

# TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS EM MISTURA DE ROCHA POTÁSSICA E CALCÁRIO SUBMETIDA A PROCESSO TÉRMICO VISANDO A LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO CONTIDO

Rodolfo Rezende Silva <sup>1</sup>

Isabel de Sousa Batista Carvalho <sup>2</sup>

Sônia Denise Ferreira Rocha <sup>2</sup>

## Resumo

Fertilizantes potássicos apresentam um déficit de produção requerendo a importação de 94% do consumo interno. Após tratamento térmico, silicatos potássicos de alto teor de  $K_2O$ , associados ao calcário, podem viabilizar a mudança deste cenário. Neste trabalho, foram avaliadas as transformações químicas e mineralógicas da mistura rocha potássica-calcário, conduzidas para disponibilizar o potássio como nutriente para as plantas, tornando-o solúvel nas condições do solo. Uma mistura rocha potássica-calcário calcítico, com granulometria abaixo de  $74\mu m$  e proporção de  $K_2O/CaO = 1:4$ , assim como os produtos do tratamento térmico, foram caracterizados por FRX, DRX, FTIR, MEV/EDS, TGA e DSC. A perda de massa do processo foi de 21,35% com entalpia líquida relativa na faixa de 720 a 910J/g. Os minerais potássicos contidos na rocha (muscovita, biotita e microclina) se convertem em feldspatóides (leucita e kaliófilita), com formação de estruturas mais abertas de silicatos, responsáveis por aumentar a disponibilização do potássio, em ácido cítrico 2%, de 2,8% para 28,6%. Portanto, o tratamento térmico se mostra como uma rota tecnicamente possível para o desenvolvimento de fertilizantes potássicos a partir de silicatos.

**Palavras-chave:** Potássio; Silicatos; Feldspatoides; Fertilizantes; Processo térmico.

## CHEMICAL AND MINERALOGICAL TRANSFORMATIONS IN POTASSIUM ROCK MIXTURE AND CALCARY SUBMITTED TO THE THERMAL PROCESS FOR THE RELEASE OF POTASSIUM CONTAINED

## Abstract

Potassic fertilizers present a deficit in the production requiring an importation of 94% of the internal consumption. After a thermal treatment, K-bearing silicates with high content of  $K_2O$  associated to limestone can make feasible a change in this scenario. In this work, chemical and mineralogical transformations in a mixture potassic rock-limestone are evaluated in order to release potassium, making it more soluble in soil conditions and available for the crops. A mixture of potassic rock and calcitic limestone below  $74\mu m$  and with a proportion of  $K_2O/CaO = 1:4$ , as well as the thermal treated products, were characterized by XRF, XRD, FTIR, SEM/EDS, TGA and DSC. The weight loss of the mixture in the reaction was measured as 21.35% and the relative net enthalpy of the process in the range of 720 to 910J/g. The rock minerals bearing potassium such as muscovite, biotite and microcline were converted to the feldspathoids leucite and kaliophilite, minerals which bear potassium in a less packed crystalline structure, what increases its availability in citric acid solution 2% m/m, from 2.8% to 28.6%. Therefore, the reaction shows as a possible route to be technically feasible to the development of potassic fertilizers from silicates.

**Keywords:** Potassium; Silicates; Feldspathoids; Fertilizers; Thermal process.

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Processamento e Análise de Minerais e Materiais, Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: [sdrocha@demin.ufmg.br](mailto:sdrocha@demin.ufmg.br)



## I INTRODUÇÃO

O agronegócio representa para o Brasil um dos principais setores da economia, com 23% de participação no PIB, o que torna o país um dos grandes produtores mundiais de *commodities* agrícolas [1]. Neste contexto, o consumo de fertilizantes no Brasil vem crescendo significativamente ao longo dos últimos anos [2]. Os fertilizantes podem ser classificados em três grupos principais, também chamados macronutrientes: N (Nitrogênio),  $P_2O_5$  (Fosfato) e  $K_2O$  (Potássio), sendo que o caso mais grave da dependência de importação é com relação ao potássio, onde o Brasil necessita importar aproximadamente 94% da quantidade que consome [3].

O potássio, um dos dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, ocorrendo na natureza como minerais típicos [4] principalmente, silvita (KCl), carnalita ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), kainita ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ), langbeinita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ), leonita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ) e polihalita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Embora a carnalita, a cainita e a langbeinita sejam também exploradas comercialmente como fonte de potássio, em virtude do alto teor de potássio, a silvita é o mais importante mineral de potássio, ocorrendo principalmente associado com a halita (NaCl) recebendo a denominação de silvinita [5]. A fonte de potássio mais utilizada na agricultura é o cloreto de potássio, responsável por 90% do potássio aplicado como fertilizante [6], uma vez que o mesmo contém alta porcentagem de  $K_2O$  solúvel em água, elevada concentração de  $K_2O$  (58 a 62% de  $K_2O$ ) e menor custo de produção por unidade de potássio [7].

