



BRUNO DA SILVA MORETTI

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA,
QUÍMICA E SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO
DE GLAUCONITA MODIFICADA**

LAVRAS – MG

2015

BRUNO DA SILVA MORETTI

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E
SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO DE GLAUCONITA MODIFICADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto

**LAVRAS - MG
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Moretti, Bruno da Silva.

Caracterização mineralógica, química e solubilização do
potássio de glauconita modificada / Bruno da Silva Moretti. –
Lavras : UFLA, 2015.

75 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador(a): Antonio Eduardo Furtini Neto.

Bibliografia.

1. Rocha potássica. 2. Solubilidade. 3. Calcinação. 4.
Tratamento Térmico. 5. Luz Síncrotron. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

BRUNO DA SILVA MORETTI

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E
SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO DE GLAUCONITA MODIFICADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2015.

| | |
|----------------------------------|-------------|
| Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto | UFLA |
| Dr. Nilton Curi | UFLA |
| Dr. Carlos Alberto Silva | UFLA |
| Dr. Francisco Dias Nogueira | EPAMIG |
| Dr. Sheila Isabel do Carmo Pinto | IFMG/BAMBUÍ |

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto
Orientador

**LAVRAS - MG
2015**

Aos meus pais, Divino e Maria, pelo amor em seu pleno significado.

A minha esposa, Raisal, pelo apoio, incentivo, compreensão e amor.

Ao meu irmão, pela amizade e companheirismo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Universidade Federal de Lavras (UFLA), pelo apoio financeiro e pela oportunidade proporcionada para realização do doutorado e do presente trabalho.

À Associação dos Mineradores de Pains, Arcos e Região – Central de Negócios (AMPAR) e todas as empresas associadas a ela, que gentilmente nos forneceu o material e patrocinou todas as etapas da pesquisa. Em especial, agradeço ao Nelson e ao Anderson, que sempre nos receberam e nos atenderam com muito carinho e respeito.

Ao professor e orientador Dr. Antônio Eduardo Furtini Neto, pela orientação acadêmica, que a fez com imenso profissionalismo, sabedoria e organização, pelo incentivo pessoal, confiança, paciência e amizade demonstrados desde 2006 quando iniciamos esta parceria.

Ao professor Nilton Curi, que nos ajudou no planejamento e desenvolvimento deste trabalho, sempre nos atendendo com muita simpatia e educação.

Ao pesquisador e colega Dr. Francisco Dias Nogueira, pela amizade de muitos anos, pela ajuda e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais membros da banca, professores Carlos Alberto Silva, Sheila Isabel do Carmo Pinto, Silvino Guimarães Moreira, Maria Ligia S. Silva, por terem aceitado de imediato a participação na avaliação deste trabalho e pelas contribuições realizadas.

Ao Professor Inda, que de forma muito prestativa, nos atendeu e nos auxiliou, diversas vezes, com as análises de difratometria de raio-X.

Aos colegas Juliana Volpi, Rodolfo e Cassiano, pela amizade e ajuda direta para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Kaio, Eduane, Julian e Rodrigo, pela amizade e por terem proporcionado a permanência e convivência mais agradáveis no dia a dia.

Aos professores Douglas e João José e ao pesquisador da Vale, Dr. Silvio, que contribuíram com valiosas dicas, em momentos de dificuldade, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, pela amizade e colaboração em análises e interpretações de resultados.

A todos que, de forma direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento do presente trabalho.

RESUMO

A demanda por potássio no Brasil é grande e está em constante aumentando, porém, somente cerca de 5% de todo o potássio consumido é produzido no país. Essa baixa produção nacional implica em alta taxa de importação de potássio, deixando o país vulnerável no caso de alguma dificuldade de importação deste produto e oscilações cambiais. A glauconita modificada é uma rocha que apresenta alto potencial para exploração do potássio, encontrado no estado de Minas Gerais, sua extração é relativamente barata e o volume prospectado da rocha é alto. A dificuldade para sua utilização como fonte direta de potássio encontra-se na sua baixa solubilidade. Assim, o objetivo neste trabalho foi realizar uma caracterização química e mineralógica da glauconita modificada e avaliar a eficiência de técnicas e tratamentos na solubilização do potássio contido na rocha. Para este estudo, utilizou-se técnicas de caracterização, como a difratometria de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, difratometria por Luz Síncrotron e análises químicas de alto e baixo poder de extração de potássio. Também foram realizados testes granulométricos e tratamentos térmicos com diferentes formas de calcinação. No geral, constatou-se que a glauconita modificada é um composto de minerais dos grupos das micas, k-feldspatos e quartzo e que a calcinação altera substancialmente a estrutura cristalina desses minerais, aumentando a disponibilidade do potássio. Apesar de a solubilidade natural da glauconita modificada ser muito baixa, a calcinação da rocha acrescida de fundentes com altos teores de cálcio e baixos teores de magnésio a 1200 °c proporcionou aumento na solubilidade de potássio da ordem de 100 vezes em relação ao observado na glauconita modificada natural.

Palavras-chave: Potássio. Rocha. Solubilização. Minerais.

ABSTRACT

Demand for potassium in Brazil is large and is constantly increasing, but only about 5% of all consumed potassium is produced in the country. This low domestic production implies high rate of potassium imports, leaving the country vulnerable in the event of any difficulty to import this product and currency fluctuations. The modified glauconite is a rock that has a high potential for potassium exploration, found in Minas Gerais state, its extraction is relatively cheap and the prospected rock volume is high. The difficulty for its use as a direct source of potassium is in its low solubility. Thus, the objective of this study was to perform a chemical and mineralogical characterization of the modified glauconite and evaluate the effectiveness of techniques and treatments in the potassium solubilization contained in the rock. For this study, it was used characterization techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffraction by Synchrotron Light and chemical analysis of high and low power of potassium extraction. Also granulometric testing and thermal treatments with different forms of calcination were carried out. Overall, it was found that the modified glauconite is a compound of minerals, of the mica groups K-feldspar and quartz and calcination substantially alter the crystal structure of these minerals, increasing the potassium availability. While the natural solubility of glauconite modified be very low, rock calcination added with high fluxes of calcium and low magnesium content at 1200 °C led to potassium solubility increase in order of 100 times compared to that observed in the glauconite natural modified.

Keywords: Potassium. Rock. Solubilization. Minerals.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1 Difractometria de raios-X da glauconita modificada natural e calcinado em diferentes temperaturas..... 36
- Figura 2 Difractometria por luz síncrotron da glauconita modificada “*in natura*” e calcinado a 600°C e 1200°C..... 40
- Figura 3 Imagem da glauconita modificada natural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) evidenciando sua composição química. Imagem (A) MEV sem EDS; Imagens B; C; D; E; F; G e H evidenciam respectivamente a disposição de: Si; K; Si+K; Al; Fe; Mg e Ti..... 43
- Figura 4 Intensidade de energia refletida dos elementos em função da calcinação da glauconita modificada..... 45

CAPÍTULO 2

- Figura 1 Separação granulométrica da amostra de glauconita modificada utilizada no trabalho..... 61
- Figura 2 Teor de potássio solúvel em função da temperatura de calcinação da glauconita modificada. Extração em ácido cítrico a 2% (A); extração em água (B). Parâmetros da equação significativos a 5%..... 65
- Figura 3 Teor de potássio solúvel em ácido cítrico 2%, em função da adição ou ausência de fundente (CC ou CD) na glauconita modificada. Rótulos seguidos de mesma letra no grupo granulométrico, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade..... 67
- Figura 4 Teor de potássio solúvel em ácido cítrico 2% em função do tempo de calcinação da glauconita modificada e da mistura com corretivo. Nat = glauconita modificada natural. CD = Mistura de glauconita modificada com corretivo com alto teor de Mg. CC = Mistura de glauconita modificada com corretivo com baixo teor de Mg..... 68

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | Descrição dos tratamentos da glauconita modificada analisados por Luz Síncroton..... | 31 |
| Tabela 2 | Principais óxidos na composição química das amostras de glauconita modificada pelo método ACME..... | 34 |
| Tabela 3 | Composição química das amostras de glauconita modificada pelo método ACME..... | 35 |

CAPÍTULO 2

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | Análise dos corretivos utilizados nas misturas com a glauconita modificada..... | 59 |
| Tabela 2 | Densidade da glauconita modificada em função da granulometria e da temperatura de calcinação..... | 63 |
| Tabela 3 | Teor de potássio solúvel em ácido cítrico e água em função das diferentes granulometrias..... | 64 |
| Tabela 4 | Teor de potássio em ácido cítrico 2% em função da calcinação da glauconita modificada associado a dois tipos de corretivos..... | 69 |

SUMÁRIO

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 2.1 | Produção e consumo de potássio no Brasil | 15 |
| 2.2 | Caracterização química e mineralógica da glauconita modificada..... | 16 |
| 2.3 | Uso e disponibilização do potássio da glauconita modificada | 18 |
| 3 | REFERÊNCIAS..... | 20 |
| | Capítulo 1 - Caracterização mineralógica e química da glauconita modificada submetida a tratamento térmico..... | 24 |
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 27 |
| 2 | MATERIAL E MÉTODOS | 30 |
| 2.1 | Caracterização litogeoquímica..... | 30 |
| 2.2 | Caracterização por difratometria de raios-X..... | 31 |
| 2.3 | Caracterização radiação Síncrotron..... | 30 |
| 2.4 | Caracterização por microscopia eletrônica de varredura – MEV.. | 32 |
| 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 33 |
| 3.1 | Caracterização litogeoquímica da glauconita modificada..... | 33 |
| 3.2 | Caracterização mineralógica da glauconita modificada por difratograma de raio-X..... | 35 |
| 3.3 | Caracterização mineralógica da glauconita modificada por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV | 38 |
| 3.4 | Caracterização da glauconita modificada por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV..... | 41 |
| 4 | CONCLUSÃO | 47 |
| | REFERÊNCIAS | 48 |
| | CAPÍTULO 2..... | 51 |
| | Solubilização da glauconita modificada: efeito da granulometria, temperatura de calcinação e acompanhante fundente na solubilidade do potássio..... | |
| 1 | INTRODUÇÃO | 54 |
| 2 | MATERIAL E MÉTODOS | 56 |
| 2.1 | Preparo do material..... | 56 |
| 2.2 | Distribuição granulométrica e densidade da glauconita modificada... | 56 |
| 2.3 | Teor de potássio solúvel em função da granulometria e temperatura de calcinação..... | 57 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.4 | Efeito da calcinação da glauconita modificada com fundentes na solubilidade do potássio..... | 58 |
| 2.5 | Efeito do tempo de calcinação na solubilidade do potássio da glauconita modificada..... | 59 |
| 2.6 | Teor de potássio solúvel em função da calcinação a 1200 °C da glauconita modificada associada a material fundente..... | 60 |
| 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 61 |
| 3.1 | Distribuição granulométrica e densidade da glauconita modificada..... | 61 |
| 3.2 | Avaliação do efeito da granulometria e temperatura de calcinação sobre o teor de potássio solúvel..... | 63 |
| 3.3 | Efeito da calcinação a 600 °C da glauconita modificada moída pura e em mistura com fundentes, no teor de potássio solúvel..... | 66 |
| 3.4 | Efeito do tempo de calcinação na solubilidade do potássio da glauconita modificada na granulometria menor que 150 mesh..... | 68 |
| 5.3.5 | Efeito da calcinação a 1200 °C da glauconita modificada associado com corretivo, no teor de potássio solúvel | 69 |
| 4 | CONCLUSÃO | 71 |
| | REFERÊNCIAS | 72 |

1 INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros são, na sua maioria, ácidos e de baixa fertilidade natural, o que exige a aplicação constante de fertilizantes para suprir as necessidades das culturas e as perdas inerentes de cada solo. Devido a essas características, o potássio é o nutriente mais aplicado no país, em 2013 este valor ultrapassou a marca de 5 bilhões de toneladas entregues aos produtores brasileiros (AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013).

Apesar da grande demanda por potássio no Brasil, somente cerca de 5% de todo o potássio consumido é produzido no país. Esta baixa produção implica em alta taxa de importação desse produto, deixando o país sempre a mercê das variações cambiais e sob risco de falta de suprimento em caso de desencontro de interesse político entre os países fornecedores e o Brasil. Sob essa perspectiva, a situação do potássio no Brasil passou a ser tratada como questão de segurança nacional e a demanda por pesquisas na área de desenvolvimento de novas tecnologias de fertilizantes aumentou.

O Brasil dispõe de rochas potássicas com potencial de exploração agrícola, distribuídas por grande parte do território nacional. Em Minas Gerais, a glauconita modificada se destaca por apresentar teores de K_2O que variam de 7 a 14% e pela relativa facilidade de exploração, com diversos afloramentos rochosos ao longo das jazidas. De acordo com as últimas prospecções realizadas pelo grupo *Verde Potash*, estima-se que as jazidas contenham cerca de 300 milhões de toneladas de K_2O na forma de glauconita modificada, passível de exploração. Baseado no consumo de K_2O no estado Minas Gerais no ano de 2013 - 500 mil toneladas - a quantidade de glauconita modificada inferida seria capaz de abastecer o estado por quase de 600 anos (ANDA, 2013).

Apesar dos números serem animadores, estudos já realizados com a glauconita modificada indicam que, a aplicação minimamente processada, não é

viável economicamente como fonte de potássio, devido à baixa solubilidade do potássio para as culturas. No entanto, o desenvolvimento de uma tecnologia específica para aumentar o teor de potássio solúvel da glauconita modificada é viável. O desafio atual é desenvolver esta tecnologia, levando em consideração o custo e a concentração de K_2O final do produto.

Por se tratar de uma rocha de atributos ainda pouco conhecidos, é necessário o estudo detalhado dos fatores químicos, físicos e mineralógicos da rocha que estão relacionados à solubilidade da glauconita modificada. Neste contexto, o uso de técnicas avançadas como a difratometria de raio-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria por Luz Síncrotron e análises químicas de alto e baixo potencial de extração se complementam e indicam qual o tipo de tratamento deve ser aplicado na glauconita modificada para se obter os melhores resultados em solubilidade.

