e a formação da leucita [(Na,K)AlSi₂O₆]. Uma

vez que, estes minerais possuem uma estrutura com arranjos semelhantes, é descrito na literatura que a analcima pode se transformar em leucita durante seu aquecimento, visto que isto ocorre para amostras de analcima que possuem uma significativa substituição de $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ por K^+ na sua estrutura (SERYOTKIN e BAKAKIN, 2008).

No difratograma da amostra calcinada a 900°C é observado o desaparecimento da fase cristalina referente ao microclínio (KAlSi_3O_8). Nos difratogramas das calcinações a partir de 1.000°C é observado o abaulamento da linha base indicando a formação de material amorfo, ou seja, a formação de fase vítrea, devido à fusão dos feldspatos potássicos e feldspatóides, fontes de metais alcalinos do fonolito (ANDRADE *et al.*, 2005; TEIXEIRA *et al.*, 2011). Ademais, na calcinação a 1.000°C é verificada o desaparecimento das fases cristalinas referentes à sanidina [$(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$], ortoclásio (KAlSi_3O_8) e egrina [$\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$]. Na calcinação a 1.200°C o material perde totalmente a sua estrutura cristalina, o que evidencia a obtenção de um material completamente amorfo.

Na avaliação dos espectros de infravermelho das amostras da rocha fonolito calcinadas, Figura 2, foram identificadas bandas, de 1.200 a 430 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da ligação Si-O-Si ou Si-O-Al, devido à existência de óxidos de silício e alumínio.

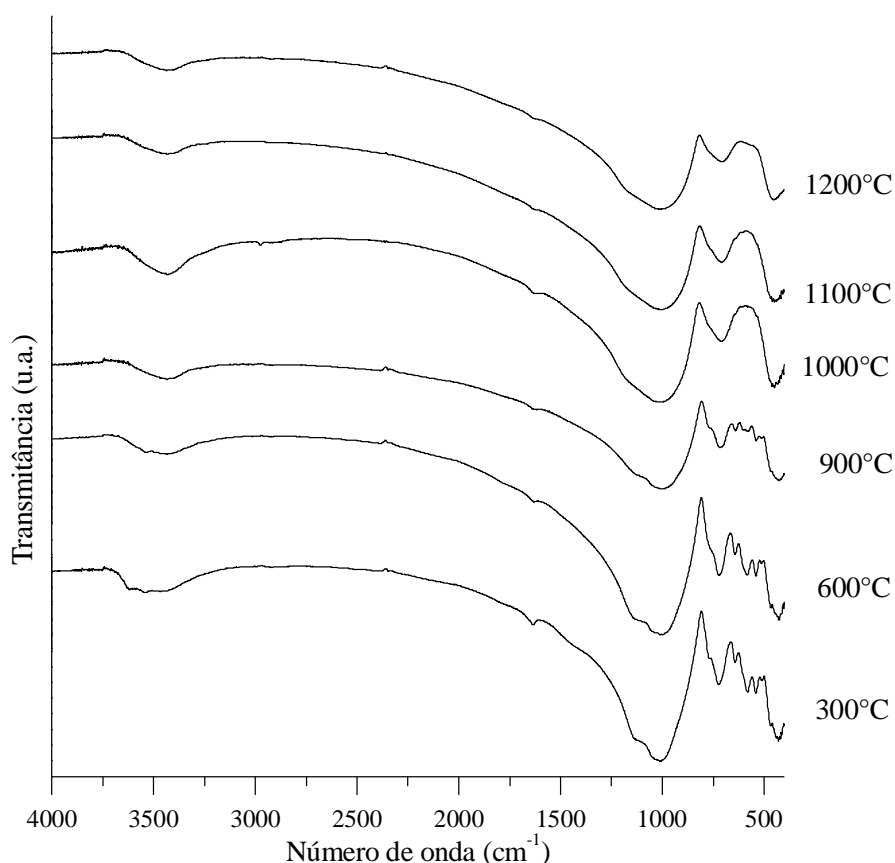


Figura 2. Espectros no infravermelho das amostras de fonolito calcinadas.

As bandas com número de onda entre 3.650 e 3.200 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramento da ligação O-H, sofrem alterações com o aumento da temperatura. A banda corresponde à hidroxila livre, em aproximadamente 3.618 cm^{-1} , não é mais observada nas amostras calcinadas acima de 600°C , corroborando com as informações de DRX, as quais asseguram que, entre as temperaturas de 300 a 600°C , ocorre a desidratação da analcima [$(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$] e a formação da leucita

(KAlSi_2O_6) (SERYOTKIN e BAKAKIN, 2008). As amostras calcinadas desde a temperatura de 900°C revelam o predomínio da banda entre 3.550 e 3.200 , correspondente ao estiramento da ligação O-H intermolecularar.