No entanto, o potássio também está presente em numerosos outros minerais, como os silicatos, com teores acima de 10% e em uma centena de outros com teores menores entre 2% e 10%. Embora alguns silicatos sejam ricos em potássio, como o feldspato potássico e a muscovita, que possuem entre 10 e 20% de  $K_2O$  equivalente e são abundantes na crosta, pois ocorrem naturalmente, os mesmos não constituem importantes fontes de potássio, uma vez que não são solúveis em água e suas estruturas não são rompidas com facilidade por meios artificiais [4]. Estes silicatos, minerais formados por grupos tetraédricos de  $SiO_4$  ligados por cátions, possuem estruturas cristalinas muito estáveis e o processo de dissolução só é possível a partir de um ataque químico ou um tratamento térmico [6]. Estas rochas também podem ser usadas para aplicação direta como fertilizantes de liberação lenta [8].

No Brasil, pesquisas sobre o uso de fontes alternativas de K têm sido realizadas desde o início dos anos 70, onde carnalita, biotita, leucita, nefelina sienita, mica xisto, feldspato potássico, clorita xisto, muscovita e verdete de Cedro do Abaeté foram alguns dos minerais e rochas avaliados [6]. O verdete de Cedro do Abaeté-MG, rocha areno-pelítica e pelítica de cor verde e composta por minerais de argila, quartzo, K-feldspato, albita, mica, glauconita, clorita e opacos [9], foi alvo de diversas pesquisas visando à disponibilização do potássio contido em sua estrutura

silicatada. A calcinação da rocha em presença de calcário magnesiano a uma temperatura de  $1.100^\circ C$  produziu matéria seca em quantidades equivalentes ao cloreto de potássio no primeiro cultivo para a cultura do milho. Além disso, apresentou maior efeito residual de K no solo [10]. O verdete também foi utilizado em pesquisas para produção de termofosfato potássico fundido, cujo processo baseou-se na mistura de rocha fosfática de Araxá, verdete de Cedro do Abaeté, dolomito e serpentinito, alcançando solubilizações de fósforo e potássio acima de 90% [11]. Silva et al. [12] desenvolveram um estudo com amostras de verdete de Cedro do Abaeté a 7% de  $K_2O$  (sem e com adição de CaO), que foram levadas ao forno a uma temperatura de  $1.200^\circ C$  por 2 horas. O verdete submetido ao tratamento térmico a  $1.200^\circ C$ , sem adição de CaO, apresentou uma dissolução ainda mais baixa do que a do produto *in natura*, mostrando que a fase amorfa formada a esta temperatura retém ainda mais os íons potássio em sua estrutura. Moretti [13] que também estudou o processo de calcinação do verdete de Cedro do Abaeté sem adição de nenhum reagente (até  $1.000^\circ C$ ), concluiu que a faixa de temperatura de  $600^\circ C$  a  $800^\circ C$  proporcionou a maior liberação de potássio. Para temperaturas acima de  $800^\circ C$  a extração de potássio do minério foi reduzida. No entanto, conforme demonstrado por Silva et al. [12] a adição de CaO foi benéfica ao processo, aumentando a extração do potássio de 0,4% na amostra de rocha moída *in natura* para 7,67% na mistura com 20% de CaO. Isto pode ser explicado pela presença do cálcio no processo, que ajuda a quebrar as ligações Si-O-Si na estrutura vítrea, aumentando a disponibilidade dos íons potássio.

A avaliação da disponibilidade do potássio proveniente de fontes minerais não convencionais, de baixa solubilidade em água, tais como os silicatos, é feita através de extratores a base de ácidos orgânicos presentes na região da rizosfera do solo, como o ácido cítrico [13]. Segundo estudo de Pereira e Korndorfer [14], o ácido cítrico e o tartárico foram os extratores que apresentaram as melhores correlações na disponibilização do potássio, medido pelo total de potássio extraído (absorvido pelas plantas) em função da quantidade, em % de potássio solúvel em relação ao potássio total na fonte do nutriente. O extrator a base de ácido cítrico já consta inclusive no Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos sendo utilizado em análises de determinação de fósforo e potássio solúvel para fertilizantes de baixa solubilidade em água [15].

O objetivo do presente trabalho é avaliar a eficácia de tratamento térmico de rocha potássica em mistura com calcário, visando-se o aumento da disponibilidade de potássio presente nos minerais micas e K-feldspato contidos na rocha bem como identificar as transformações mineralógicas e químicas que ocorrem nos silicatos potássicos durante o processo.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Caracterização

Um lote representativo de 20kg de rocha potássica foi amostrado, seco a 105°C em estufa, quarteado por quarteador tipo Jones, moído a uma granulometria menor do que 74µm em um moinho pulverizador e, por fim, misturado com calcário calcítico de mesma granulometria. As amostras desta mistura moída foram então submetidas análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X e perda ao fogo (PPC) a 1000°C. A identificação das espécies minerais presentes no silicato potássico e no calcário calcítico foi realizada por difratometria de raios-X. Análise em microscopia eletrônica de varredura associada a espectrômetro de raios-X dispersivo em energia foi utilizada para avaliação da morfologia das partículas. A identificação de grupos químicos foi conduzida por espectrometria de infravermelho. Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (TGA-DSC) foram realizadas nas condições de temperatura variando de temperatura ambiente (25°C) até a fusão do material com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Baseado no resultado da análise térmica, as regiões de modificações na estrutura química e mineralógica dos materiais foram determinadas, bem como as temperaturas dos ensaios de tratamento térmico em forno mufla, visando à obtenção do material calcinado (produto) para caracterizações. O conteúdo de potássio disponível foi realizado em solução extratora de ácido cítrico a 2%*m/m* para a mistura, segundo metodologia adaptada do Ministério da Agricultura do Brasil [15].