Nesse contexto, no presente trabalho teve-se por objetivos realizar a caracterização química e mineralógica da glauconita modificada, bem como avaliar a eficiência de diversas técnicas e tratamentos na solubilização do potássio contido na rocha.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Produção e consumo de potássio no Brasil

A população mundial já ultrapassou a marca dos 7 bilhões de habitantes e a previsão é que em 2050 ultrapasse o número de 9 bilhões (CASARIN, 2012). Como consequência desse aumento populacional, a demanda por alimentos também irá aumentar e o consumo de fertilizantes irá acompanhar essa tendência (BELIK; CORREA, 2013; SILVA, 2008).

É de conhecimento geral que os solos brasileiros são, na sua grande maioria, muito intemperizados, ácidos e de baixa fertilidade natural, o que lhes confere baixa capacidade de suprimento de potássio. Esses fatores, aliados as demandas nutricionais de variedades cada vez mais produtivas, exigem aplicações crescentes de fertilizantes a cada ano, principalmente de potássio. Os produtores brasileiros consumiram no ano de 2013 cerca de 5,1 milhões de toneladas de K_2O . Somente no estado de Minas Gerais o consumo de K_2O em 2013 foi de 509 mil toneladas. No primeiro semestre de 2014, observou-se um incremento de aproximadamente 10% na quantidade de potássio entregue aos produtores brasileiros em relação ao mesmo período de 2013 (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEJAMENTO E DE DESENVOLVIMENTO DA MINERAÇÃO - DNPM, 2014), isso corresponde a cerca de 300 mil toneladas a mais de K_2O aplicadas às lavouras.

Atualmente, toda a produção nacional de K_2O se restringe basicamente à mina de Taquari Vassouras, situada no estado de Sergipe. Segundo prospecção realizada pela empresa VALE S.A., a expectativa de exploração economicamente viável do minério da mina de Taquari Vassouras dar-se-ia até o ano de 2016, havendo expectativa de ampliação da vida útil para 2022, de acordo com novas avaliações (OLIVEIRA, 2014). Ainda há o projeto para exploração de outra jazida, que se encontra no Amazonas, nas localidades de

Fazendinha e Arari, na região de Nova Olinda do Norte, as reservas de K_2O estão estimadas em 190 milhões de toneladas (OLIVEIRA, 2014).

No ano de 2013 a produção nacional foi próxima de 300 mil toneladas de K_2O , ou seja, toda a produção nacional não é suficiente para suprir sequer a demanda do estado de Minas Gerais (ANDA, 2013). Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda pelo produto, o Brasil situa-se como grande importador de potássio, fertilizante apresentando como principais fornecedores a Bielorrússia, Canadá, Alemanha, Israel e a Rússia (IBRAM, 2010). Estes cinco países juntos detêm mais de 80% de toda a produção mundial de potássio e exportam este nutriente basicamente na forma de cloreto de potássio e cerca de 5% na forma de sulfato de potássio (OLIVEIRA; FONSECA, 2009).

2.2 Caracterização química e mineralógica da glauconita modificada

A rocha denominada “glauconita modificada” é encontrada em grande quantidade na Serra da Saudade, localizada no centro-oeste mineiro, próximo dos municípios de São Gotardo e Cedro do Abaeté (LIMA; UHLEIN; BRITTO, 2007; SILVA, 2013; VALLARELI, 1993).

A quantidade total desta rocha está estimada em 3,3 bilhões de toneladas, com teor médio de 9% de K_2O (VERDE POTASH, 2014), o que equivale a 300 milhões de toneladas de K_2O . Esta quantidade é suficiente para abastecer todo o Brasil por mais de 60 anos ou o estado de Minas Gerais por mais de 600 anos, conforme dados de consumo do potássio apresentado no anuário estatístico da ANDA em 2013 (ANDA, 2013). A glauconita modificada apresenta teores de K_2O que variam entre 6% e 14%, o que proporciona a essa rocha, grande potencial para exploração comercial de potássio, principalmente para uso local (PIZA et al., 2011; SILVA et al., 2012b).

Dada à natureza complexa dos minerais constituintes da glauconita modificada, é necessário definir os procedimentos analíticos apropriados, que

permitam caracterizar satisfatoriamente sua constituição química e a biodisponibilidade dos elementos presentes. Como a composição química e mineralógica da glauconita modificada ainda não foram totalmente definidas e alguns autores divergem quanto aos minerais que a compõe (LIMA; UHLEIN; BRITTO, 2007; PIZA et al., 2011; SILVA, 2013; SILVA et al., 2012b), sugere-se uma série de análises que se complementam e permitem uma melhor caracterização da rocha.

As principais análises são a difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS), análise química por via úmida e ensaio de chama (BERTOLINO, 2005). Além destas, a análise de difratometria por Luz Síncrotron é uma tecnologia inovadora que recentemente vem sendo utilizada para auxiliar na caracterização de rochas. Em relação ao raio-X convencional, de forma simplificada, a Luz Síncrotron permite atingir as camadas mais profundas dos minerais, possibilitando uma identificação mais detalhada dos minerais, principalmente quando presentes em baixas concentrações.

Embora a composição identificada pelos autores não seja unânime, as análises supracitadas permitiram a identificação de alguns minerais do grupo das micas, como a glauconita (5-8% de K_2O), muscovita (7-10% de K_2O), biotita (7-12% de K_2O) e ilita (4-8% de K_2O), k-feldspatos (8-15% de K_2O) e quartzo (LIMA; UHLEIN; BRITTO, 2007; PIZA et al., 2011; SILVA, 2013). Esta composição torna a glauconita modificada uma possível fonte de potássio para utilização agrícola, todavia, esta rocha apresenta alta resistência ao intemperismo e inviabiliza o seu uso “*in-natura*” como fonte de potássio para as culturas (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2010; MARTINS et al., 2008; PIZA; FRANÇA; BERTOLINO 2010; SRASRA; TRABELSI-AYEDI, 2000). Van Straaten (2010) e Nascimento, Monte e Loureiro (2008) também relatam que rochas silicáticas que contenham, entre outras, k-feldspatos, biotita, muscovita e

ilita são bons indicadores de rocha com bom potencial para a exploração de potássio para uso na agricultura.

Contudo, é consenso entre os pesquisadores que, ao menos a curto e médio prazo, a utilização da glauconita modificada ou outras rochas brasileiras que apresentam teor significativo de potássio, sejam usadas apenas como complemento à adubação potássica convencional, não sendo o objetivo a substituição completa dos fertilizantes convencionais, neste caso, o KCl (MELAMED; GASPAR; MIEKELEY, 2007).

2.3 Uso e disponibilização do potássio da glauconita modificada

A solubilidade do potássio da glauconita modificada está relacionada a diversos fatores, como a rocha (mineralogia e química), fatores do solo (pH, textura, microrganismos), tipo de cultura (eficiência de absorção) e fatores ambientais (temperatura, umidade). Todavia, dentro de um período agrônomo, todos esses fatores não são suficientes para promover a solubilidade da glauconita modificada a um patamar aceitável para utilização como fertilizante fonte de potássio. Assim, o principal desafio para tornar o seu uso técnica e economicamente viável, é o beneficiamento da rocha, a fim de aumentar significativamente o teor do potássio solúvel (VAN STRAATEN, 2006).

Segundo Andrade, Martins e Mendes (2002) a ação de plantas, por meio da exsudação de ácidos orgânicos, e microrganismos, por meio de reações químicas orgânicas e inorgânicas no mineral, ou mesmo a aplicação de ácidos orgânicos diretos na glauconita modificada, funcionam como catalizadores, acelerando o processo de intemperismo que ocorreria naturalmente ao longo dos anos (DACIN, 2008; MARRIEL et al., 2008).

Ainda em relação à solubilidade do potássio da glauconita modificada, Silva et al.(2012b) realizaram um teste de incubação desta rocha com dois ácidos orgânicos, cítrico e oxálico e um inorgânico, Mehlich-1, quanto à

capacidade de liberar potássio ao longo do tempo. Os autores verificaram que após cerca de 75 dias de incubação, o ácido oxálico foi capaz de solubilizar 750 mg L⁻¹ de K₂O da rocha, o que equivale a 11% do teor total de potássio da amostra de glauconita modificada analisada.

Em relação à calcinação da glauconita modificada, Eichler (1983) verificou que a mistura da rocha com calcário magnesiano na proporção de 1:1, calcinado na temperatura de 1100°C, promove aumento significativo na solubilidade do potássio, a ponto de ser viável sua utilização como fonte de potássio para a agricultura.

Nesta linha de pesquisa, Silva et al. (2012a) avaliaram a eficiência da calcinação da glauconita modificada com CaO em diferentes proporções, os autores conseguiram aumentar a solubilidade da glauconita modificada em quase 20 vezes, saindo de 0,4% para 7,7% do teor total da amostra, e concluíram que a glauconita modificada apresenta potencial para uso agrícola, desde que receba algum tratamento que aumente sua solubilidade.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário estatístico**. São Paulo, 2013.

ANDRADE, L.R.M.; MARTINS, E. S.; MENDES, I. C. **Avaliação de uma rocha ígnea como corretivo de acidez e disponibilização de nutrientes para as plantas**. Planaltina: Embrapa Cerrados, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2002. 19 p.

BELIK, W.; CORREA, V.H.C. A crise dos alimentos e os agravantes para a fome mundial. **Mundo Agrario**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 27, p. 1-28, 2013.

BERTOLINO, L.C. **Geologia**. Rio de Janeiro: UERJ, 2005. 86p. (Apostila de graduação).

CASARIN, V. Produção de alimentos: o desafio do século. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, n.139, p. 24, set. 2012.

DACIN, G. **Seleção de microrganismos promotores da disponibilidade de nutrientes contidos em rochas, produtos e rejeitos de mineração**. 2008.100 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEJAMENTO E DE DESENVOLVIMENTO DA MINERAÇÃO. Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe-mineral-2014-1o-semester>>. Acesso: 12 jan. 2015.

EICHLER, V. **Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa**. 1983. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1983.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 2010. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001150.pdf>>. Acesso em: 8 jan. 2015.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. et al. Tecnologias de aplicação de glaucomita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2009, Brasília. **Anais...** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. p. 111-119.

LIMA, O. N. B.; 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**, São Paulo, v. 37, p. 204-215, 2007. Supl. 4.

MARRIEL, I. E. et al. Aumento do acúmulo de potássio em plantas de milho adubadas com pó de rocha e inoculadas com isolados fungos sob condições controladas. In: CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 27., 2008, Londrina. **Anais...** Londrina: IAPAR, 2008. 1 CD ROM.

MARTINS, E. S. et al. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 205-221.

MELAMED, R.; GASPAR, J.C.; MIEKELEY, N. **Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solo tropicais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. 24 p. (Série de Estudos e Documentos, 72).

NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. M.; LOUREIRO, F. E. L. Agrominerais: Potássio. In: LUZ, A.B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 175-238.

OLIVEIRA, L. A. M.; FONSECA, D. S. **Sumário mineral 2008: potássio**. Brasília: DNPM, 2009.

OLIVEIRA, L.A.M. **Sumário mineral 2014: potássio**. Brasília: DNPM, 2014.

PIZA, P. A. T. et al. Verdete da região do Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. **Geociências**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 345-356, 2011.

PIZA, P. A. T.; FRANÇA, S.; BERTOLINO, L. C. Caracterização mineralógica de fontes alternativas para potássio. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. p. 1-7.

SILVA, A. A. S. et al. Caracterização do verdete de cedro do abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Holos**, Natal, v. 5, n. 28, p 42-51, 2012b.

SILVA, A. A. S. et al. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 1062-1074, 2012a.

SILVA, M.A.M. Produção de alimentos e agrocombustíveis no contexto da nova divisão mundial do trabalho. **Revista Pegada**, v.9, n.1, p. 63-80, 2008.

SILVA, R.R. **Extração de potássio para uso como fertilizantes a partir de rochas silicatadas**. 2013. 42 p. Monografia (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Minerais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SRASRA, E.; TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of activated glauconite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 17, n. 2, p. 71-84, July 2000.

VALLARELI, J. V. Ardósias Verdete de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 65, n. 4, p. 363-375, dez. 1993.

VAN STRAATEN, P. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 731-747, 2006.

VAN STRAATEN, P. Rochas e minerais como fertilizantes alternativas na agricultura: uma experiência internacional. In: FERNANDES, F.R.C.; LUZ, A.B.; CASTILHO, Z. C. (Ed.) **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 380p.

VERDE POTASH. A potash solution for brazil's growing potash problem.
Disponível em: <<http://www.verdepotash.com/English/Projects/cerrado-verde-potash/mineral-resources/default.aspx>>. Acesso em: 1 dez. 2014.

CAPÍTULO 1

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DA
GLAUCONITA MODIFICADA SUBMETIDA A TRATAMENTO
TÉRMICO**

**MINERALOGICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE
MODIFIED GLAUCONITE SUBJECTED TO HEAT TREATMENT**

RESUMO

Mais de 90% do potássio consumido no Brasil provêm de importação, porém, o país dispõe de rochas potássicas com potencial para exploração, distribuídas em grande parte do território nacional. Para o estado de Minas Gerais, a glauconita modificada é uma das rochas que apresenta alto potencial para exploração do potássio, sua extração é relativamente barata, pois é constante a presença de afloramentos de glauconita modificada na região. Porém, o grande desafio a ser superado é o desenvolvimento de uma tecnologia que torne sua exploração economicamente viável, uma vez que sua solubilidade natural é muito baixa. Para isso é preciso que se conheça a rocha profundamente, suas características físicas, químicas e mineralógicas. Nesse contexto, foi realizado um trabalho com o objetivo de caracterizar química e mineralogicamente a glauconita modificada, utilizando técnicas avançadas como raio-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise litogeoquímica e Luz Síncroton. A glauconita modificada foi caracterizada natural e calcinada, em temperaturas que variaram de 0 (sem calcinação) até 1200 °C, em que a rocha atingiu o seu ponto de fusão. A calcinação não alterou o teor total dos elementos constituintes da glauconita modificada, mas alterou de alguma forma a estrutura cristalina dos minerais, indicando que os tratamentos podem ter alterado a solubilidade dos nutrientes da rocha.

Palavras-chave: Rocha potássica. Tratamento térmico. Solubilidade. Fontes alternativas de nutrientes.

