

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO E DA ADIÇÃO DE
CALCÁRIO DOLOMÍTICO NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO
DE POTÁSSIO DO SIENITO NEFELINICO DE POÇOS DE
CALDAS*

V. FAQUIN**
T. KINJO***
E. MALAVOLTA****

RESUMO

Com o objetivo de determinar o efeito do tratamento térmico e da mistura de calcário dolomítico, na liberação de K do sienito nefelinico (rocha potássica de Poços de Caldas), este experimento foi realizado. Assim, o sienito nefelinico e o calcário dolomítico, foram misturados nas proporções de 1:1 e 3:1 e calcinados nas temperaturas de 1.000,

*Recebido para publicação em 08/10/86.

Parte da Dissertação de Mestrado apresenta da pelo primeiro autor à E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP, Piracicaba, SP.

**Departamento de Ciência do Solo - ESAL, Lavras, M.G.

***Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes, E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba

****CENA - USP, Piracicaba, SP.

1.100, 1.200 e 1.300°C e Fusão. Os materiais calcinados, bem como a rocha "in natura", apenas moída, foram submetidos a equilíbrios por períodos de 1, 4, 8, 12, 24, 36 e 48 horas, em água, na relação 1:100, com agitação contínua. Os resultados mostraram que a calcinação e a adição de calcário dolomítico, aumentaram a liberação de K do sienito nefelínico, sendo que os melhores efeitos foram verificados na proporção de mistura 1:1, quando calcinados nas temperaturas de 1.000 e 1.100°C.

INTRODUÇÃO

Grande parte dos solos das regiões tropicais úmidas são bastante intemperizados e, portanto, com baixo teor de minerais primários ricos em potássio (K). Como nestes solos predominam minerais de argila com baixa capacidade de troca de cátions, a retenção de K é limitada. Assim, a lixiviação desse nutriente, pode atingir quantidades substanciais, especialmente quando fertilizantes solúveis são aplicados em doses elevadas.

Quase todo o K consumido na agricultura brasileira, é na forma de cloreto de potássio, e toda a demanda é atendida por importações, o que promove um grande dispêndio de divisas. Embora esteja previsto o início de produção desta fonte, com a entrada em operação do projeto Taquari-Vassouras da PETROMISA em Sergipe, estima-se que este complexo industrial deverá

produzir aproximadamente 25% da demanda do País (TAVORA, 1982).

Estudos sobre fontes alternativas de K para a indústria nacional de fertilizantes, a partir de fontes não convencionais, em substituição ao K importado, tornam-se valiosos. É o que ressaltam VALARELLI e GUARDANI (1981), chamando a atenção para as rochas potássicas silicatadas (Sienito Nefelinico), localizadas no planalto de Poços de Caldas, M.G. São rochas alcalinas, insaturadas em sílica, denominadas por feldspatos potássicos (ortoclásico e sanidina), nefelina e igrina. A ação hidrotermal promoveu profundas alterações nas composições químicas e mineralógicas destes minerais dando origem a chamada "rocha potássica". Diversas análises tem demonstrado teores de K_2O que variam de 7 a 15%, com uma maior frequência entre 12 a 14%, o que leva a uma reserva total de 350 milhões de toneladas de K_2O (VALARELLI e GUARDANI, 1981).

Mensões sobre o potencial de utilização agrícola das rochas potássicas de Poços de Caldas, tem sido acumuladas nas últimas décadas (FRAYA, 1950; ILCHENCO e GUIMARÃES, 1953; 1954 e 1955; CARVALHO, 1965; OLIVEIRA, 1965; ABREU, 1973 e VALARELLI e GUARDANI, 1981), que ressaltam a privilegiada localização geográfica desta reserva, dentro das regiões Centro e Sul, maiores consumidoras de fertilizantes do País.

Tem sido demonstrado, que esta rocha apresenta baixa solubilidade (ILCHENCO e GUIMARÃES, 1953; CATANI e GALLO, 1960; SIQUEIRA e GUEDES, 1977 e SIQUEIRA *et alii*, 1985), o que a inviabiliza para o uso inatura como fonte direta de K às plantas. Este fato indica a necessidade

de se estudar processos físicos, químicos e microbiológicos, com a finalidade de facilitar a liberação de K preso na rede cristalina do mineral. Com relação ao tratamento térmico, alguns trabalhos tem mostrado efeito favorável na liberação de K, principalmente quando a rocha é misturada a um fundente, no caso o calcário (SIQUEIRA e GUEDES, 1977; KLAMT *et alii*, 1978b e VALARELLI e GUARDANI, 1981).