As amostras de material calcinado foram também submetidas à caracterização química e mineralógica por DRX, IV e MEV/EDS, após adequação de tamanho inferior a 150µm.

### 2.2 Ensaios Térmicos e Determinação do Potássio Solúvel

Os ensaios térmicos foram realizados com objetivo de identificar as transformações mineralógicas ocorridas nos minerais de origem da rocha potássica durante o processo térmico e os minerais formados que podem conferir maior solubilização do potássio. Uma mistura de rocha potássica e calcário calcítico, visando uma proporção K<sub>2</sub>O/CaO igual a 1:4, foi preparada e tratada em mufla (marca Jung, modelo 7014), em temperaturas determinadas pelos resultados obtidos pelo TGA/DSC. Os ensaios de calcinação foram realizados com tempo de reação no patamar de

temperatura pré-determinado de 30 minutos, tendo como referência estudos similares realizados por [10].

O método para avaliação do conteúdo de potássio disponível utilizado neste trabalho foi adaptado da metodologia do MAPA, item 7.2 do Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos [15]. Este método utiliza como extrator, uma solução de ácido cítrico a 2%*m/m*, em uma proporção de 1:100 de sólido para solução extratora, estando a solução extratora à temperatura ambiente. A determinação do K<sub>2</sub>O solúvel da amostra foi realizada em fotômetro de chama (marca Micronal, modelo B-462).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Caracterização Química e Mineralógica da Mistura

A Tabela 1 apresenta a composição química da amostra de rocha potássica e calcário, utilizada nos ensaios térmicos. O teor de K<sub>2</sub>O total da amostra é de 7,16%, conteúdo máximo de potássio que pode ser solubilizado, caso o processo térmico resulte em uma liberação de 100%. Destaca-se também um alto teor de SiO<sub>2</sub>, oriundo dos minerais silicáticos e de CaO, proveniente do calcário calcítico. As fases identificadas na mistura pela DRX estão na Figura 1. Os picos em maior número e em maior intensidade foram os da calcita, confirmando o resultado da composição química, que indicou aproximadamente 30% de CaO. Foram identificados os minerais muscovita, biotita, microclina, quartzo e anatásio.

A análise no MEV/EDS da mistura a uma granulometria 100% abaixo de 74µm (Figura 2) mostra uma grande diversidade de tamanhos. A maioria das partículas de maior tamanho é de calcita (partícula 2), evidenciando que o calcário é menos friável que a rocha potássica (partícula 1)

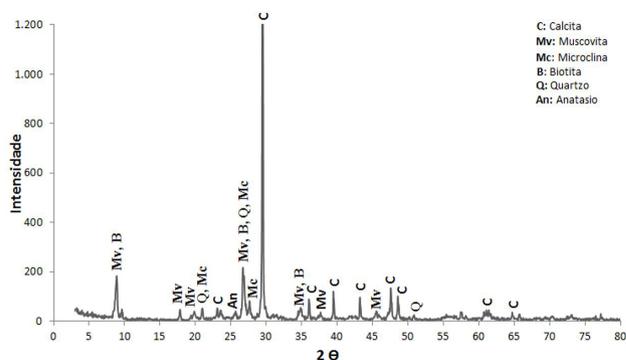
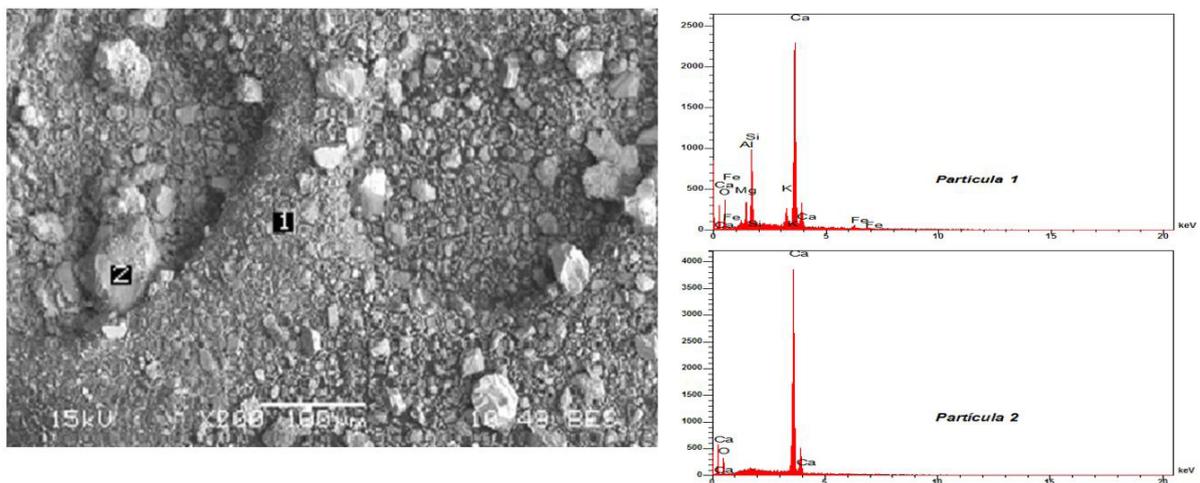


Figura 1. Difratograma da mistura entre silicato potássico e calcário.