ABSTRACT

More than 90% of potassium consumed in Brazil comes from importation, however, the country has potassic rocks with potential for exploitation, distributed largely on the country. For the Minas Gerais state, glauconite modified is one of the rocks that has a high potential for potassium exploration, its extraction is relatively cheap, because it is a constant presence of modified glauconite outcrops in the region. However the great challenge to be overcome is the development of a technology that makes its economically exploration viable, since its natural solubility is very low. For this, it is necessary to know the rock deeply, their physical, chemical and mineralogical characteristics. In this context, was performed a work in order to characterize chemical and mineralogical the modified glauconite, using advanced techniques such as X-ray, scanning electron microscopy (SEM) litho geochemistry analysis and Synchrotron Light. The modified glauconite was characterized natural and calcined at temperatures ranging from 0 (without calcination) to 1200 °C, where the rock has reached its melting point. The calcination did not change the total content of the elements constituents of the modified glauconite, but altered in some way the crystal structure of minerals, indicating that the treatments may have altered solubility of rock nutrients.

Keywords: Potassic rock. Heat treatment. Solubility. Alternative sources of nutrients.

1 INTRODUÇÃO

Os produtores brasileiros consumiram cerca de 5,1 milhões de toneladas de K_2O no ano de 2013, todavia a produção nacional foi de aproximadamente 300 mil toneladas. Assim, cerca de 95% do potássio utilizado nesse ano foi proveniente de importação. Somente no estado de Minas Gerais o consumo de K_2O em 2013 foi de 510 mil toneladas, ou seja, toda a produção nacional não é suficiente para suprir sequer a demanda deste estado (AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013).

Atualmente, toda a produção nacional de K_2O se restringe basicamente à mina de Taquari Vassouras, situada no estado de Sergipe, que também é a única produtora de KCl do Brasil. De acordo com projeções realizadas pela VALE S.A., a expectativa de exploração economicamente viável da mina Taquari Vassouras seria até o ano de 2016, podendo ser viável até 2022 (OLIVEIRA, 2014).

Entretanto, sabe-se que o país dispõe de diversas rochas potássicas, com potencial para exploração agrícola, distribuídas em grande parte do território nacional (BARBOSA FILHO et al., 2006; LAPIDO-LOUREIRO, 2009). Entre essas rochas, a glauconita modificada se destaca no estado de Minas Gerais, onde é encontrada na região do Alto São Francisco, no centro-oeste mineiro (VALLARELI, 1993; SILVA, 2013). A quantidade total desta rocha está estimada em 3,3 bilhões de toneladas, com teor médio de 9% de K_2O (VERDE POTASH, 2014), o que equivale a cerca de 300 Milhões de toneladas de K_2O . Esta quantidade é suficiente para abastecer todo o Brasil por quase 60 anos ou o estado de Minas Gerais por cerca de 600 anos, caso o consumo de potássio fosse o mesmo do ano de 2013, de acordo com os dados de consumo de potássio do anuário estatístico da ANDA em 2013 (ANDA, 2013).

A composição da glauconita modificada ainda não foi totalmente definida, acredita-se que esta rocha seja composta por quartzo, além de algumas micas, sendo a glauconita a mais significativa (LIMA; UHLEIN; BRITTO,

2007). A composição mineralógica da glauconita modificada lhe confere uma alta resistência ao intemperismo e, conseqüentemente, uma baixa solubilidade. Esses atributos fazem com que seu uso “*in-natura*” (apenas moagem e aplicação direta no solo) seja uma alternativa pouco atrativa para os produtores (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2010; PIZA;FRANÇA;BERTOLINO,2010; SRASRA; TRABELSI-AYEDI, 2000;SILVA et al., 2012).

Deste modo, antes mesmo de desenvolver tecnologias voltadas à exploração, ou adaptar metodologias já existentes, faz-se necessário o conhecimento detalhado das características físicas, químicas e mineralógicas da glauconita modificada (LUZ et al., 2010; MARTINS et al., 2008) a fim de maximizar a utilização deste recurso mineral.

A maior riqueza de detalhes pode ser alcançada quando são combinadas diferentes técnicas analíticas no intuito de que uma complemente a outra. Uma técnica muito utilizada, principalmente quando se trabalha com materiais pouco conhecidos, é a difratometria de raios-X. Esta técnica permite a identificação de minerais presentes no material.

Ao efetuar procedimentos que possam alterar as características originais da rocha, é necessário refinar as análises a fim de caracterizar minerais que porventura sejam formados após determinados tratamentos efetuados no material. Nestas ocasiões, os aparelhos de raios-X convencionais, por muitas vezes não permitem quantificar estes minerais, principalmente aqueles que estejam presentes em baixas concentrações devido a motivos físicos do próprio aparelho, como por exemplo, detectores de baixa resolução. Sendo assim, realizar a análise de difratometria de raios-X utilizando a radiação sincrotron pode ser útil, uma vez que a energia utilizada é muito maior e o detector possui alta resolução.

Além desta, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente às análises litogeoquímicas, também fornecem informações sobre os elementos

presentes no material. Essas análises associam informações quantitativas e qualitativas, permitindo uma interpretação mais precisa dos dados.

Nesse contexto, no presente trabalho teve-se por objetivo caracterizar a glauconita modificada em sua forma natural e calcinada aos elementos e minerais contidos na rocha.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A glauconita modificada (V) foi extraída na região de São Gotardo – MG. O pré-tratamento, que constitui a britagem e o tratamento térmico, foi feito pela própria mineradora, a fim de verificar a viabilidade técnica e econômica conforme a tecnologia que a indústria dispõe. Uma parte da amostra foi reservada, o restante do material foi calcinado na granulometria em que foi extraída da mina, em forno do tipo coluna, em 10 diferentes temperaturas: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1.000 °C. Durante a calcinação, a rocha foi mantida na temperatura desejada por duas horas.

A amostra sem calcinação e as amostras calcinadas foram submetidas à moagem em britador do tipo mandíbula, e passadas em peneira de 0,104 mm (150 mesh). O material não passante foi moído e peneirado novamente em moinho de bola (BRASIL, 2007). O procedimento foi repetido até que toda a amostra tenha atingido a granulometria desejada, evitando-se assim a segregação e/ou seleção de possíveis partículas maior ou menor teor de potássio.

2.1 Caracterização litogeoquímica

As análises litogeoquímica das amostras da glauconita modificada “*in natura*” e calcinado, foram realizadas pelo Laboratório Acme (ACME ANALYTICAL LABORATORIES, 2010). Os principais óxidos foram determinados com o Espectrômetro de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – ES). Em seguida as amostras foram submetidas à fusão em metaborato/tetraborato de lítio e digestão em ácido nítrico diluído, sendo a perda ao fogo determinada pela diferença de peso da amostra antes e depois do aquecimento a 1000°C. O Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) permitiu a análise dos elementos-traço. A metodologia para análise dos elementos terras raras (ETR) e elementos refratários foi a mesma descrita na determinação dos principais óxidos e os metais

preciosos e de base ainda passaram por diluição em água régia (ACME ANALYTICAL LABORATORIES, 2010).

2.2 Caracterização por difratometria de raios-X

Os minerais constituintes da glauconita modificada “*in natura*” e em cada uma das 10 calcinações foram caracterizados por difração de raios X (DRX), através do método do pó, preconizado por Jackson (1979). As amostras foram caracterizadas por meio de difratômetro de bancada Rigaku - Miniflex II, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda=0,154\text{nm}$), intervalo de varredura de 3 a $70^\circ 2\theta$ e velocidade de $0,02^\circ 2\theta/\text{segundo}$.

2.3 Caracterização radiação Síncrotron

Foi realizada a caracterização mineralógica de amostras da glauconita modificada sem calcinação e passadas em peneira de 104 mm (150 mesh), conforme descrito anteriormente. Uma amostra com 600g da glauconita modificada foi dividida em três partes de 200g . Uma subamostra da glauconita modificada foi reservada, duas partes foram calcinadas a 600 e 1200°C em cadinho de porcelana em mufla e resfriada naturalmente sobre bancada. A calcinação a 1200°C proporcionou a fusão da rocha que adquiriu aspecto vítreo.

Estas amostras foram caracterizadas através da técnica de difratometria de raios-X utilizando a radiação síncrotron na linha de luz XRD1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil.

Para esta caracterização foram preparadas as seguintes amostras, conforme descrito na tabela 1:

Tabela 1 Descrição dos tratamentos da glauconita modificada analisados por Luz Síncrotron

| Identificação | Descrição |
|---------------|---|
| GM | Glauconita modificada sem calcinação (natural) |
| GM600 | GM calcinada a 600°C |
| GM1200 | GM calcinada a 1200°C (ponto de fusão da rocha) |

Por ocasião da utilização da luz síncrotron, as amostras foram maceradas em gral e pistilo de ágata e em seguida passadas em peneira de 50 μm . Na sequência, as amostras foram inseridas em porta-amostras capilares de quartzo com 0,3 mm de diâmetro interno e 0,001mm de espessura. Os padrões de difração de raios X foram obtidos com $\lambda = 1,04021 \text{ \AA}$ na geometria Debye-Scherrer. A detecção foi feita com um conjunto de 24 detectores lineares Mythen, instalados num “housing” preenchido com gás He para minimizar a absorção dos feixes difratados pelo ar. Nesta configuração, cada padrão de difração foi obtido em 2s com variação angular de $5-120^\circ 2\theta$. A distância da amostra-detector era de aproximadamente 1m e a resolução em torno de $0,05^\circ$.

2.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura – MEV

Para avaliação qualitativa da presença dos principais elementos constituintes dos minerais presentes na glauconita modificada, foram feitas imagens utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

As amostras utilizadas no MEV foram as mesmas analisadas na caracterização por difratometria de raio-X. As amostras foram peneiradas em malha de 150 μm , montadas em “stubs” sobre fita de carbono dupla-face e metalizadas no aparelho evaporador de carbono, modelo Union CED 020. Posteriormente, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss, sendo qualificadas e mapeadas quanto à composição química por espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X no aparelho QuantaxXFlash 5010 da Bruker®.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização litogeoquímica da glauconita modificada

Pela análise litogeoquímica (Tabelas 2 e 3) pode-se observar que a glauconita modificada é composta basicamente por SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O e Fe_2O_3 .

O valor total de K_2O encontrado na glauconita modificada foi de 11% (Tabela 2), valor este superior ao inferido na prospecção realizada pelo grupo Verde Potash, que apontaram teor médio de K_2O na região de 9% (VERDE POTASH, 2014), e superior também ao encontrado por Silva et al. (2012) que observaram valores próximos a 7% de K_2O . Ainda segundo estes autores, esta variação pode ocorrer de acordo com a microrregião onde a rocha foi extraída, variando em média de 6 a 14% de K_2O total.

De acordo com a análise litogeoquímica não houve alteração no teor total de K_2O determinado na glauconita modificada em função da calcinação. Isso indica que não houve perda de potássio no tratamento utilizado, porém, a calcinação pode ter promovido modificações nos minerais que afetam a forma de ligação do potássio alterando apenas a sua solubilidade e não o teor total. Assim, infere-se que tenha ocorrido alteração na biodisponibilidade do potássio presente na glauconita modificada, o que poderia ser constatado através das caracterizações mineralógicas e por testes de extração de potássio em ácidos orgânicos e em água.

Tabela 2 Principais óxidos na composição química das amostras de glauconita modificada pelo método ACME

| Amostra | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | MnO | Cr ₂ O ₃ |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|
| ----- % ----- | | | | | | | | | | | |
| Natural | 57,94 | 15,92 | 11,18 | 6,76 | 2,69 | 0,06 | 0,09 | 0,80 | 0,08 | 0,11 | 0,02 |
| V.A. 100°C | 56,93 | 16,92 | 11,11 | 6,91 | 2,92 | 0,12 | 0,08 | 0,79 | 0,03 | 0,06 | 0,02 |
| V.A. 200°C | 57,68 | 16,67 | 11,16 | 6,85 | 2,83 | 0,08 | 0,08 | 0,81 | 0,05 | 0,05 | 0,02 |
| V.A. 300°C | 59,59 | 15,94 | 11,06 | 6,31 | 2,69 | 0,11 | 0,09 | 0,82 | 0,08 | 0,06 | 0,01 |
| V.A. 400°C | 59,37 | 16,15 | 11,16 | 6,32 | 2,65 | 0,13 | 0,09 | 0,82 | 0,10 | 0,05 | 0,01 |
| V.A. 500°C | 57,68 | 17,01 | 11,19 | 7,00 | 2,87 | 0,03 | 0,08 | 0,80 | 0,03 | 0,05 | 0,02 |
| V.A. 600°C | 58,52 | 17,26 | 11,38 | 7,15 | 2,96 | 0,04 | 0,08 | 0,81 | 0,03 | 0,06 | 0,02 |
| V.A. 700°C | 60,99 | 16,38 | 11,19 | 6,38 | 2,72 | 0,17 | 0,09 | 0,84 | 0,11 | 0,06 | 0,01 |
| V.A. 800°C | 59,31 | 17,54 | 11,24 | 7,12 | 2,88 | 0,03 | 0,08 | 0,82 | 0,03 | 0,06 | 0,01 |
| V.A. 900°C | 60,59 | 16,42 | 11,33 | 6,67 | 2,75 | 0,08 | 0,10 | 0,85 | 0,06 | 0,06 | 0,01 |
| V.A. 1000°C | 60,95 | 15,97 | 11,21 | 6,83 | 2,66 | 0,16 | 0,09 | 0,82 | 0,12 | 0,06 | 0,02 |

Além dos óxidos (Tabela 2), outros elementos foram identificados nas amostras estudadas (Tabela 3). No geral, não houve alteração no teor desses elementos em função da calcinação. Entre esses elementos, o bário (Ba), rubídio (Rb), vanádio (V) e zircônio (Zr) apresentaram, em média, cerca de 450, 200, 600 e 170 mg kg⁻¹.