As micrografias das amostras calcinadas da rocha fonolito, Figura 3, permitiram identificar alterações na morfologia das partículas, por meio do detector de elétrons retroespalhados (BSED).

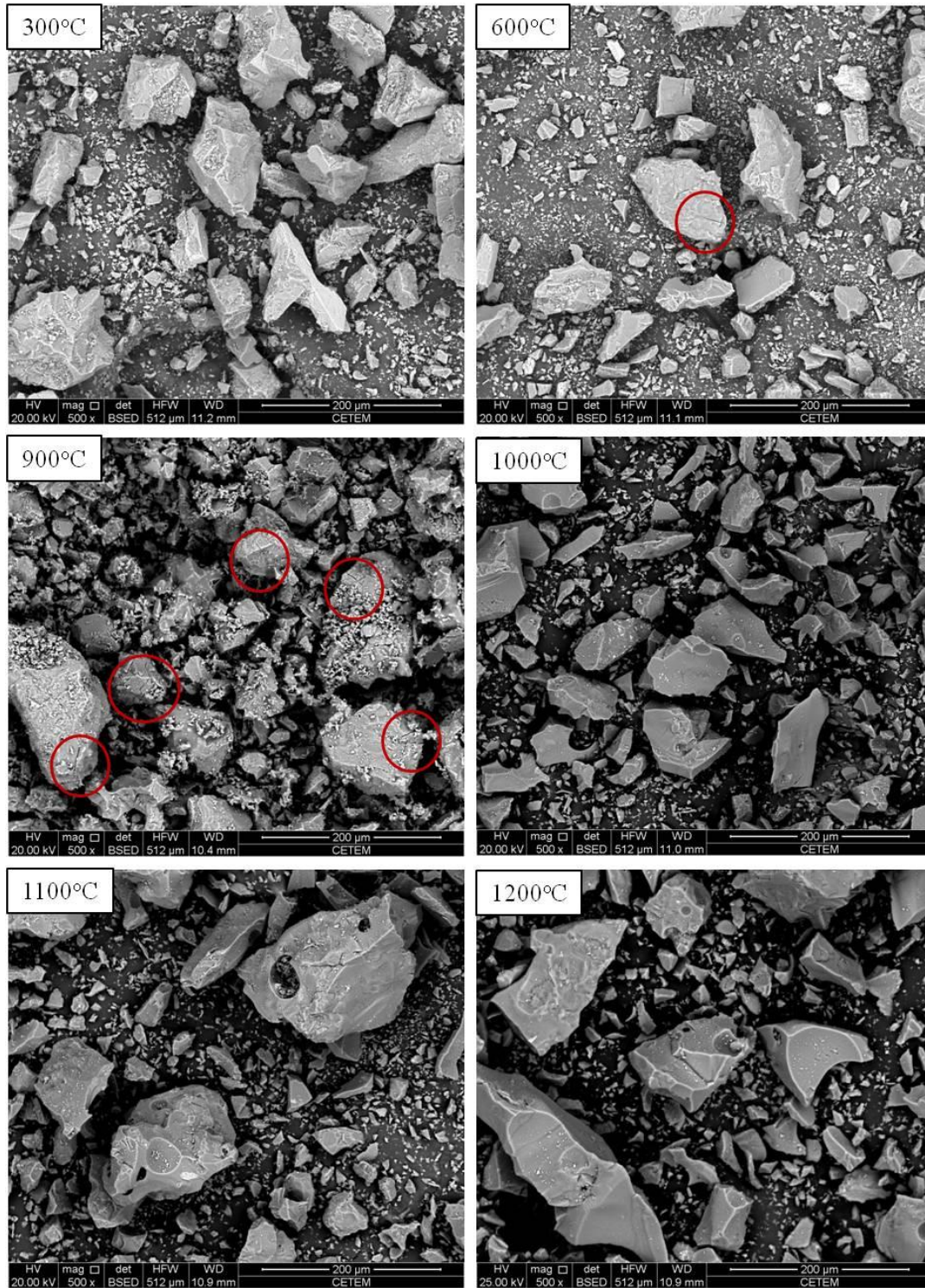


Figura 3. Imagens com detector elétron retroespalhado (BSED) das amostras de fonolito calcinadas.

A avaliação das micrografias revela que na amostra calcinada a 300°C não existe alterações na morfologia das partículas, já que ocorre somente à desidratação da amostra, conforme observado nos resultados de IV. Nas amostras calcinadas a 600 e 900°C foram verificadas partículas com fissuras devido à modificação na estrutura dos minerais. Em 600°C, a amostra anidra sofre uma drástica expansão, com aumento de volume, devido à transformação da analcima em leucita. A análise das micrografias das amostras calcinadas em 1.000, 1.100 e 1.200°C revelam a obtenção de materiais com morfologia vítrea.