Tabela 1. Composição química da mistura de silicato potássico e calcário utilizada nos ensaios térmicos

Óxido	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
%	40,72	11,53	29,76	4,97	7,16	5,14	0,12	0,11	0,09	0,61



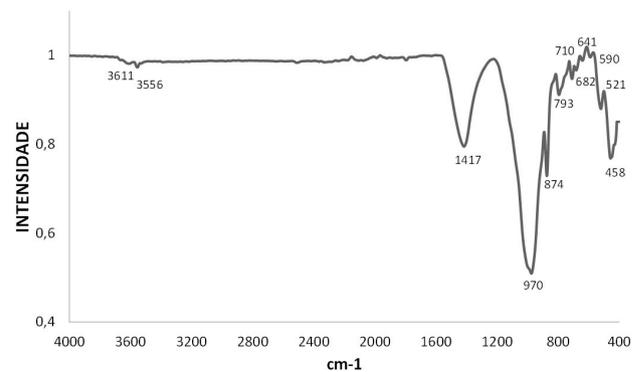
**Figura 2.** Imagens de elétrons retroespalhados para a amostra de mistura de silicato potássico e calcário com as respectivas análises químicas qualitativas das partículas destacadas.

no processo de moagem, ou seja, a rocha potássica gera partículas mais finas na sua distribuição granulométrica.

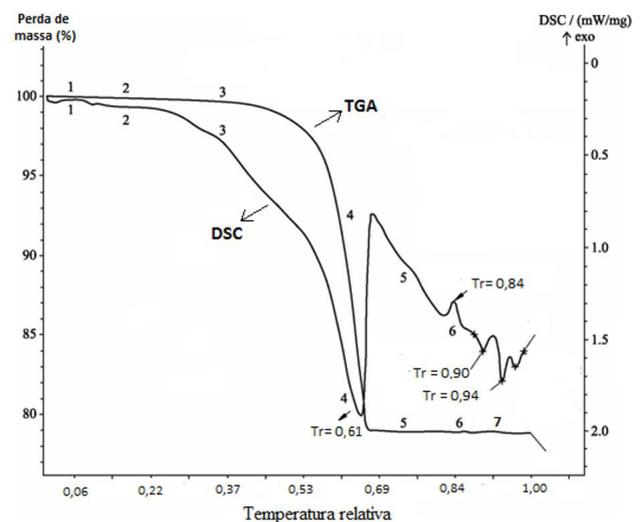
O espectro no infravermelho para a mistura (Figura 3) revelou a presença de bandas características de muscovita em  $3622$  e  $3558\text{cm}^{-1}$  [16]. Algumas bandas relativas aos modos de deformação referentes às ligações Si-O-Fe e Si-O em  $521\text{cm}^{-1}$  e  $458\text{cm}^{-1}$  também foram observadas [17] e estão associadas à biotita [18]. As bandas identificadas em  $793$ ,  $680$  e  $522\text{cm}^{-1}$  sugerem a presença de quartzo, enquanto as de valores  $642$ ,  $592$  e  $433\text{cm}^{-1}$  são típicos do feldspato potássico microclina [18]. A muscovita também possui bandas em  $680$  e  $433\text{cm}^{-1}$ . A longa banda que se estende na faixa de  $900$ - $1200\text{cm}^{-1}$  também compreende picos característicos de quartzo e microclina, que podem estar superpostos com a banda de  $970\text{cm}^{-1}$  da muscovita. Quanto a presença da calcita do calcário calcítico, confirmou-se a presença das bandas características de carbonato em  $1400\text{cm}^{-1}$ ,  $872\text{cm}^{-1}$  e  $713\text{cm}^{-1}$  [19]. Os achados da análise de infravermelho corroboraram os resultados da difração de raios-X, tendo em vista que as bandas detectadas na análise por infravermelho são correspondentes aos minerais presentes na mistura.

A partir da análise térmica (TGA e DSC) foi possível verificar que ocorrem transformações entre os minerais presentes na rocha potássica com os minerais oriundos do calcário quando submetidos ao tratamento térmico. A Figura 4 apresenta a análise termogravimétrica e termodiferencial da mistura calcário-silicato potássico, contendo  $7,16\%$  de  $\text{K}_2\text{O}$ . Os picos de perda de massa são correlacionados com a razão da temperatura da transformação e a temperatura de fusão da mistura, denominada de Tr (Temperatura relativa).