Tabela 3 Composição química das amostras de glauconita modificada pelo método ACME

| Amostra | Ba* | Rb | V | Zr | Ce | La | Nd | Sr | Y |
|--------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|
| | -----mgkg ⁻¹ ----- | | | | | | | | |
| G.L. Natural | 467 | 193 | 464 | 174 | 93 | 35 | 31 | 23 | 26 |
| G.L. 100°C | 455 | 211 | 657 | 167 | 89 | 37 | 31 | 17 | 25 |
| G.L. 200°C | 448 | 207 | 810 | 165 | 92 | 38 | 31 | 17 | 26 |
| G.L. 300°C | 444 | 198 | 470 | 161 | 71 | 33 | 28 | 16 | 25 |
| G.L. 400°C | 442 | 204 | 592 | 163 | 65 | 31 | 27 | 17 | 25 |
| G.L. 500°C | 462 | 210 | 630 | 171 | 105 | 40 | 32 | 17 | 26 |
| G.L. 600°C | 466 | 218 | 832 | 171 | 96 | 38 | 30 | 15 | 26 |
| G.L. 700°C | 434 | 207 | 652 | 164 | 69 | 33 | 29 | 18 | 26 |
| G.L. 800°C | 465 | 216 | 852 | 172 | 108 | 41 | 34 | 18 | 26 |
| G.L. 900°C | 465 | 210 | 450 | 168 | 69 | 34 | 28 | 17 | 25 |
| G.L. 1000°C | 461 | 202 | 358 | 177 | 72 | 34 | 30 | 20 | 27 |

*As siglas: Glauconita Modificada (G.L.), Bário (Ba), Rubídio (Rb), Vanádio (V), Zircônio (Zr), Cério (Ce), Lantânio (La), Neodímio (Nd), Estrôncio (Sr) e Ítrio (Y) correspondem às nomenclaturas encontradas na tabela periódica

Os elementos identificados na análise litogeoquímica são importantes para auxiliar a identificação dos minerais presentes nas amostras, uma vez que o conhecimento prévio da composição química da rocha permite uma identificação mais precisa dos minerais identificados em outras análises, como os difratogramas de raio-X.

3.2 Caracterização mineralógica da glauconita modificada por difratograma de raio-X

O difratograma de raios-X convencional (Figura 1) das amostras de glauconita modificada “*in natura*” e calcinado demonstram a presença dos minerais glauconita (Gl), muscovita (Mu), quartzo (Qz) e picos de menor intensidades de illita (Il) e clorita (Cl) (DANA, 1969).

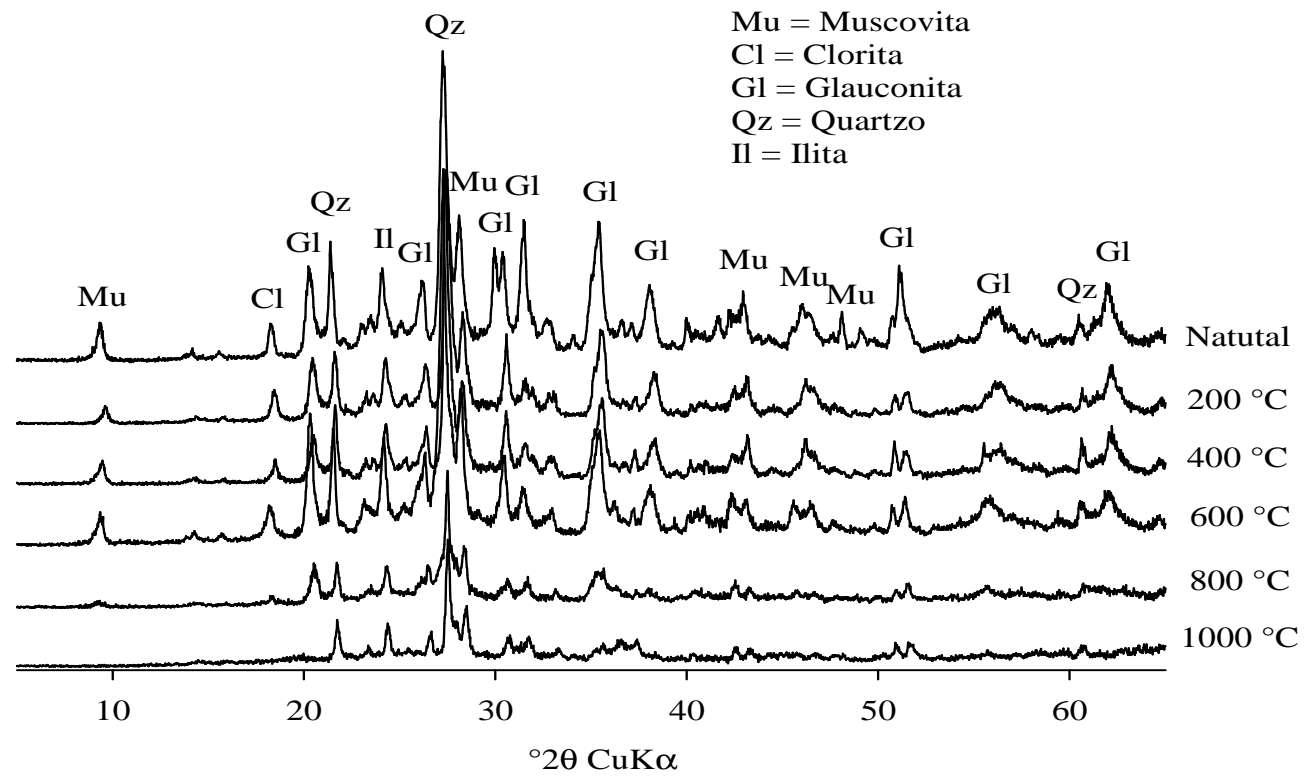


Figura 1 Difractometria de raios-X da glauconita modificada natural e calcinado em diferentes temperaturas

Observa-se nos difratogramas de raios-X maior presença de minerais do grupo das micas, em especial, a glauconita. Curi, Kämpfe Marques (2005) relatam que as micas são os argilominerais predominantes na composição da glauconita modificada e representam a maior fonte de K_2O desta rocha. Para esses minerais, a calcinação provavelmente promoveu alteração na estrutura físico-química da rocha, sendo que alguns minerais desapareceram ou sua presença foi detectada em menor quantidade nos tratamentos que receberam a calcinação a partir de $600^\circ C$, principalmente para a glauconita, clorita e para a mica branca.

A presença da muscovita não foi observada no difratograma de raio-X realizado na amostra calcinada na temperatura de $800^\circ C$ e $1000^\circ C$, o que também aconteceu para a clorita e glauconita. Resultado semelhante também foi observado por Resende et al. (2005), em que os autores constataram o desaparecimento do reflexo de algumas micas com a elevação da temperatura de calcinação de 600 a $1000^\circ C$. Vidal-Torrado et al. (2007) relatam que em temperaturas entre 200 e $500^\circ C$ podem ocorrer substituição de elementos em minerais primários, sendo que esta substituição os torna mais estáveis para aquela condição. Estes resultados são de suma importância para embasamento de estudos futuros que visem às novas tecnologias de extração do potássio disponível na glauconita modificada.

Minerais mais resistentes à temperatura, como o quartzo, foram observados mesmo em temperatura de calcinação mais elevada, porém, observou-se a redução da intensidade do pico em relação ao difratograma da rocha sem calcinação (Figura 1), indicando que apesar do teor total não ter sido alterado, a estrutura cristalina do quartzo foi parcialmente alterada. A illita é um mineral do grupo das micas que apresenta cerca de 7% de K_2O . Seu pico característico apresentou redução de intensidade quando a rocha foi submetida à calcinação acima de $600^\circ C$, sugerindo que pode ter ocorrido alguma

transformação total ou parcial no mineral, que provavelmente influenciará na solubilidade da rocha.

A 800 °C e principalmente a 1000 °C, os difratogramas de raio-X (DRXs) mostraram um rompimento mais drástico da estrutura cristalina da maioria dos minerais, evidenciado pela diminuição dos picos de identificação, tendência menos expressa para o quartzo e illita. Além do rompimento da estrutura cristalina, uma possibilidade adicional está relacionada à cristalização de novos minerais, cuja baixa concentração e/ou pior grau de cristalinidade dificultaram sua identificação pelos DRXs.

3.3 Caracterização mineralógica da glauconita modificada por difratograma de Luz síncrotron

No geral, sabe-se que para ser identificado por difratometria de raios-X, o mineral precisa estar presente em mais de 5% da amostra, devido ao limite de detecção atribuído ao aparelho. Por esse motivo, utilizou-se a radiação síncrotron como complemento à caracterização por difratometria de raios-X. Foram analisadas por essa técnica, a glauconita modificada “*in natura*”, calcinado a 600 °C e 1200 °C.

A escolha da amostra “*in natura*” da glauconita modificada foi usada como referência neste estudo, já a amostra tratada a 600°C foi escolhida visto que o DRX indicou que a partir desta temperatura há alteração na estrutura cristalina da rocha. Além disso, dados anteriores (MORETTI, 2012) mostram que esta temperatura de calcinação proporciona significativo aumento na solubilidade do potássio em relação a rocha “*in natura*”. Também foi levado em consideração que a temperatura de 600 °C pode ser obtida na indústria com relativo baixo custo de energia. Por fim, a amostra tratada a 1200°C foi escolhida, pois nesta temperatura a glauconita modificada entra em estado de fusão, e durante o resfriamento a rocha se recristaliza apresentando um aspecto vítreo.

Verificou-se para as amostras “*in natura*” e tratadas a 600°C que todos os minerais caracterizados pelo raio-X convencional também foram encontrados pela caracterização por radiação síncrotron (Figura 2). Além destes, foi ainda observada a presença da muscovita com cerca de 12% de K₂O, biotita com 11% de K₂O, illita com cerca de 7% de K₂O e ainda alguns minerais do grupo dos K-feldspato como ortoclásio com 15% de K₂O, sanidina com 13% de K₂O e microclínio com 17% de K₂O. Essa caracterização assemelha-se em parte com os relatos de Lima, Uhlein e Britto (2007) e Silva (2013), em amostras de glauconita modificada, quartzo, muscovita, biotita e k-feldspato.

Devido a maior capacidade de identificar minerais, a luz síncrotron permitiu a diferenciação mais precisa de alguns minerais em relação ao difratograma de raio-X.

As micas e os K-feldspatos são os principais responsáveis pelo elevado teor de alumínio na glauconita modificada (cerca de 16,5%), conforme demonstrado na análise litogeoquímica (Tabela 2). Por outro lado, a glauconita e o quartzo são os responsáveis pela diluição do alumínio, uma vez que esses dois minerais apresentam baixos teores deste elemento, 3,5 % para a glauconita e 0,0% para o quartzo (DANA, 1969).

Assim como ocorreu no difratograma de raio-X convencional, em temperaturas de calcinação até 600 °C, a glauconita e as demais micas, praticamente não sofreram alterações nas suas estruturas que proporcionassem alteração na cristalinidade dos minerais quando comparada a amostra natural. Porém, na calcinação a 1200 °C, onde a glauconita modificada atingiu o ponto de fusão, esses minerais desapareceram completamente. Isso demonstra que toda a rede cristalina destes minerais foi rompida. Contudo, ainda para esta amostra, foi observada a presença do mineral manganoneptunite (KNa₂Li(Mn,Fe)₂TiSi₈O₂₄) que provavelmente foi recristalizado no resfriamento do material.

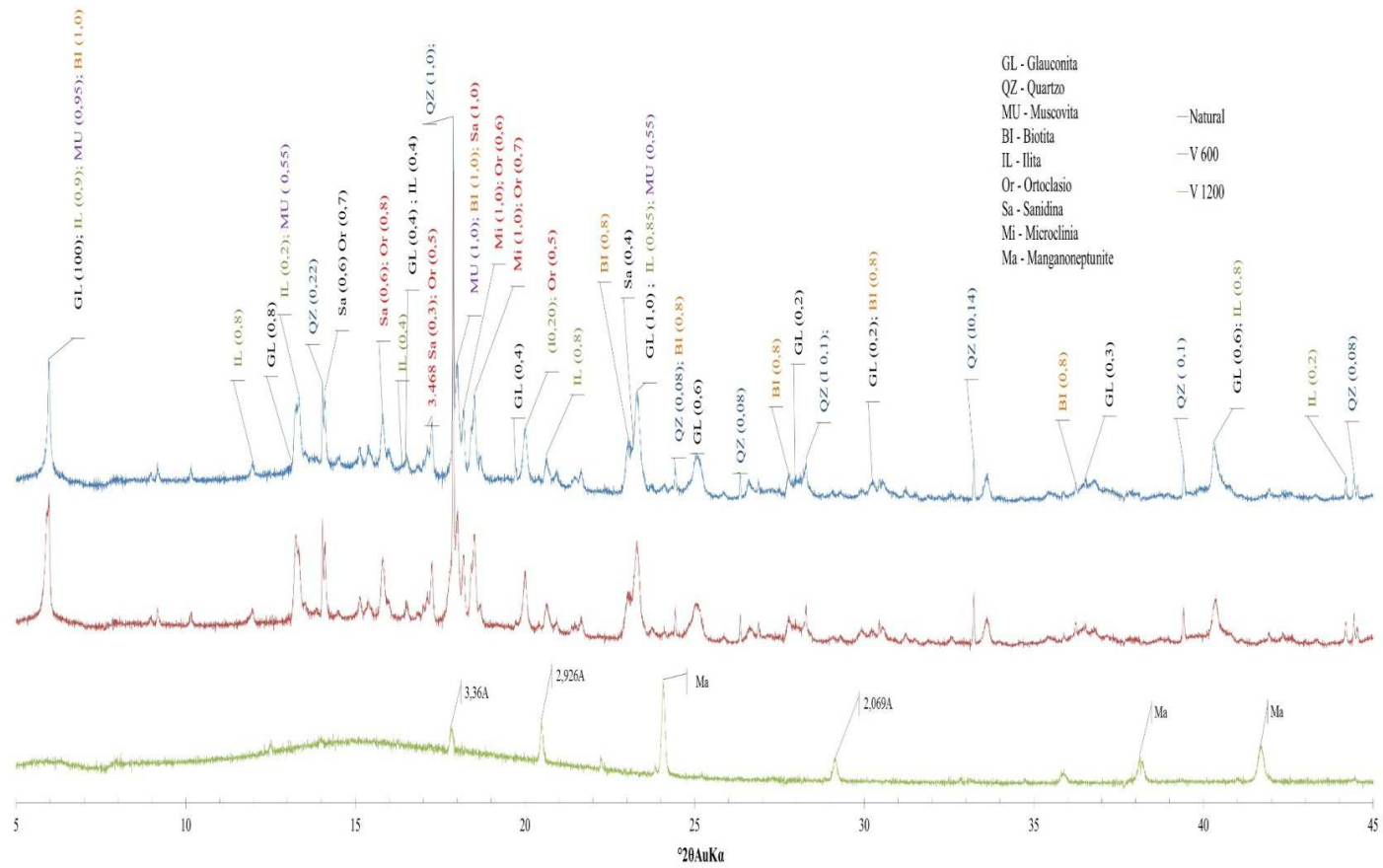


Figura 2 Difractometria por luz síncrotron da glauconita modificada “*in natura*” e calcinado a 600°C e 1200°C

3.4 Caracterização da glauconita modificada por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As análises do microscópio eletrônico de varredura – MEV foram realizadas para a glauconita modificada “*in natura*” (figura 3) e para a glauconita modificada calcinado nas temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000 °C, com a finalidade de observar a morfologia da rocha e a disposição dos minerais que a compõe, além de possíveis alterações químicas ou estruturais em função do tratamento térmico realizado.