No presente trabalho, procurou-se estudar o efeito do tratamento térmico do Sienito Nefelínico, adicionado de Calcário Dolomítico, na solubilidade do K da rocha, através da taxa de liberação de K em água, em condições de depleção da solução e a concentração de equilíbrio de K na solução, a partir da qual, a dissolução do material é constante.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo e composição química das misturas de Sienito Nefelínico e Calcário Dolomítico.

O Sienito Nefelínico (SN) e o Calcário Dolomítico (CD) foram moídos em moinho de disco e passados em peneira de 150 mesh. Após a mistura na proporção 1:1 (50% SN + 50% CD) e na proporção 3:1 (75% SN + 25% CD), foram homogeneizados e calcinados nas temperaturas de 1.000, 1.100, 1.200 e 1.300°C e fusão, sendo esta última em torno de 1.450°C, com um patamar de 4 horas. Quando frios, foram novamente moídos em moinho de disco e passados em peneira de 150 mesh. Ressalta-se, que estas operações foram realizadas nos laboratórios e nos fornos da Mineração Curimbaba de Poços de Caldas, M.G.

Os teores totais de K_2O , CaO e MgO dos materiais obtidos, foram determinados pelo método de fusão com Na_2CO_3 (JACKSON, 1970), com dissolução da pastilha com HCl . O K do extrato foi determinado em espectrofotômetro de chama e o Ca e o Mg pelo método do EDTA. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química do Solo do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da ESALQ.

Determinação da concentração de equilíbrio e da taxa de liberação de K das misturas obtidas

Com o objetivo de verificar a concentração a partir da qual a dissolução do mineral é constante, as misturas de SN e CD calcinadas, bem como o SN-natural, apenas moído e passado em peneira de 150 mesh, foram submetidos a equilíbrios por períodos de 1, 4, 8, 12, 24, 36 e 48 horas, em água, na relação 1:100, com agitação contínua. Após cada período de agitação, procedeu-se uma centrifugação a 1.500 rpm por 15 minutos, retirada do sobrenadante e renovação da água. A determinação do K no sobrenadante foi feita em espectrofotômetro de chama. Com os resultados obtidos, determinou-se a concentração de equilíbrio e a taxa de liberação de K em água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química das misturas de SN e CD calcinadas.

Os teores totais de K_2O , CaO e MgO dos materiais obtidos, são apresentados na Tabela 1. Verifica-se que o SN-natural, apenas moído, apresentou um teor de K_2O de 12,5%, demonstran-

TABELA 1. Teores totais de K_2O , CaO e MgO das misturas de Sienito Nefelínico (SN) e Calcário Dolomítico (CD), submetidas às temperaturas de calcinação indicadas (Média de 2 repetições).

Proporção SN:CD	Temperatura Calcinação (°C)	Teores Totais (%)		
		K_2O	CaO	MgO
1-1:1	1.000	8,7	17,4	9,3
2-3:1	1.000	11,2	8,2	4,2
3-1:1	1.100	8,6	16,9	10,0
4-3:1	1.100	11,2	8,3	4,1
5-1:1	1.200	8,5	16,9	10,3
6-3:1	1.200	11,1	8,1	4,5
7-1:1	1.300	7,7	17,0	10,1
8-3:1	1.300	10,5	8,3	4,7
9-1:1	fusão	6,1	16,4	10,4
10-3:1	fusão	9,4	8,4	4,7
11-SN-natural	sem	12,5	-	-
12-CD-natural	sem	-	25,5	17,3

do que a amostra utilizada nesta pesquisa, foi representativa da reserva desta rocha, visto que teores de 12 a 14% de K_2O tem sido determinados com frequência (FRAYA, 1950; ILCHENCO e GUIMARÃES, 1953; 1954 e 1955; SIQUEIRA, 1978 e KLAMT *et alii*, 1978a). Com a mistura de calcário dolomítico, como era de se esperar, houve redução no teor de K_2O , o que vem ser uma desvantagem, pois maior quantidade de material de verá ser transportado e aplicado, por unidade de K_2O , embora, a mistura apresenta na sua composição, CaO e MgO , que além de atuar como corretivo da acidez do solo, também fornece Ca e Mg às plantas.