Observa-se na Figura 4 o valor de  $\text{Tr} = 0$  é a temperatura ambiente da mistura de silicato potássico e calcário ( $25^\circ\text{C}$ ), enquanto que  $\text{Tr} = 1$  é a temperatura em que o material se torna vítreo ( $1.300^\circ\text{C}$ ). O eixo Y à esquerda mostra a perda de massa durante o tratamento, enquanto



**Figura 3.** Espectrograma de infravermelho da mistura entre os componentes.



**Figura 4.** Espectrogramas das análises de TGA/DSC da amostra de mistura moída de silicato potássico e calcário contendo  $7,16\%$   $\text{K}_2\text{O}$ .

que o eixo Y à direita mostra a energia liberada/consumida durante o processo térmico correspondente à reação. A mistura possui uma significativa perda de massa (20,75%), associada à presença do calcário em sua composição, o qual se decompõe em CaO e CO<sub>2</sub> durante o aquecimento. De Tr = 0,82 a Tr = 0,86, a mistura apresenta uma reação exotérmica que provavelmente está relacionada à formação de fases na reação do CaO (da decomposição do calcário) com os silicatos da rocha potássica. A reação exotérmica tem um pico de temperatura a Tr = 0,84. A presença de uma faixa de reações endotérmicas pode ser detectada a partir de Tr = 0,88. A entalpia líquida relativa da mistura de silicato potássico e calcário entre a temperatura ambiente (Tr = 0) e a temperatura em que o material se torna vítreo (Tr = 1,0) foi medida na faixa de 720 a 910 J/g.

### 3.2 Transformações Físicas, Químicas e Mineralógicas e Potássio Solúvel

Baseando-se na Tabela 2, determinou-se o conteúdo de K<sub>2</sub>O solúvel para os Tr igual a 0,61; 0,84; e 0,92, pontos indicativos de potenciais mudanças na estrutura cristalina da amostra (Tabela 2). O K<sub>2</sub>O solúvel à temperatura ambiente (Tr = 0,0), sem qualquer tratamento térmico, foi de 0,20%, evidenciando uma liberação baixíssima do potássio total presente na amostra (7,16%) com extração de 2,8% do potássio inicial. A extração do potássio aumentou com o aumento da temperatura, evidenciando que possíveis alterações na mineralogia da mistura promoveram uma maior disponibilidade do potássio.

Observa-se na Figura 5. A que ocorre uma completa mudança da mineralogia da mistura, iniciando em Tr=0,84 e se consolidando em Tr=0,92. Em Tr= 0,61, onde a

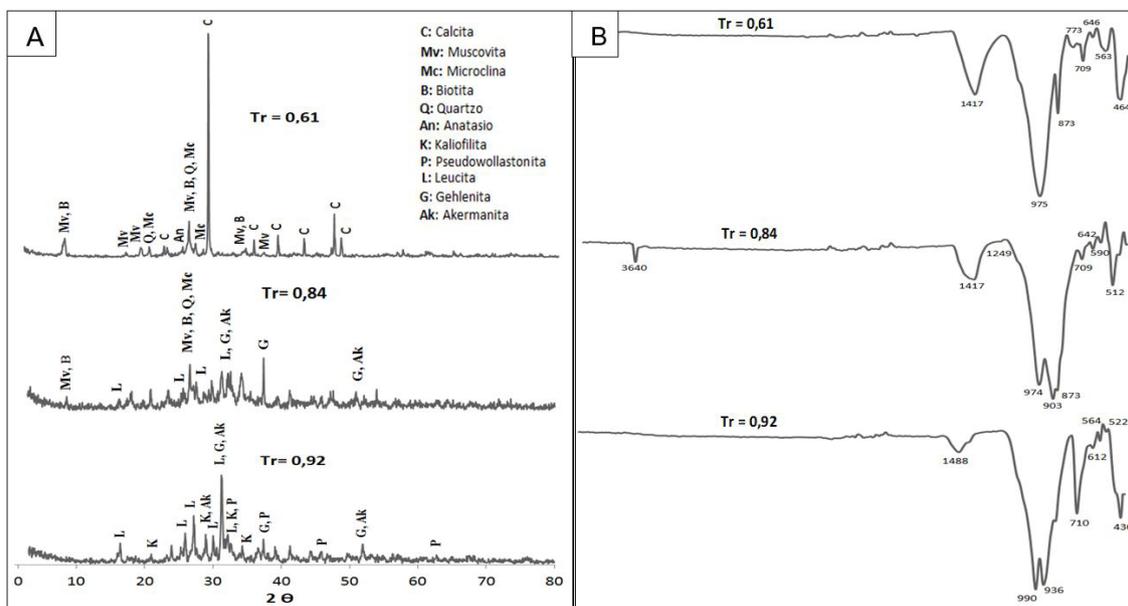
extração do potássio atinge apenas 9,1% (Tabela 2) não se observam mudanças significativas em relação à mistura à temperatura ambiente (Figura 1), a não ser a diminuição da intensidade dos picos de calcita, indicando o início da reação de decomposição do carbonato de cálcio.

Na etapa seguinte, em Tr=0,84 observa-se uma extração de 16,1% do K<sub>2</sub>O, associado ao desaparecimento dos picos da calcita. Dos minerais oriundos do silicato potássico, restam apenas picos de baixa intensidade da muscovita a 95% (d = 9,95 Å, próximo de 2θ de 10°) e da microclina e muscovita a 100% (d = 3,3 Å, entre 2θ de 25° e 30°) [20]. Um dos novos minerais que aparecem é a leucita, com picos característicos em 3,27Å (100%), 3,44Å (85%) e 5,39Å (80%) [20,21].