As imagens obtidas pela MEV não apresentaram alterações perceptíveis em função das diferentes temperaturas de calcinação da glauconita modificada que permitissem identificar alguma mudança estrutural dos minerais presentes na rocha. Os diversos graus de alteração intempérica e a presença de minerais na granulometria de argila (SILVA, 2013) podem ser fatores que dificultaram a identificação de indícios de alteração nos minerais da glauconita modificada com tratamentos térmicos.

A figura 3A é a imagem padrão obtida pelo MEV que apresenta a morfologia da glauconita modificada. As figuras 3“B” e “C” representam a distribuição dos elementos Si e K respectivamente, obtidas pela espectroscopia de energia dispersiva - EDS. Com a sobreposição das imagens “B e C” da figura 3 obteve-se a imagem “D” que permitiu inferir sobre alguns minerais presentes na rocha, como o caso do quartzo (indicado por seta branca), o qual ficou em evidencia nesta imagem (figura 3D) por ser composto apenas de SiO₂. Este tipo de identificação auxilia a caracterização da rocha, indicando que parte do silício está na forma do mineral quartzo e parte na forma de outros minerais do grupo dos aluminossilicatos, principalmente as micas como a glauconita. Pelo mesmo princípio da sobreposição, observa-se indícios da presença da glauconita (fórmula empírica $K_{0,6}Na_{0,05}Fe^{3+}_{1,3}Mg_{0,4}Fe^{2+}_{0,2}Al_{0,3}Si_{3,8}O_{10}(OH)_2$), uma vez que os principais constituintes deste mineral estão dispostos praticamente nas

mesmas posições e de forma homogênea, indicando que, provavelmente, o mesmo mineral ou minerais de composição química semelhantes compõem a maior parte da rocha.

Apesar da análise em MEV/EDS não fornecer a porcentagem do quartzo na rocha, observa-se que a quantidade presente não é muito expressiva e que a maior parte do Si da rocha está associada a outros minerais. Esta interpretação corrobora com a identificação dos minerais pelo difratograma de raio-X (figura 1), no qual foi possível observar a presença do quartzo e em maior quantidade, aluminossilicatos do grupo das micas.

Sabe-se que o quartzo possui baixa solubilidade (BARBOSA, 2012), fazendo com que funcione como um diluente do K_2O dentro da rocha, daí a importância de se saber o tipo de mineral e sua proporção dentro da rocha, pois essa informação será de suma importância para o desenvolvimento futuro de tecnologias de solubilização do K_2O da glauconita modificada, mais eficientes e com custo mais reduzido, uma vez que o processo poderá ser mais específico e direcionado para o mineral de interesse. Por exemplo, sabendo-se a quantidade de quartzo da amostra podemos definir melhor a faixa granulométrica, pois a maior presença de quartzo exige uma moagem mais fina da rocha, a fim de se obter uma maior solubilidade.

Observando-se as imagens “D” da figura 3, juntamente às “E, F e G” que representam a disposição dos elementos Si+K, Al, Fe e Mg, respectivamente, pode-se inferir que a rocha possui alto grau de homogeneidade, e que estes elementos são constituintes da maioria dos minerais presentes nas rochas, fato este também comprovado pela análise litogeoquímica apresentada na tabela 2 e também pela difratometria de raios-X (figura 1).

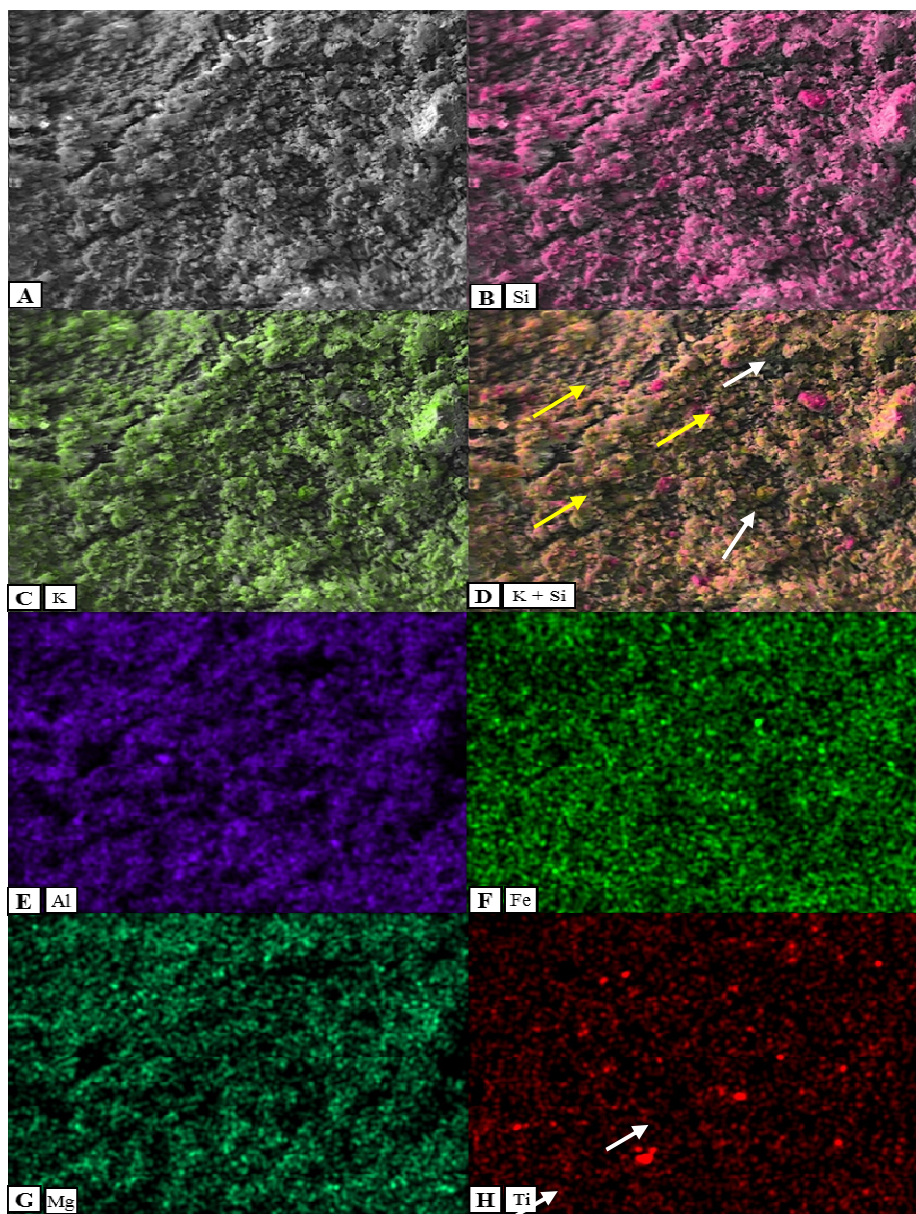


Figura 3 Imagem da glauconita modificada natural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) evidenciando sua composição química. Imagem (A) MEV sem EDS; Imagens B; C; D; E; F; G e H evidenciam respectivamente a disposição de: Si; K; Si+K; Al; Fe; Mg e Ti

Os pontos vermelhos indicados por seta branca na figura 3H indicam a presença de titânio na amostra, e, pela quantidade ser baixa, provavelmente pode estar associado a algum mineral ou em substituição a outro elemento, como no caso da glauconita que pode apresentar Ti, Ca e P na sua estrutura (MINDAT, 2015). Isso também pode ser o caso dos elementos vanádio, zircônio, bário, rubídio e outros elementos detectados na análise litogeoquímica em baixas concentrações.

Apesar das imagens do MEV/EDS não terem permitido detectar diferença em função da calcinação, o gráfico fornecido pelo MEV (figura 4) indica que o tratamento térmico alterou a estrutura físico-química da glauconita modificada, diminuindo a cristalinidade dos minerais presentes nesta rocha. Este fato foi confirmado pela análise litogeoquímica, uma vez que o teor total dos elementos praticamente não sofreu alterações em função do aumento da temperatura de calcinação de cada tratamento, indicando que houve alteração físico-química sem perda de elementos, exceto por algumas partículas voláteis, como a água estrutural.

Observou-se na figura 4, que de maneira geral, todos os elementos sofreram redução do pico de intensidade, o que não significa redução quantitativa, isso indica que esses elementos podem estar associados a um mesmo grupo de minerais que apresentam características químicas e físicas semelhantes, o que pode ser observado no difratograma de raio-X em que a maior parte dos minerais são do grupo das micas, com a participação mais significativa da glauconita.

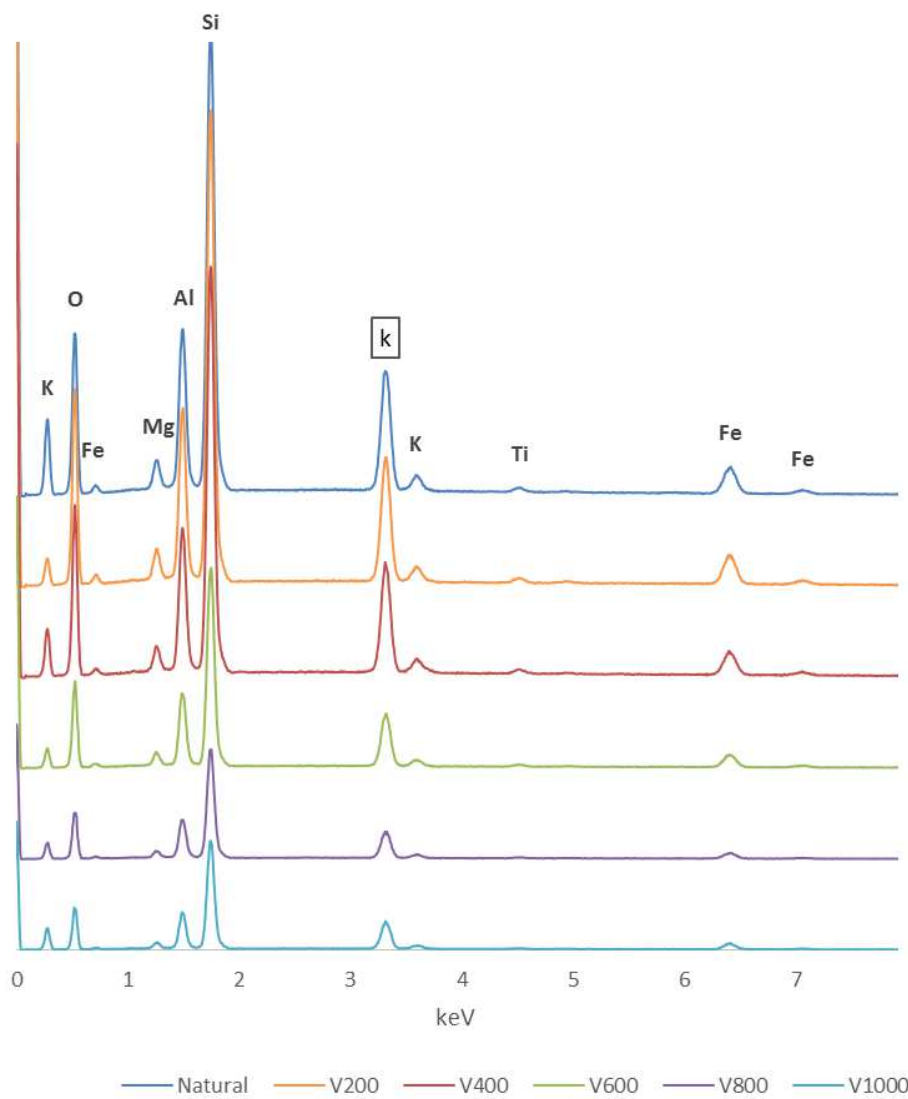


Figura 4 Intensidade de energia refletida dos elementos em função da calcinação da glauconita modificada

Para todos os elementos identificados pelo MEV, observa-se que a redução na intensidade do elemento ocorreu de forma gradual, porém, a maior redução ocorreu para a glauconita modificada do tratamento que recebeu a

calcinação de 600 °C, sendo que de 800 para 1000°C, praticamente não houve redução da intensidade dos elementos, indicando que EM temperatura de calcinação próxima de 600 °C ocorrem grandes alterações na estrutura físico-química da rocha.

Mesmo com a redução da intensidade do pico de energia (figura 4), o silício (Si) foi o elemento que apresentou o maior pico, inclusive no tratamento em que a glauconita modificada foi calcinada a 1000 °C, sendo que este comportamento pode estar relacionado à presença de quartzo na amostra, que se caracteriza por ser um mineral mais resistente e bastante cristalino. Resultado semelhante foi observado por Lira et al. (1997) que após calcinação de uma mistura de minerais, identificaram quartzo em amostras calcinadas a mais de 1000 °C indicando que este mineral apresenta alta resistência a este tipo de tratamento.

Outros elementos encontrados em menor quantidade, como ferro, magnésio e titânio praticamente desapareceram com a calcinação da glauconita modificada a 1000°C, isso porque, provavelmente, os minerais em que esses elementos estão associados sofreram algum tipo DE alteração que reduziu a cristalinidade do mineral. No caso do titânio, mesmo não encontrando um mineral que caracterize a sua presença, é comum ser encontrado associado à glauconita, o que explica a diminuição na intensidade no gráfico obtido pelo MEV/EDS.

4 CONCLUSÃO

A análise litogeoquímica permitiu identificar quantitativamente os principais óxidos presentes na glauconita modificada.

A difratometria de raios-X, por radiação síncrotron e a microscopia eletrônica de varredura, complementadas pela análise litogeoquímica, permitiram a identificação dos minerais constituintes da glauconita modificada: glauconita, quartzo, moscovita, Ilita, Ortoclazão, Sanidima e microclina.

A glauconita é o principal mineral presente na glauconita modificada, seguido por outras micas, K-feldspatos e o quartzo.