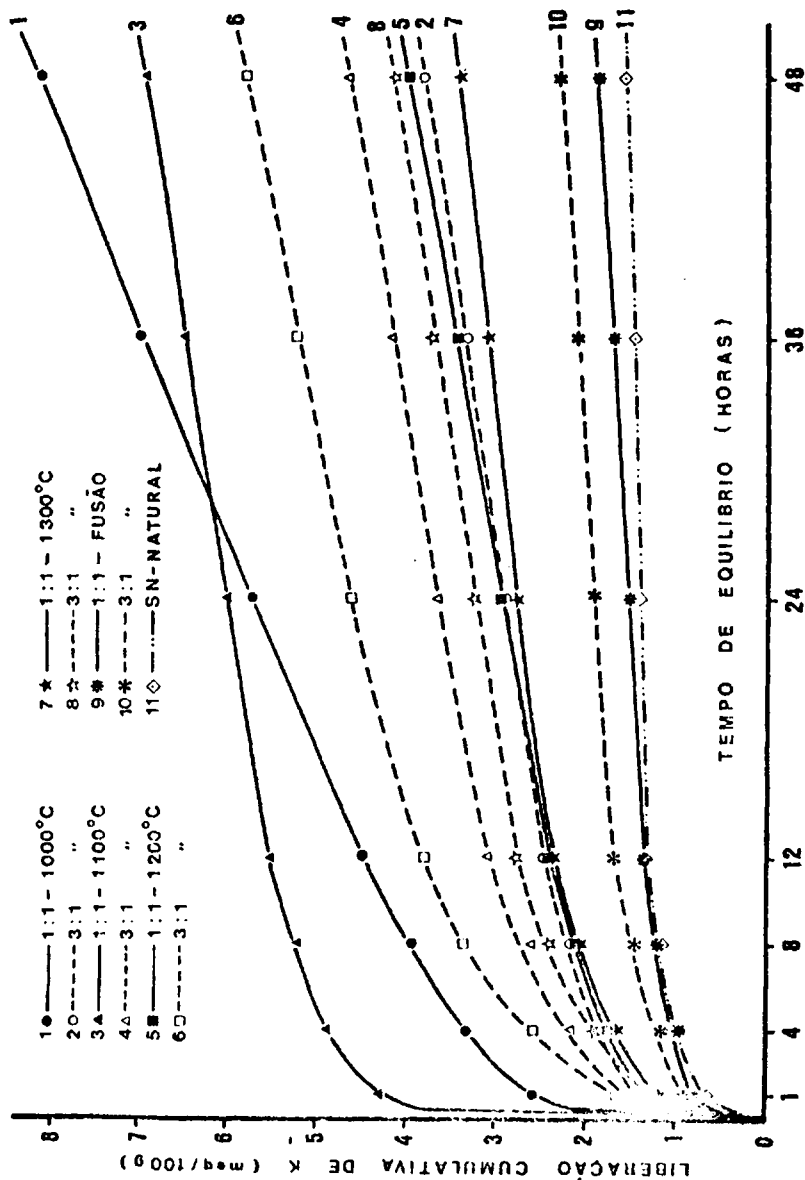
Observa-se ainda (Tabela 1) que com o aumento da temperatura de calcinação, em ambas as proporções de mistura de SN e CD, ocorre uma redução gradativa do teor total de K_2O , sendo que não foi encontrada uma explicação para tal fato.

Concentração de equilíbrio e taxa de liberação de K em água.

Os resultados de liberação de K em água, dos materiais de rocha calcinados, bem como do SN-natural, são apresentados na Tabela 2 e Figura 1. Observa-se que houve um efeito positivo da calcinação na liberação de K, em ambas as proporções de mistura de SN e CD, quando comparados com o SN-natural. As taxas de liberação de K, bem elevadas no início, diminuíram progressivamente tendendo a um valor constante a partir de 12 horas de agitação, em todos os tratamentos. Era de se esperar, que os tratamentos em que o SN participa em 75% da mistura, por conter maiores quantidades de K total (Tabela 1), apresentasse maior liberação deste

TABELA 2: Efeito da temperatura de calcinação e da proporção de Sienito Nefelínico (SN): Calcário Dolomítico (CD), na liberação de K em água, na relação 1:100, com renovação da água após agitação nos tempos indicados (média de 2 repetições).