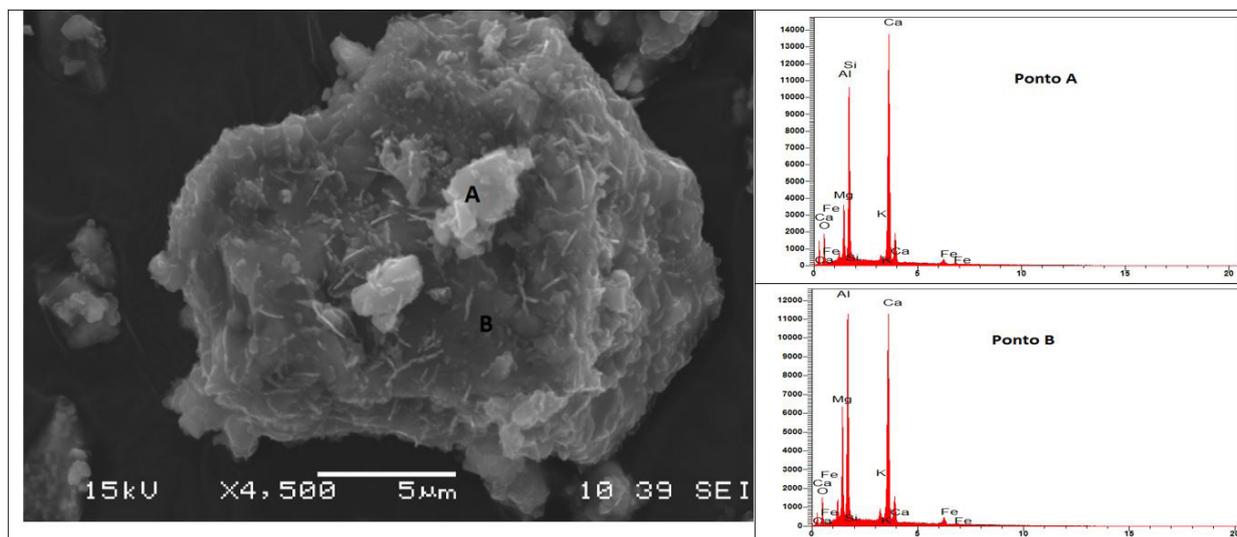
Em Tr = 0,92 na região de fusão parcial, obteve-se uma extração do K<sub>2</sub>O de 28,6%. A intensidade dos picos no difratograma é maior, demonstrando uma tendência de recristalização do material. Ocorre o surgimento de picos característicos do mineral kaliofilita (também chamada de kalsilita) em 3,09Å (100%) e 2,59Å (50%) [20], um mineral muito raro, pertencente aos tectossilicatos

**Tabela 2.** Médias das extrações do potássio e do potássio solúvel na amostra de mistura moída de silicato potássico e calcário em função do tratamento térmico, por um tempo de 30 minutos

Temperatura relativa	K <sub>2</sub> O solúvel (%)	% de extração do potássio contido
Tr = 0	0,2	2,8
Tr = 0,61	0,65	9,1
Tr = 0,84	1,15	16,1
Tr = 0,92	2,05	28,6



**Figura 5.** Difratograma (A) e Espectrograma Infravermelho (B) das amostras dos produtos da reação para Tr variando entre 0,61 a 0,92.



**Figura 6.** Imagem de elétrons secundários de partícula de material calcinado a  $Tr = 0,92$  no MEV, com aumento de 4500 x, com respectivas microanálises das regiões A (clara) e B (escura) da partícula.

do grupo feldspatóide [22] de estrutura cristalina mais aberta do que a leucita. Observam-se alguns picos do ciclossilicato pseudowollastonita,  $CaSiO_3$ , dimorfo artificial da wollastonita [20], utilizados como fonte de silício disponível para as plantas [23].

As espécies minerais portadoras de potássio no material calcinado se resumem basicamente a leucita e kaliofilita. A formação de fase líquida na região de fusão parcial favorece a formação de kaliofilita, o que auxilia no aumento da quantidade de  $K_2O$  solúvel. Como a kaliofilita possui um tetraedro de  $SiO_2$  a menos que a leucita, esta sílica liberada parece combinar com o cálcio disponível formando  $CaSiO_3$ .

Os feldspatóides são um grupo de minerais aluminossilicatos alcalinos que são similares na composição química aos feldspatos, porém apresentam um teor em sílica menor e são mais ricos em metais alcalinos. Eles se formam a partir de magmas ricos em álcalis (Na e K) e pobres em  $SiO_2$ . A sua estrutura é constituída por uma rede de  $(SiAl)O_4$  tetraédrico com átomos de alumínio e de silício nos seus centros. No entanto, quando comparados aos feldspatos, possuem uma estrutura cristalina com arquitetura mais aberta [21]. Os feldspatóides ocorrem principalmente com feldspato, mas não coexistem com quartzo livre ( $SiO_2$ ) porque reagem com a sílica originando feldspato. Devido à estrutura mineralógica mais aberta da kaliofilita, o potássio fica mais susceptível ao ataque do ácido cítrico, o que explica a maior extração obtida.