O tratamento térmico acima de 600 °C afeta significativamente a estrutura cristalina dos minerais presentes na glauconita modificada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DCS/UFLA e à Associação dos Mineradores de Pains (AMPAR) pelo apoio e disponibilização de equipamentos e recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho, às agências CNPq, CAPES e FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudo e apoio financeiro para realização e apresentação do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ACME ANALYTICAL LABORATORIES. **Care commitment performance**. Vancouver, 2010. 40 p.

AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário estatístico**. Brasília, 2013.

BARBOSA, C.T. **A Origem do quartzo greengold**: tratamento e ambiente geológico. 2012. 133 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Geociências da universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BARBOSA FILHO, M.P. B. et al. Aplicação de rochas silicáticas como fontes alternativas de potássio para a cultura do arroz de terras altas. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 63-84, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 31 jul. 2007. Seção 1, p.11.

CURI, N.; KÄMPF, N.; MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 2005. p. 91-122.

DANA, J.D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1969. v. 2, 642 p.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895 p.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. et al. Tecnologias de aplicação de glaucomita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2009, Brasília. **Anais...** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. p. 111-119.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J.
Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. 645 p.

LIMA, O. N. B.; 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**, São Paulo, v. 37, p 204-215, 2007. Supl. 4.

LIRA, C. et al. Efeitos da composição e temperatura de queima na expansão por umidade de corpos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.2, n.1, p. 27-30, 1997.

LUZ, A. B. et al. Rochas, minerais e rotas tecnológicas para produção de fertilizantes alternativos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. (Org.). **Agrominerais para o Brasil.** Rio de Janeiro: CETEM, 2010. v. 1, p. 61-88.

MARTINS, E. S. et al. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. (ED.). **Rochas e minerais industriais: usos e especificações.** 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, p. 205-223, 2008.

MINDAT. Disponível em: <<http://www.mindat.org/min-1710.html>>. Acesso em: 5 jan. 2015.

MORETTI, B.S. **Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio.** 2012. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

OLIVEIRA, L. A. M. Sumário mineral 2014: potássio. Brasília: DNPM, 2014.

PIZA, P. A. T.; FRANÇA, S.; BERTOLINO, L. C. Caracterização mineralógica de fontes alternativas para potássio. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. p. 1-7.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia dos solos brasileiros**: interpretação e aplicações. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2005. 192 p.

SILVA, A. A. S. et al. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n.3, p. 1062-1074, 2012.

SILVA, R. R. **Extração de potássio para uso como fertilizantes a partir de rochas silicatadas**. 2013. 42 p. Monografia (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Minerais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SRASRA, E.; TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of activated glauconite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 17, n. 2, p. 71-84, July 2000.

VALLARELI, J. V. Ardósias Verdete de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 65, n. 4, p. 363-375, dez. 1993.

VERDE POTASH. A potash solution for brazil's growing potash problem. Disponível em: <<http://www.verdepotash.com/English/Projects/cerrado-verde-potash/mineral-resources/default.aspx>>. Acesso em: 1 dez. 2014.

VITAL-TORRADO, P. et al. Evolução geoquímica e mineralógica em perfis de alteração sobre rochas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, p. 1069-1083, 2007.

CAPÍTULO 2

SOLUBILIZAÇÃO DA GLAUCONITA MODIFICADA: EFEITO DA GRANULOMETRIA, TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E ACOMPANHANTE FUNDENTE NA SOLUBILIDADE DO POTÁSSIO

SOLUBILIZATION OF MODIFIED GLAUCONITE: PARTICLE SIZE EFFECTS, CALCINATION TEMPERATURE AND FLUX COMPANION ON POTASSIUM SOLUBILITY

RESUMO

A baixa produção nacional de potássio obriga que o país seja totalmente dependente da importação. Por esse motivo, a pesquisa por novas fontes de potássio, tornou-se uma questão de segurança nacional. Sabe-se que o Brasil dispõe de diversas rochas potássicas distribuídas por grande parte do território nacional, entre elas, destaca-se glauconita modificada, que apresenta teor total de K_2O que varia de 7 a 14%. O grande desafio para sua utilização agrícola é promover o aumento da solubilidade do K_2O . Nesse sentido, neste trabalho teve-se por objetivo avaliar o efeito da granulometria, temperatura de calcinação, técnicas de calcinação e resfriamento, além da calcinação com corretivos sobre a solubilidade do K_2O da glauconita modificada. No geral, a redução da granulometria e o aumento da temperatura de calcinação a 600 °C proporcionaram aumento da solubilidade do potássio da glauconita modificada. O teor de K_2O solúvel da mistura de corretivo com glauconita modificada, calcinados a 600 °C foi inferior ao da glauconita modificada pura calcinada a 600°C. A mistura de glauconita modificada com corretivo de baixo teor de Mg, calcinados a 1200 °C proporcionou uma solubilidade do K_2O próxima de 100% em ácido cítrico a 2%.

Palavras-chave: Solubilidade. Rocha potássica. Fonte alternativa de potássio. Calcinação. Extrator de potássio.

ABSTRACT

Low domestic production of potassium requires that the country is totally dependent on imports. For this reason, the search for new potassium sources has become a matter of national security. It is known that Brazil has several potassic rocks spread over large part of national territory, among them stands out the modified glauconite, which presents total content of K_2O that ranging from 7 to 14%. The big challenge for agricultural use is to increase the K_2O solubility. Thus, this study had as objective to evaluate the particle size, calcination temperature, calcination and cooling techniques beyond the calcination with corrective on solubility of K_2O of the modified glauconite. In general, reducing the particle size and increasing calcination temperature to 600 °C providing increased of potassium solubility of modified glauconite. The soluble K_2O content of corrective mix with modified glauconite, calcined at 600 °C was lower than the modified glauconite pure calcined at 600 °C. The modified glauconite mixture with corrective of low Mg content, calcined at 1200 °C providing a K_2O solubility close to 100% in citric acid 2%.

Keywords: Solubility. Potassic rock. Alternative sources of potassium. Calcination. Potassium extractor.

1 INTRODUÇÃO

Mais de 90% de todo o potássio utilizado no Brasil é proveniente de importação, sendo os principais fornecedores o Canadá (30%), Rússia (17%), Bielorrússia (15%), Alemanha (10%) e Israel (9%) (AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS- ANDA, 2013). Atualmente, este valor corresponde a um consumo pouco superior a 5 milhões de toneladas de K_2O por ano, importados na forma de KCl (BARBOSA FILHO et al. 2006). Com a expectativa de aumento da população brasileira na ordem de 10% até 2030 (IBOBE, 2015), a demanda por alimento irá aumentar e conseqüentemente o consumo de potássio também.

A produção nacional de potássio ainda é pouco significativa, e concentrada em apenas uma região, Tauquari/Vassouras, localizada no estado de Sergipe (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED; FIGUEIREDO NETO, 2009; LOPES, 2005; RIBEIRO et al., 2010). Todavia, o Brasil dispõe de rochas potássicas com potencial para exploração agrícola, distribuídas por grande parte do território nacional (BARBOSA FILHO et al., 2006). O principal entrave dessas rochas é a baixa solubilidade do potássio.

A glauconita modificada é uma das rochas potássicas com maior potencial para exploração agrícola no Brasil, trata-se de rocha silicática, encontrada na região do município de Cedro do Abaeté-MG, que apresenta teores totais de K_2O que variam entre 6% e 14% (LIMA; UHLEIN; BRITTO, 2007; PIZA et al., 2011; SILVA et al., 2012a). Sua mineralogia é composta basicamente por minerais do grupo das micas, como a glauconita, illita e biotita, além de alguns k-feldspatos e quartzo.

O uso da glauconita modificada moído “*in natura*”, em campo e casa de vegetação, já foi relatado por alguns autores (MORETTI, 2012; PÁDUA, 2012), que constataram a baixa solubilidade do potássio dessa rocha. Por esse motivo, a aplicação de tecnologias que proporcionem aumento do teor

de potássio solúvel é imprescindível para o aproveitamento dessa rocha na agricultura brasileira (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2010; PIZA;FRANÇA;BERTOLINO,2010; SILVA et al., 2012a; SRASRA; TRABELSI-AYEDI, 2000).

A calcinação, moagem, fusão com outros materiais e solubilização ácida, são as técnicas atualmente mais estudadas para a solubilização de rochas. Todas se baseiam em princípios físico-químicos, que visam aumentar a solubilidade da rocha, alterando a estrutura cristalina dos minerais e assim proporcionando a liberação do potássio contido nos minerais (EICHLER, 1983; LEITE, 1985; SILVA et al., 2012a).

Entre estas técnicas, a calcinação a temperaturas elevadas já é utilizada na produção de alguns fertilizantes e corretivos, como os termofosfatos potássicos e cal (GABOS et al., 2006; LEÃO; RAMOS; FONSECA, 2013), indicando que a indústria já detém e domina a tecnologia de calcinação, o que significa que novos estudos podem gerar resultados com uma aplicação mais rápida para a comunidade. As demais técnicas que podem ser aplicadas para a solubilização do potássio da glauconita modificada, ainda carecem de estudos de base e aplicados, porém apresentam grande potencial para utilização em escala industrial (MORETTI, 2012; SILVA, 2012a).

Nesse contexto, no presente trabalho teve-se por objetivo avaliar o efeito da granulometria, do tratamento térmico e do uso de fundentes, na solubilização do potássio da glauconita modificada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo do material

A glauconita modificada foi extraída na região de São Gotardo - MG e moída em moinho do tipo mandíbula, pela empresa mineradora e apresentava granulometria média de 10 mesh (1,680 mm).

Para a separação das classes, foi realizado o quarteamento da glauconita modificada e cada subamostra foi moída e peneirada, até que todo o material adquirisse a granulometria desejada. Com este procedimento, foram obtidas quatro classes granulométricas: menor que 60 mesh (0,280 mm), menor que 100 mesh (0,149 mm), menor que 150 mesh (0,105 mm) e menor que 200 mesh (0,074 mm), totalizando 12 amostras, sendo três repetições para cada classe granulométrica.

Vale ressaltar que neste trabalho levou-se em consideração a viabilidade técnica para a indústria, em função da tecnologia disponível atualmente ou passível de ser implantada em curto prazo. A temperatura máxima de calcinação utilizada neste trabalho levou em consideração trabalhos preliminares de laboratório e a viabilidade econômica da tecnologia disponível atualmente na indústria.

2.2 Distribuição granulométrica e densidade da glauconita modificada

Para determinação da distribuição granulométrica da glauconita modificada, utilizou-se uma amostra de 100g passante na peneira de 0,280 mm. O material foi agitado sequencialmente em um conjunto de peneiras de 0,149, 0,105 e 0,074 mm de malha, e todo o material passante foi coletado e pesado em balança de precisão para determinar a porcentagem de cada fração (BRASIL, 2007; RODELLA; ALCARDE, 2014).

Para a determinação da densidade das amostras, retirou-se quatro alíquotas de 200g de glauconita modificada de cada classe granulométrica, sendo que três

foram calcinadas em forno do tipo mufla a 200, 400 e 600 °C por duas horas cada e uma amostra foi mantida sem calcinação, CONSTITUINDO 16 tratamentos com três repetições cada, e totalizando 48 unidades experimentais (4 granulometrias x 4 temperaturas de calcinação x 3 repetições).

Para a calcinação, o forno mufla foi ligado e as amostras foram inseridas após este atingir a temperatura desejada. Este procedimento foi adotado para simular um padrão industrial de calcinação. Durante um processo de calcinação industrial, o forno é mantido aquecido até que todo o processo acabe evitando-se rachaduras em função da dilatação e contração que pode ocorrer quando o forno é aquecido e resfriado, aumentando a vida útil do sistema.

Depois de calcinada, cada amostra foi resfriada naturalmente em temperatura ambiente e armazenada em recipiente hermeticamente fechado, para evitar reidratação.

Utilizando-se balança de precisão, foi pesada uma alíquota de 50 g de glauconita modificada, para cada uma das 48 amostras e determinou-se o volume de cada uma com o auxílio de proveta. Para a realização deste procedimento, cada amostra foi adicionada na proveta e depois levada à mesa vibratória por 10 segundos, a fim de padronizar o seu empacotamento, e, em seguida fez-se a leitura do volume. O procedimento foi repetido cinco vezes para cada amostra e a média utilizada para o registro da leitura.

Os resultados foram submetidos à análise de variância ao teste de média Scott-Knott com o auxílio do programa Sisvar (FERREIRA, 2011).

2.3 Teor de potássio solúvel em função da granulometria e temperatura de calcinação

Para avaliar o efeito da granulometria e da calcinação, procedeu-se a determinação do teor de K_2O solúvel em dois extratores, água e ácido cítrico, para cada um dos 16 tratamentos (4 granulometrias x 4 temperaturas x 3 repetições).

Para extração do K_2O solúvel em ácido cítrico, foi transferido 1g de glauconita modificada de cada repetição para um erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionou-se 100 mL de ácido cítrico a 2% e agitou-se por 30 min a 80 rpm. Após agitação a solução foi filtrada em papel de filtro de filtragem média, descartando-se os primeiros 20 a 30 mL e coletando-se os 50 mL seguintes para determinação do K_2O (BRASIL, 2007).

Para extração do K_2O solúvel em água, foi transferido 1g de glauconita modificada de cada repetição para um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 50 mL de água destilada e em seguida a solução foi fervida por 10 min. Após resfriada, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, o volume foi completado, homogeneizado e filtrado em papel filtro de filtragem média, descartando-se os primeiros 20 a 30 mL e coletando-se os 50 mL seguintes para determinação do K_2O (BRASIL, 2007).

A determinação do potássio solúvel em ácido cítrico e em água foi realizada em fotômetro de chama, sendo que para cada extrator foi feita uma curva de calibração do aparelho com a própria solução (BRASIL, 2007), eliminando-se assim o efeito matriz de cada extrator. Quando necessário, as diluições foram feitas com o mesmo extrator.

Para interpretação dos resultados efetuou-se teste de média para os dados obtidos em relação à granulometria e regressão para a temperatura para os dois extratores, com o auxílio do programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2011).