Proporção SN:CD	Temperatura Calcinação	Liberação cumulativa de K em água						Teor de K do material		K liberado em 48 horas
		1h	4h	8h	12h	24h	36h	48h	material	
		meq K/100g material						meq K/100g material		
	°C									
1 - 1:1	1.000	2,59	3,32	3,94	4,48	5,69	6,97	8,18	185,11	4,42
2 - 3:1	1.000	1,42	1,66	2,18	2,48	2,90	3,34	3,81	238,30	1,60
3 - 1:1	1.100	4,29	4,89	5,22	5,48	6,00	6,49	6,96	182,98	3,80
4 - 3:1	1.100	1,51	2,16	2,63	3,10	3,66	4,18	4,67	238,30	1,96
5 - 1:1	1.200	1,28	1,74	2,10	2,42	2,94	3,46	3,99	180,85	2,21
6 - 3:1	1.200	1,65	2,58	3,34	3,80	4,61	5,25	5,82	236,17	2,46
7 - 1:1	1.300	1,09	1,66	2,06	2,39	2,79	3,12	3,42	163,83	2,09
8 - 3:1	1.300	1,32	1,87	2,42	2,77	3,25	3,74	4,16	223,40	1,86
9 - 1:1	Fusao	0,80	0,59	1,19	1,34	1,53	1,71	1,89	129,79	1,46
10 - 3:1	Fusao	0,85	1,16	1,44	1,69	1,93	2,12	2,30	200,00	1,15
11 - SN-natural	sem	0,66	1,01	1,18	1,33	1,41	1,49	1,57	265,95	0,59



gura 1 - Liberação cumulativa de K dos tratamentos de SN:CD calcinados e SN-na total, em água, na relação 1:100, com agitação e renovação da água nos tempos indicados (média de 2 repetições).

elemento, o que não se verificou; uma maior quantidade de CD na mistura, promoveu maior liberação de K em relação ao total contido no material, à exceção da temperatura de 1.200°C (Tabela 2). Estes resultados confirmam os observados por KLAMT *et alii* (1978b), que determinaram um efeito positivo da calcinação do SN misturado a CaCO_3 , na liberação de K.

Verifica-se ainda, que com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma tendência de redução na liberação de K (Tabela 2 e Figura 1); isto deve estar relacionado à fusão e reprecipitação de minerais, particularmente de sílica, aumentando a estabilidade dos mesmos (KLAMT *et alii*, 1978b).

Com relação à percentagem de K extraído do total contido no material, durante o período experimental utilizado, verifica-se um efeito favorável da proporção 1:1 (50% SN + 50% CD), nas temperaturas de 1.000 e 1.100°C (Tabela 2 e Figura 2). Para as outras temperaturas, poucas diferenças foram observadas. Na proporção 1:1, o aumento da temperatura de calcinação promoveu uma redução na percentagem de K extraído; na proporção 3:1 (75% SN + 25% CD), observou-se maior extração na temperatura de 1.200°C , com uma redução nas outras temperaturas (Figura 2). Observou-se ainda, que houve efeito positivo da calcinação, em relação à rocha "in natura", em ambas as proporções de mistura SN:CD.

Na Tabela 3, constam as concentrações de K na solução dos tratamentos suspensos em água, na relação 1:100, com agitação por tempo de 1 a 48 horas, com renovação da água. Para melhor visualização e discussão dos resultados,