As micrografias das amostras calcinadas da rocha fonolito, Figura 3, permitiram identificar a morfologia e a composição elementar das partículas, por meio do detector de elétrons retroespalhados (BSED).

4. CONCLUSÕES

Pela análise dessas investigações foi possível identificar, nas amostras da rocha fonolito calcinadas, a ocorrência de quatro eventos principais, referentes a alterações na composição mineralógica da rocha. Na avaliação dos resultados de DRX, em 600°C foi observada a transformação da fase analcima em leucita, em 900°C, o desaparecimento da fase cristalina do microclínio e nas amostras calcinadas a partir de 1.000°C, foi verificado o abaulamento da linha base indicando a formação de material amorfo. Na temperatura de 1.200°C, a rocha fonolito calcinada perde totalmente a sua estrutura cristalina, evidenciando a formação material vítreo. Os resultados obtidos por MEV e IV corroboram com os dados de DRX, confirmando a ocorrência de mudanças na estrutura das amostras de fonolito calcinadas, que devem alterar a disponibilidade do potássio como nutriente para as plantas, de acordo com os dados da literatura. Estudos preliminares da disponibilidade de potássio revelaram que nas amostras de fonolito calcinadas a 600 e 1200°C o teor de K⁺ liberado foi de aproximadamente 2%, o que incentiva o estudo da rocha como fertilizante de liberação lenta deste nutriente.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e a Mineração Curimbaba.

6. REFERÊNCIAS

ANDRADE, P.M.; NETO, H.S.N.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Efeito da Adição de Fonolito na Sinterização de Argila Caulínica. *Cerâmica*, v. 51, p. 361-370, 2005.

BARLOW, S.G.; MANNING, D.A.C. Influence of Time and Temperature on Reactions and Transformations of Muscovite Mica. *British Ceramic Transactions*, v. 98, n. 3, p. 122-126, 1999.

GOMES, F.; EWING, R. Vendas de Fertilizantes no Brasil aumentam 3,5% até Julho - ANDA. REUTERS BRASIL, 17/08/2012. Disponível em: <<http://br.reuters.com>>. Acessado em: 24/02/2013.

HANLIE, B.; LIYUN, T.; QIUJUAN, B.; YONG, Z. Effect of Calcined Temperature on the Solubility of Trace Elements from Manifanshi. *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.*, v. 21, n. 2, p. 146-149, 2006.

IFA - International Fertilizer Industry Association. Statistics: IFADATA. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org>>. Acesso em: 25/02/2013.

MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agron. Sustain. Dev.*, v. 30, p. 281-294, 2010.

MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; RESENDE, A.V.; MATOS, M.S.F. Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2. edição. LUZ, A.B.; LINS, F.F. (editores). CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, p. 205-221, 2008.

NASCIMENTO, M; LOUREIRO, F.E.L. Fertilizantes e Sustentabilidade: O Potássio na Agricultura Brasileira, Fontes e Rotas Alternativas. CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, 66 p., 2004.

PEREIRA JÚNIOR, R.F. Feldspato. In: Sumário Mineral. Lima, T.M.; Neves, C.A.R. (coordenadores). DNPM, Brasília, p. 45-46, 2012.

SERYOTKIN, Yu.V.; BAKAKIN, V.V. The Thermal Behavior of Secondary Analcime as Leucite Derivate and its Structural Interpretation. *Russian Geology and Geophysics*, v. 49, p. 153-158, 2008.

SILVA, A.A.S. Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso Como Fertilizante Alternativo de Potássio. Dissertação Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 88 p., 2009.

SOUZA, E. C. A.; YASUDA, M. Uso Agronômico do Termofosfato no Brasil. In: Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade. LOUREIRO, L.F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (editores). CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, p. 547-571, 2009.

TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E. Technological Characterization of Phonolite Rock to be Applied as Source of Nutrients to the Brazilian Agriculture. In: MONTEIRO, S.N.; VERHULST, D.E.; ANYALEBECHI, P.N.; POMYKALA, J.A. (editors), Proc. EPD Congress 2011. John Wiley & Sons, Inc., USA, v. 1, p. 81-86, 2011.

TEIXEIRA, A.M.S.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; Estudo da disponibilidade de potássio na rocha fonolito. In: FALCO, A.P.S.; PINHO, M.S.; LIMA, R.C.; PAULA, P.S.T. A.; LEMOS, M.F. (organizadores) Anais do VII Encontro Técnico de Materiais e Química, Instituto de Pesquisas da Marinha, Rio de Janeiro, versão eletrônica, 2012.

van STRAATEN, P. Agrogeology: The use of rocks for crops. Guelph, Canada, p. 165-200, 2007.