2.4 Efeito da calcinação da glauconita modificada com fundentes na solubilidade do potássio

Para avaliar o efeito da calcinação da glauconita modificada associado a carbonatos como fundentes, utilizou-se uma mistura da glauconita modificada, nas granulometrias <60, <100, <150 e <200 meshe corretivo com alto (CD) e baixo (CC) teor de magnésio. Cada tratamento foi composto da mistura de 50% da

glaucionita modificada com 50% de cada corretivo, além de um tratamento contendo apenas a glauconita modificada, sem corretivo, como testemunha. O delineamento experimental fatorial foi inteiramente casualizado, compondo um fatorial de 4(granulometrias) x 3(2 com corretivos e 1 sem corretivo) com três repetições.

A caracterização do corretivo utilizado no experimento encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 Análise dos corretivos utilizados nas misturas com a glauconita modificada

| Identificação | CaO | MgO | PN | ER | PRNT |
|---------------------|---------------|-----|----|-----|------|
| | ----- % ----- | | | | |
| Calcário calcítico | 56 | 0 | 97 | 100 | 97 |
| Calcário dolomítico | 39 | 13 | 97 | 97 | 94 |

PN = poder de neutralização; ER = eficiência relativa; PRNT = poder relativo de neutralização total

Fonte: Brasil (2007)

Utilizando-se cadinho de porcelana, procedeu-se a calcinação de 50g de cada mistura a 600 °C por 2h em forno tipo mufla. Após calcinado, o material foi resfriado em temperatura ambiente e a determinação do teor de potássio solúvel foi efetuada em ácido cítrico a 2%, conforme descrita no item 5.2.3 a determinação em fotômetro de chama (BRASIL, 2007). Os resultados foram comparados pelo teste de média Scott-Knott através do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

2.5 Efeito do tempo de calcinação na solubilidade do potássio da glauconita modificada

Foi avaliado o efeito do tempo de calcinação na solubilidade do potássio da glauconita modificada pura (GM) e em mistura com corretivo de alta (CD) e baixa (CC) concentração de magnésio. Para essa avaliação, utilizou-se a rocha na granulometria de 150 mesh e a temperatura de calcinação de 600°C.

Para cada uma das três combinações (GMP, GM+CD e GM+CC) foram utilizados 27 cadinhos de porcelana, contendo 30g da mistura. Os cadinhos foram levados para o forno mufla pré-aquecido a 600 °C, deixando 3 reservados representando as três repetições do tempo 0. Em seguida, os cadinhos foram removidos três a três nos tempos 0,25 h; 0,5h, 1,0h, 1,5h, 2,0h, 3,0h, 5,0h e 8,0 h de calcinação.

Depois de calcinadas, cada tratamento foi resfriado em temperatura ambiente, a extração do potássio solúvel foi feita em ácido cítrico a 2%, conforme descrita no item 5.2.3 e a determinação em fotômetro de chama (BRASIL, 2007). Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão com o auxílio do programa estatístico R.

2.6 Teor de potássio solúvel em função da calcinação a 1200 °C da glauconita modificada associada a material fundente

Foi avaliado o efeito da calcinação a 1200 °C da glauconita modificada associado a dois corretivos. Neste experimento, foram utilizadas misturas da glauconita modificada, nas granulometrias <60, <100, <150 e <200 mesh com corretivo de alto (CD) e baixo (CC) teor de magnésio. Cada tratamento foi composto da mistura de 50 % da glauconita modificada com 50 % de cada corretivo. O esquema fatorial foi inteiramente casualizado, com 4 (granulometrias) x 2 (corretivos) com 3 repetições.

Utilizando-se cadinho de porcelana, procedeu-se a calcinação de 25g de cada mistura a 1200 °C por 2h em forno tipo mufla, o resfriamento ocorreu em temperatura ambiente. O efeito do procedimento foi observado através da determinação do teor de potássio solúvel em ácido cítrico a 2%, conforme descrito no item 5.2.3 e a determinação em fotômetro de chama (BRASIL, 2007).

Os resultados foram comparados pelo teste de média Scott-Knott através do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Distribuição granulométrica e densidade da glauconita modificada

A separação em classes granulométricas é um processo que tem como principal fator o tamanho da partícula, mas que também deve levar em consideração a sua densidade e forma (SAMPAIO; SILVA, 2007; SILVA et al., 2012b). O resultado obtido na análise granulométrica da glauconita modificada pode ser observado na Figura 1.

Verificou-se que, mesmo o material sendo passante na peneira de 60 mesh, cerca de 50% das partículas possuem tamanho inferior a 150 mesh. Esta variação na granulometria da glauconita modificada pode ser reflexo da ampla variação mineralógica que a rocha apresenta, a qual contempla micas, K-feldspatos e quartzo (SILVA, 2013). Ainda, sobre a importância da caracterização granulométrica, Padilha (2005) relata que diversos testes mostraram que o tamanho de partícula é o fator que mais afeta a tendência de segregação física de matéria-prima de fertilizante, seguido pela densidade.

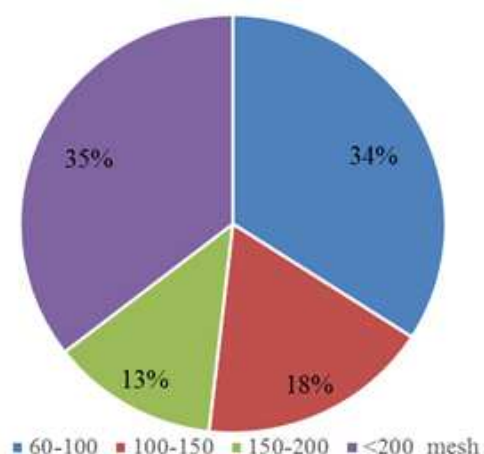


Figura 1 Separação granulométrica da amostra de glauconita modificada utilizada no trabalho

A glauconita modificada apresentou variação na densidade em função da temperatura de calcinação e da granulometria de partícula (Tabela 2). No geral, o aumento da temperatura proporcionou aumento na densidade da glauconita modificada. Para as granulometrias <100 e <200 mesh, as temperaturas de calcinação de 400 °C e 600 °C apresentaram a maior densidade enquanto para a granulometria de <150 mesh, a temperatura de calcinação de 400°C foi que proporcionou a maior densidade, não havendo diferença entre as demais temperaturas. Para a granulometria <60 mesh a glauconita modificada na sua forma natural apresentou a maior densidade, enquanto as temperaturas de calcinação de 200°C e 400°C apresentaram a menor densidade.

Apesar de haver diferença estatística na densidade da glauconita modificada em função da temperatura de calcinação, a variação não ultrapassou 0,11 pontos para a granulometria <60 e 0,04 pontos para as demais granulometrias da glauconita modificada, o que representa muito pouca variação para aplicação prática.

A alteração na densidade foi mais evidente em função da granulometria da glauconita modificada. Independentemente da temperatura de calcinação, a diminuição da granulometria ocasionou em aumento de volume, conseqüentemente diminuição da densidade da glauconita modificada. Resultado semelhante também foi observado por Brandt (2010), em que o autor relata que a granulometria e a densidade alteraram a quantidade de fertilizante aplicado, uma vez que o aparelho dosador é calibrado com base no volume. Ainda em relação ao volume, Padilha (2005) relata que o valor da densidade de um insumo é necessário para o cálculo de sacarias, calibração de alimentadores volumétricos e dimensionamento de armazéns.

Tabela 2 Densidade da glauconita modificada em função da granulometria e da temperatura de calcinação

| Granulometria (mesh) | Natural | gcm ⁻³ | | | | | | | |
|-------------------------|---------|-------------------|------|--------|------|--------|------|-----|--|
| | | 200 °C | | 400 °C | | 600 °C | | | |
| <60 | 1,11 | A a | 0,95 | C a | 0,97 | C a | 1,00 | B a | |
| <100 | 0,78 | B b | 0,77 | B b | 0,79 | A b | 0,79 | A b | |
| <150 | 0,67 | B c | 0,68 | B c | 0,71 | A c | 0,68 | B c | |
| <200 | 0,60 | B d | 0,61 | B d | 0,63 | A d | 0,59 | A d | |

Médias seguidas de mesma letra, maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scoot-Knott a 5% de probabilidade.

Vale ressaltar que a densidade também tem outras aplicações práticas para a indústria, especialmente no planejamento logístico. Um material de menor densidade apresenta maior volume, fazendo com que cada frete transporte menos potássio por unidade de volume. Segundo Theodoro et al. (2006), o transporte da glauconita modificada minimamente processado torna-se viável até cerca de 500 km do seu local de extração, e, acima disso o custo por unidade de potássio pode tornar o processo economicamente inviável.

3.2 Avaliação do efeito da granulometria e temperatura de calcinação sobre o teor de potássio solúvel

Tanto a granulometria quanto a temperatura de calcinação afetaram a solubilidade do potássio da glauconita modificada (tabela 3, figura 2). No geral, a diminuição da granulometria proporcionou aumento do teor de potássio solúvel em água e em ácido cítrico a 2%, em todas as temperaturas de calcinação (Tabela 3).

A diminuição da granulometria aumenta a área específica das partículas da glauconita modificada, fazendo com que as reações entre os agentes solubilizadores, presentes no solo ou adicionados artificialmente à glauconita modificada sejam mais rápidas.

A extração do potássio solúvel em água foi menor do que a extração em ácido cítrico 2%. A extração em água representou o potássio liberado mais rapidamente para o meio, provavelmente o aumento da área específica da glauconita modificada

aumentou o número de arestas que adsorvem o potássio por ligações de baixa energia e de fácil liberação.

Por outro lado, sabe-se que o teor de K_2O solúvel em ácido cítrico a 2% apresenta maior correlação com o potássio assimilado pelas culturas, do que o teor de K_2O solúvel em água ou outros ácidos inorgânicos (MORETTI, 2012), uma vez que as plantas exsudam ácidos orgânicos para o meio, inclusive o ácido cítrico (PIRES et al., 2007; SILVA et al., 2001).

Tabela 3 Teor de potássio solúvel em ácido cítrico e água em função das diferentes granulometrias

| Granulometria | Natural | | 200 °C | | 400 °C | | 600 °C | |
|------------------------------|-------------------------------|---|--------|---|--------|---|--------|---|
| | ----- gkg ⁻¹ ----- | | | | | | | |
| Extração em ácido cítrico 2% | | | | | | | | |
| <60 | 0,61 | B | 0,71 | A | 1,36 | B | 2,80 | B |
| <100 | 0,65 | B | 0,71 | A | 1,33 | B | 2,82 | B |
| <150 | 0,65 | B | 0,72 | A | 1,33 | B | 2,86 | B |
| <200 | 0,72 | A | 0,73 | A | 1,46 | A | 2,96 | A |
| Extração em água | | | | | | | | |
| <60 | 0,34 | B | 0,39 | B | 0,66 | C | 1,10 | B |
| <100 | 0,40 | A | 0,46 | A | 0,70 | C | 1,08 | B |
| <150 | 0,41 | A | 0,44 | A | 0,78 | B | 1,15 | A |
| <200 | 0,43 | A | 0,47 | A | 0,87 | A | 1,17 | A |

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna, dentro de cada extração, não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

O teor de potássio solúvel em água e ácido cítrico a 2% aumentou com a elevação da temperatura de calcinação até 600 °C, sendo que o modelo de equação quadrática foi a que melhor explicou os resultados obtidos (figura 2).

Observa-se na figura 2 que o efeito da temperatura de calcinação foi mais evidente do que o efeito da granulometria (tabela 3). Para o efeito da temperatura de calcinação, o aumento foi próximo de 300% para extração em água e de 400% para a extração em ácido cítrico a 2%, enquanto que para a granulometria, o teor de potássio solúvel aumentou cerca de 20% (médias das extrações em água e ácido cítrico 2%). Segundo Orioli Júnior e Coutinho (2009), a calcinação é o principal tratamento realizado na produção do termopotássio e proporciona elevado aumento na solubilidade do potássio da rocha de origem.

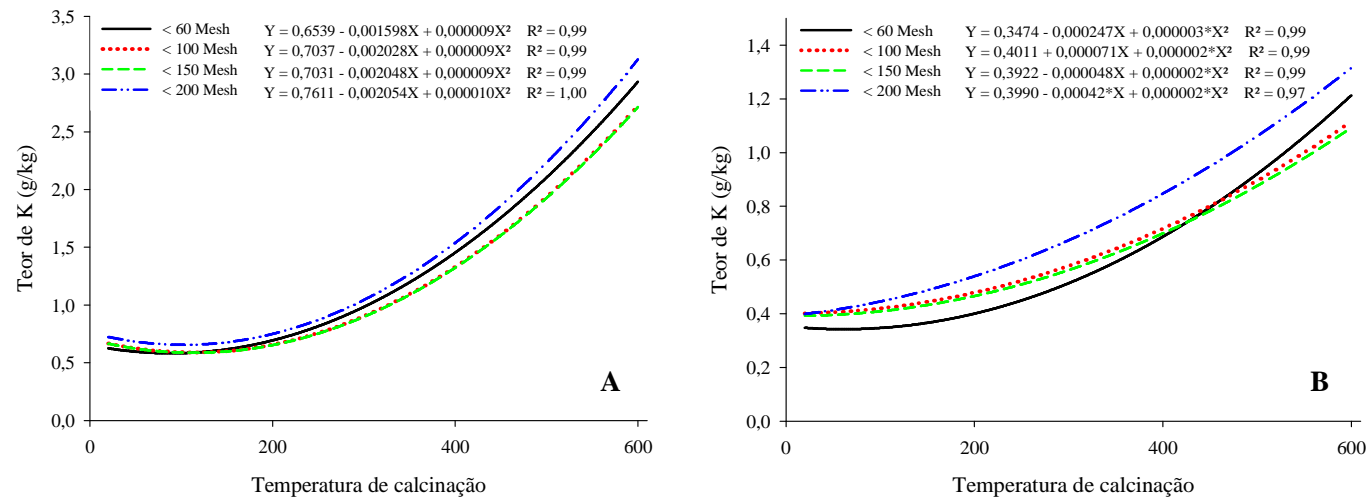


Figura 2 Teor de potássio solúvel em função da temperatura de calcinação da glauconita modificada. Extração em ácido cítrico a 2% (A); extração em água (B). Parâmetros da equação significativos a 5%

A figura 2 indica que, dentro da faixa granulométrica trabalhada (de 60 a 200 mesh), o diâmetro de partícula não foi o principal fator relacionado à baixa solubilidade da glauconita modificada, uma vez que as curvas de teor de K_2O de cada granulometria estão muito próximas

3.3 Efeito da calcinação a 600 °C da glauconita modificada moída pura e em mistura com fundentes, no teor de potássio solúvel

A calcinação da glauconita modificada (GM) é uma técnica que começou a ser estudada na década de 80 (EICHLER, 1983; LEITE, 1985), todavia, a forma de calcinação e a mistura com materiais fundentes ainda é pouco conhecida. O resultado da calcinação da GM com e sem fundente está representada na figura 5. Observa-se que o teor de potássio solúvel dos tratamentos compostos apenas de GM, em todas as granulometrias estudadas, apresenta aproximadamente o dobro dos teores de potássio das misturas GM com 50% de fundente com baixo (CC) e alto (CD) teor de magnésio.