O espectrograma do produto de reação para a temperatura relativa de 0,61 apresentado na Figura 5B é bastante parecido com o obtido para a mistura crua, Figura 3. Uma das principais mudanças se refere ao desaparecimento das bandas referentes à hidroxila da mascovita, o que também se identifica pela análise térmica TGA/DSC (regiões 2 e 3 da Figura 4). Pode-se verificar

também uma redução na intensidade das bandas de calcita, indicando o princípio da reação de decomposição da mesma.

Avaliando-se o espectro de  $Tr 0,84$ , surge um novo pico na região de  $900-930cm^{-1}$ , o qual pode ser atribuído ao surgimento da gehlenita, akermanita e alumoakermanita, que possuem bandas características em  $930, 700$  e  $640cm^{-1}$  [23]. As bandas identificadas entre  $400$  e  $900cm^{-1}$  são compatíveis com as bandas do mineral leucita, que estão caracterizadas em  $436, 525, 612, 642, 722$  e  $930cm^{-1}$  [18,23] e podem estar representadas em algumas bandas destes espectros. Diferentemente do que foi avaliado pela difração de raios-X, as bandas da calcita ( $1417$  e  $873cm^{-1}$ ) ainda persistem nestas temperaturas, o que indica que a reação de decomposição da calcita pode ocorrer em temperaturas um pouco mais altas.

Por fim, o espectrograma do material obtido na temperatura de 0,92 mostra a consolidação da reação entre silicato potássico e calcário, proporcionada pelo tratamento térmico. As bandas típicas da calcita, que ainda existiam nas temperaturas mais baixas, neste ponto desaparecem. As bandas restantes podem ser atribuídas aos mesmos minerais identificados pela DRX: kaliofilita, pseudowollastonita e ao grupo melilita (gehlenita, akermanita e alumoakermanita).

A kaliofilita, formada na fase final do processo, onde ocorre formação de fase líquida devido a fusão parcial, foi identificada em processo sintético através de três bandas principais, nos números de onda de  $460, 684$  e  $990cm^{-1}$  [24], esta última representando o estiramento das ligações Si-O. Todas estas três bandas estão representadas no espectrograma da temperatura mais alta do tratamento, que explica a melhor extração de potássio obtida. As bandas de pseudowollastonita estão caracterizadas em  $990, 930, 560$  e  $520cm^{-1}$  [23].

A amostra tratada com  $Tr = 0,92$  apresentou a formação de pequenos cristais, evidenciando que após o tratamento térmico e rápido resfriamento, há uma

tendência de recristalização através dos novos minerais formados (Figura 6). De acordo com a análise térmica e pelo observado no tratamento térmico em mufla, ocorre fusão parcial nesta temperatura, o que pode auxiliar neste processo, quando comparado a uma maior amorfização do material em Tr 0,84. Através da análise química qualitativa por EDS nas regiões A e B da partícula, evidencia-se que os novos minerais formados pelo processo de tratamento térmico entre o silicato potássico e o calcário, definidos pela difração de raios-X e infravermelho, não se encontram bem definidos na partícula, tendo em vista que ambas as regiões apresentam resultados quimicamente muito parecidos, com os principais elementos presentes no silicato potássico e calcário, agora juntos numa nova substância.

#### 4 CONCLUSÕES

O processo térmico avaliado possibilitou o aumento da liberação do potássio contido no silicato potássico para uma forma disponível para as plantas, de 2,8% até 28,6%, medido pela extração em ácido cítrico 2%*m/m*. Os minerais oriundos do silicato potássico e presentes na mistura, caracterizados como muscovita ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ ), biotita ( $K(Mg,Fe^{++})_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$ ), microclina ( $KAlSi_3O_8$ ) e quartzo ( $SiO_2$ ), são convertidos através do tratamento térmico com calcário para os minerais kaliofilita ( $KAlSiO_4$ ), leucita ( $KAlSi_2O_6$ ), pseudowollastonita ( $CaSiO_3$ ), gehlenita ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ), akermanita ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ) e alumoakermanita

$Ca_2(Al,Mg,Fe^{++})(Si_2O_7)$ . As fases identificadas nos produtos são raramente encontradas na natureza.

O início de reação é promovido pela formação do CaO livre (proveniente da decomposição do calcário), que se apresenta como o agente que ataca as estruturas dos silicatos de origem, rompendo as fortes ligações químicas para dar surgimento a novos tipos de silicatos, de menor complexidade. Através da análise termogravimétrica e a calorimetria diferencial de varredura constatou-se uma perda de massa de 21,35% e uma entalpia líquida relativa de 720 a 910J/g para a reação. Sendo assim, trata-se de um processo de reação global endotérmico, principalmente pela alta necessidade de energia para a decomposição do calcário.