Esta diferença indica que a presença de fundente na calcinação da GM na temperatura de 600 °C não alterou a solubilidade do potássio da rocha a ponto de superar o efeito de diluição do potássio. Todavia, vale ressaltar que, dependendo do nicho de mercado que este material será destinado, a mistura com outros compostos pode agregar valor ao produto.

O efeito de diluição do nutriente é um dos principais problemas a ser superado no processo de solubilização do potássio da glauconita modificada associado a outros materiais como mistura, pois, ao aumentar a concentração do outro componente à glauconita modificada, conseqüentemente o teor total de potássio será reduzido, tornando o material final cada vez mais pobre em potássio. Todavia, estudos mostram que a calcinação da glauconita modificada com carbonato de cálcio pode promover alteração na estrutura cristalina da

rocha com substituição de parte do cálcio por potássio, o que aumentaria a disponibilidade do potássio (EICHER, 1983; SILVA et al., 2012a).

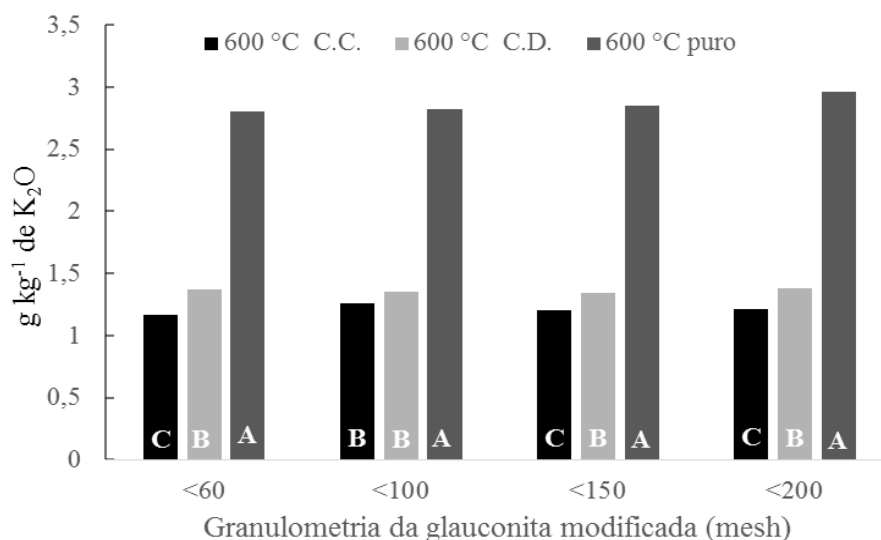


Figura 3 Teor de potássio solúvel em ácido cítrico 2%, em função da adição ou ausência de fundente (CC ou CD) na glauconita modificada. Rótulos seguidos de mesma letra no grupo granulométrico, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade

Comparando-se o teor de potássio das misturas de glauconita modificada com corretivo de baixo teor de Mg (GM+CC) e com alto teor de Mg (GM+CD), a mistura GM+CD apresentou teor de potássio solúvel superior ao da mistura GM+CC, exceto para a granulometria < 100 onde não houve diferença.

Essa diferença deve-se a perda de substâncias voláteis presentes na mistura, principalmente do CO₂ do carbonato dos fundentes, que durante a reação o CaCO₃ perde CO₂ e se transforma em CaO, como a calcinação a 600 °C não é suficiente para promover a queima total do corretivo, essa queima foi parcial e um pouco mais expressiva para os tratamentos em que é composto por GM+CD. A mistura GM+CC perdeu 2% do peso após calcinação, enquanto a mistura GM+CD perdeu 5% do peso, o que pode explicar a diferença entre os tratamentos.

3.4 Efeito do tempo de calcinação na solubilidade do potássio da glauconita modificada na granulometria menor que 150 mesh

O tempo de calcinação alterou o teor de potássio solúvel na glauconita modificada (figura 6). O teor de potássio solúvel aumentou seguindo um mesmo padrão para a glauconita modificada natural e para as misturas com corretivos, sendo que o modelo que melhor representou o efeito do tempo de calcinação a 600 °C na solubilidade do potássio da glauconita modificada foi o $Y = (a*X)/(b+X)$, conforme demonstrado na figura 6.

A estimativa obtida pelas equações indica que o tempo de 01h30min foi suficiente para atingir 98% da solubilidade máxima alcançada nos três tratamentos (figura 6). Os teores de potássio solúvel nos tratamentos em que se utilizou como fundente o calcário dolomítico foram sempre maiores do que onde se utilizou como fundente o calcário calcítico. A calcinação da rocha sem adição de fundente proporcionou teor de potássio solúvel de $2,38 \text{ gkg}^{-1}$ no tempo de 01h30min, superior aos tratamentos que receberam fundente na mistura. Entre os que receberam corretivo, o tratamento V+CD proporcionou teor médio de K_2O de $1,32 \text{ gkg}^{-1}$, superior ao observado na mistura V+CC que foi de $1,10 \text{ gkg}^{-1}$.

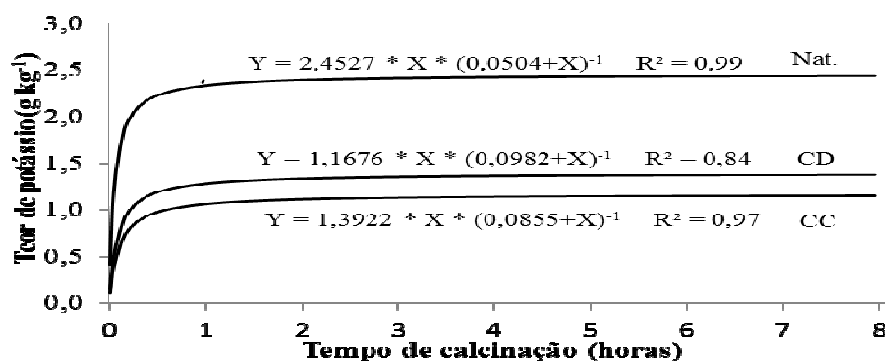


Figura 4 Teor de potássio solúvel em ácido cítrico 2% em função do tempo de calcinação da glauconita modificada e da mistura com corretivo. Nat = glauconita modificada natural. CD = Mistura de glauconita modificada com corretivo com alto teor de Mg. CC = Mistura de glauconita modificada com corretivo com baixo teor de Mg

Vale ressaltar que o tempo de calcinação é um fator crítico para o processo de solubilização do potássio da glauconita modificada, pois, o gasto de energia é alto, significando que quanto menor o tempo de calcinação menor será o custo final.

3.5 Efeito da calcinação a 1200 °C da glauconita modificada associado ao corretivo, no teor de potássio solúvel

Houve diferença no teor de potássio solúvel, em função da granulometria, das misturas da glauconita modificada com o fundente de alto (CD) e baixo (CC) teor de magnésio, calcinados a 1200 °C (tabela 6). Dentro de cada mistura (GM+CD ou GM+CC), a granulometria <200 mesh proporcionou maior solubilidade do potássio, seguidos pela classe granulométrica <150 e <100 mesh que, não diferiram entre si e, apresentaram médias superiores às observadas na granulometria <60 mesh. Esse resultado deve-se a maior superfície de contato que as partículas de menor diâmetro apresentam, facilitando a reação entre os materiais.

Tabela 4 Teor de potássio em ácido cítrico 2% em função da calcinação da glauconita modificada associado a dois tipos de corretivos

| Granulometria | 1200 °CCD | 1200 °CCC |
|---------------|---------------|-----------|
| | ----- % ----- | |
| <60 | 2,34 Ca | 2,72 Ca |
| <100 | 3,74 Bb | 6,68 Ba |
| <150 | 4,09 Bb | 6,82 Ba |
| <200 | 5,14 Ab | 7,89 Aa |

Glaucônita modificada pura 1200°C:2,6%

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade

Houve diferença no teor de potássio solúvel entre as misturas GM+CC e GM+CD calcinados a 1200 °C. Para as granulometrias <200, <150 e <100 mesh, a mistura GM+CC proporcionou maior solubilidade do potássio do que a

mistura GM+CD, enquanto que para a granulometria <60 não houve diferença significativa para o teor de potássio solúvel.

O fundente com baixo teor de magnésio (CC) calcinado a 1200 °C com a glauconita modificada possibilitou que a mistura entrasse em início de fusão, enquanto que para a mistura GM+CD, a temperatura de 1200 °C não foi suficiente para se atingir a mudança de estado físico da mistura, indicando que o fundente CC proporcionou à mistura, uma temperatura de fusão menor do que a necessária para fundir a mistura GM+CD.

Segundo Dana (1969), o CaCO_3 e o MgCO_3 possuem 44 e 52 % de CO_2 respectivamente, o que significa que as misturas GM+CC e GM+CD têm potencial para perder cerca de 25% do seu peso por volatilização. Neste trabalho, observou-se que a mistura GM+CC apresentou maior perda de substâncias voláteis em relação à outra mistura, provavelmente porque a mistura GM+CD não atingiu o ponto de fusão na temperatura de 1200 °C.

Por fim, este trabalho possibilitou uma melhor compreensão do efeito da temperatura e granulometria no processo de solubilização do potássio da glauconita modificada e servirá de base para o desenvolvimento e produção de novos insumos a partir desta matriz mineral ou de outras, cujas características sejam semelhantes.

4 CONCLUSÃO

A calcinação a 600 °C aumentou a solubilidade da glauconita modificada em cerca de 4 vezes em relação à glauconita modificada natural

O tempo de 02h00min de calcinação é suficiente para se obter a solubilidade máxima que esta tecnologia proporciona.

A calcinação a 1200 °C da glauconita modificada misturado com corretivo de baixo teor de magnésio foi a que proporcionou a maior solubilidade do potássio, cerca de 100 vezes em relação ao teor da rocha natural.

A calcinação da mistura GM+CC, na granulometria inferior a 200 mesh, calcinados a 1200 °C proporcionou solubilidade próxima de 100% em ácido cítrico a 2%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DCS/UFLA e a Associação dos Mineradores de Pains (AMPAR) pelo apoio e disponibilização de equipamentos e recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho, as agencias CNPq, CAPES e FAPEMIG pela concessão de bolsa de estudo e apoio financeiro para realização e apresentação do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário estatístico**. Brasília, 2013.

BARBOSA FILHO, M. P. et al. Aplicação de rochas silicáticas como fontes alternativas de potássio para a cultura do arroz de terras altas. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 63-84, 2006.

BRANDT, M. A. **Projeto conceitual de um dosador de fertilizante granulado**. 2010. 67f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Panambí, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 31 jul. 2007. Seção 1, p. 11.

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1969. v. 2, 642 p.

EICHLER, V. **Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa**. 1983. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1983.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computerstatisticalanalysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, nov./dez. 2011.

GABOS, M. B. et al. Lixiviação de potássio aplicado ao solo na forma de cloreto de potássio e de termofosfato potássico fundido. In: FERTBIO, 1., 2006, Bonito. **Anais...** Bonito: Embrapa, 2006. 1 CD ROM.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. et al. Tecnologias de aplicação de glaucomita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2009, Brasília. **Anais...** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. p. 111-119.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. 645 p.

LEÃO, T. S. V.; RAMOS, M. C.; FONSECA, T. A. O. Eficiência energética: a utilização de combustíveis no processo de calcinação. **Conexão Ciência**, Formiga, v. 8, n. 2, p. 1-15, 2013.

LEITE, P. C. **Efeito de tratamentos térmicos em misturas de Verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnésiano, na mistura de potássio e fósforo**. 1985. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1985.

LIMA, O. N. B.; 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**, São Paulo, v. 37, p 204-215, 2007. Supl. 4.

LOPES, A. S. Reservas de minerais potássicos e produção de fertilizantes potássicos no Brasil. YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2005. p.21-32.

MORETTI, B. S. **Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio**. 2012. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

ORIOLO JÚNIOR, V.; COUTINHO, E. L. M. Effectiveness of fused magnesium potassium phosphate for Marandú grass. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 6, p. 1855-1862, 2009.

PADILHA, C. S. **Uniformidade de aplicação de fertilizantes características físicas**.2005. 83 p. Monografia (Graduação em Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PÁDUA, E. J. **Rochagem como adubação complementar para culturas oleaginosas**.2012.92 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

PIRES, A. M. M. et al. Ácidos orgânicos na rizosfera e fitodisponibilidade de elementos-traço originários de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 7, p. 917-924, jul. 2007.

PIZA, P. A. T. et al. Verdete da região do Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. **Geociências**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 345-356, 2011.

PIZA, P. A. T.; FRANÇA, S.; BERTOLINO, L. C. Caracterização mineralógica de fontes alternativas para potássio. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. p. 1-7.

RIBEIRO, L. S. et al. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 34, n. 3, p. 891-897, maio/jun. 2010.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J. C. **Requisitos de qualidade física e química de fertilizantes minerais**. Disponível em: <<http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Qualidade%20Fertilizantes%20-%20Rodella%2003.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

SILVA, A. A. S. et al. Caracterização do verdete de cedro do abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Holos**, Natal, v. 5, n. 28, p 42-51, 2012b.

SILVA, A. A. S. et al. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n.3, p. 1062-1074, 2012a.

SILVA, F. A. M. et al. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 19, n. 2, p. 193-196, 2001.

SILVA, F. A. N. G.; SAMPAIO, J. A. análise granulométrica por peneiramento. In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. (Org.). **Práticas laboratoriais em tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. v. 1, p. 55-74.

SILVA, R.R. **Extração de potássio para uso como fertilizantes a partir de rochas silicatadas**. 2013. 42 p. Monografia (Especialização em Engenharia de Recursos Minerais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SRASRA, E.; TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of activated glauconite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 17, n. 2, p. 71-84, July 2000.

THEODORO, S. H. et al. Experiências de uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 263-292, 2006.