O aumento da extração de potássio no tratamento se deve ao fato que os feldspatóides formados, leucita e kaliofilita, possuem estruturas cristalinas mais abertas, ou seja, mais acessíveis ao ataque ácido, quando comparadas com muscovita, biotita e K-feldspato (minerais portadores de potássio identificados no silicato), tendo em vista que são minerais insaturados em  $SiO_2$ . Como a kaliofilita possui um tetraedro de  $SiO_2$  a menos que a leucita, a maior extração foi obtida na temperatura mais alta, onde houve o aparecimento da kaliofilita, além da leucita.

Desta forma, pode-se concluir que o tratamento térmico aplicado a silicato potássico em mistura com calcário aumenta a disponibilização do potássio como nutriente para as plantas, tornando-o mais solúvel nas condições do solo. O processo se mostra como uma rota possível de ser viável tecnicamente para o desenvolvimento de fertilizantes potássicos a partir de silicatos.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Globo Rural. PIB do agronegócio ganha espaço na economia brasileira em 2015, diz CNA. 2015 [acesso em 30 jun. 2017]. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2015/12/pib-do-agronegocio-ganha-espaco-na-economia-brasileira-em-2015-diz-cna.html>
- 2 Associação Nacional para Difusão do Adubo [página da internet]. São Paulo: ANDA [acesso em 30 jun. 2017]. Disponível em: [www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00](http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00)
- 3 Oliveira LAM. Potássio. In: Lima TH, Neves CAR. Sumário mineral 2015. Brasília: DNPM; 2016. p. 94-95.
- 4 Nascimento M, Loureiro FEL. Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT; 2004 (Série Estudos e Documentos).
- 5 Monte MBM, Andrade MC, Baltar CAM, Moura RL. Cloreto de Potássio – Mina de Taquari Vassouras – CVRD. Rio de Janeiro: CETEM; 2002. (CT2002-158-00 Comunicação Técnica elaborada para o Livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil).
- 6 Martins ES, Oliveira CV, Resende AV, Matos MSF. Agrominerais – rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: Luz AB, Lins F. Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM; 2008. Cap. 9, p. 205-223.
- 7 Yamada T, Roberts TL. Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato; 2005.
- 8 Silva DRG. Caracterização e avaliação agrônômica de rochas silicáticas com potencial de uso como fontes alternativas de nutrientes e corretivos da acidez do solo [tese]. Brasília: Universidade de Brasília; 2012.
- 9 Lima ONB, Uhlein A, Britto W. Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra da Saudade e geologia do depósito fosfático de Cedro do Abaeté, Minas Gerais. Revista Brasileira de Geociências. 2007;37(4):204-215.

- 10 Eichler V. Disponibilidade do potássio do Verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (*Zeamays L.*) em solos de textura média e argilosa [dissertação]. Lavras: Universidade Federal de Lavras; 1983.
- 11 Pereira SCC. Caracterização tecnológica do verdete de Cedro do Abaeté (MG) na produção de termofosfato potássico fundido [dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo; 1987.
- 12 Silva AAS, Medeiros ME, Sampaio JA, Garido FMS. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Matéria* (Rio de Janeiro). 2012;17(3):1061-1073.
- 13 Moretti, B. S.. Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio [dissertação]. Lavras: Universidade Federal de Lavras. Lavras; 2012.
- 14 Pereira HS, Korndorfer GH. Metodologias para análise fertilizantes potássicos de baixa solubilidade em água. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias – ICIAG; 2012. Relatório final.
- 15 Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília: MAPA; 2014.
- 16 Ospitali F, Bersani D, Leonardo DIG, Lottici PP. “Green Earths”: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments. *Journal of Raman Spectroscopy* : JRS. 2008;39:1066-1073.
- 17 Silva AAS, Medeiros ME, Sampaio JÁ, Garido FMS. Efeito da temperatura na síntese de fertilizantes do tipo termopotássio. In: Anais do 25º Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 8º Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology; 2013 Out 20-24; Goiânia, Brasil. Goiânia: SECTEC; 2013.
- 18 Farmer VC. The infrared spectra of minerals. Aberdeen: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland; 1974.
- 19 Andersson MP, Hem CP, Schultz LN, Nielsen JW, Pedersen CS, Sand KK, et al. Infrared spectroscopy and density functional theory investigation of calcite, chalk, and coccoliths - do we observe the mineral surface? *Journal of Physical Chemistry*. 2014;118:10720-10729.
- 20 Mineralogy Database [página da internet]. [atualizada em 9 maio 2012; acesso em 5 jul. 2017]. Disponível em: <http://www.webmineral.com/>
- 21 Klein C. Mineral science. 22nd ed. USA: John Wiley & Sons; 2002.
- 22 Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC. Handbook of Mineralogy. Chantilly: Mineralogical Society of America; 2001 [acesso em 4 jul. 2017]. Disponível em: <http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all>
- 23 Rruff Database. [página da internet]. Tucson; 2015 [acesso em 5 jul. 2017]. Disponível em: <http://rruff.info/>
- 24 Becerro AI, Escudero A, Mantovani M. The hydrothermal conversion of kaolinite to kalsilite: Influence of time, temperature and pH. *The American Mineralogist*. 2009;94:1672-1678.

Recebido em: 18 Jul. 2017

Aceito em: 16 Jan. 2018