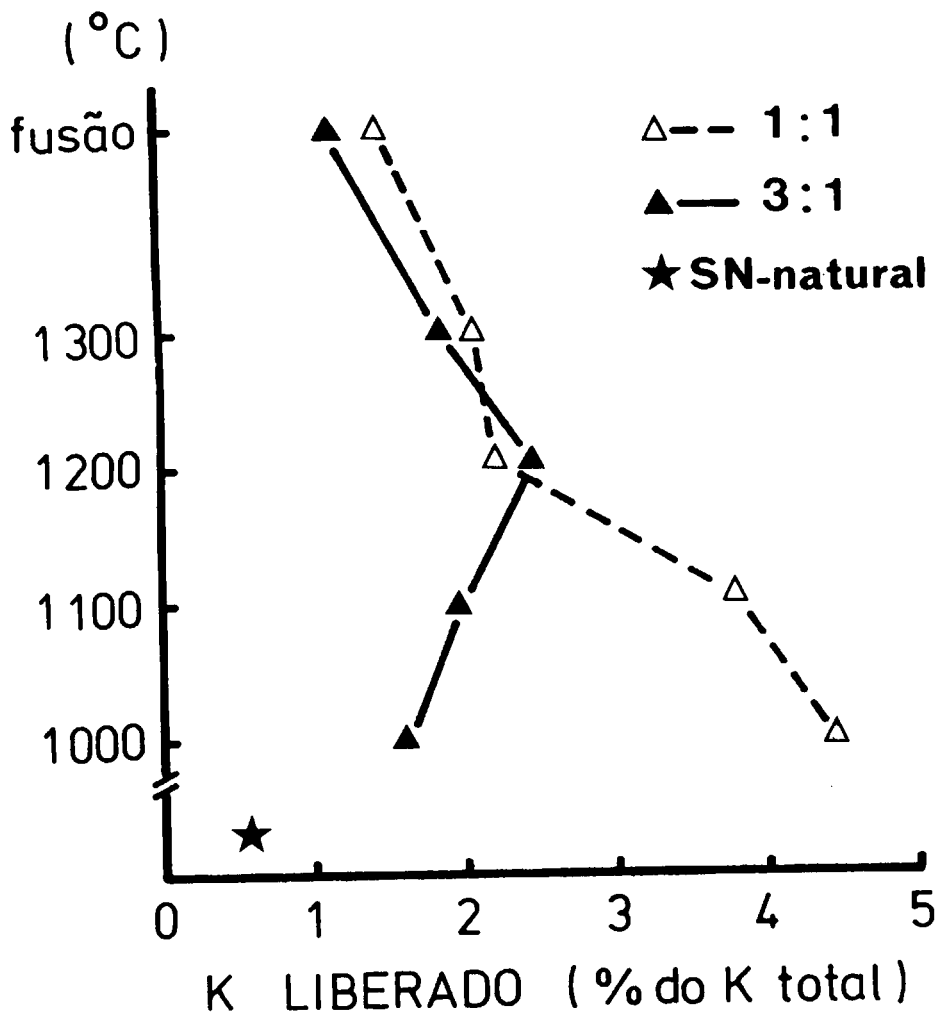


Figura 2 - Percentagem de K liberado do total contido nos materiais de rocha calcinados e do SN - natural (média de 2 repetições).

TABELA 3: Efeito da temperatura de calcinação e proporção de Sienito Nefelítico (SN): Calcário Dolomítico (CD) na concentração de equilíbrio de K (m moles/L), em água, na relação 1:100, com renovação da água após agitação nos tempos indicados (média de 2 repetições).

Proporção SN:CD	Temperatura Calcinação	Concentração de equilíbrio de K						
		1h	4h	8h	12h	24h	36h	48h
		m moles K/L						
1 - 1:1	1.000	0,259	0,075	0,061	0,054	0,120	0,126	0,120
2 - 3:1	1.000	0,142	0,045	0,032	0,029	0,041	0,044	0,046
3 - 1:1	1.100	0,429	0,638	0,032	0,026	0,051	0,049	0,046
4 - 3:1	1.100	0,151	0,065	0,046	0,046	0,056	0,051	0,049
5 - 1:1	1.200	0,128	0,050	0,032	0,032	0,051	0,051	0,052
6 - 2:1	1.200	0,165	0,094	0,075	0,046	0,080	0,064	0,055
7 - 1:1	1.300	0,109	0,058	0,040	0,032	0,040	0,032	0,030
8 - 3:1	1.300	0,132	0,055	0,054	0,035	0,048	0,049	0,043
9 - 1:1	Fusão	0,080	0,019	0,020	0,015	0,018	0,019	0,018
10 - 3:1	Fusão	0,089	0,028	0,028	0,025	0,024	0,018	0,018
11 - SN.natural	sem	0,066	0,035	0,016	0,015	0,008	0,008	0,008

alguns tratamentos são apresentados na Figura 3. Observa-se que a concentração de equilíbrio foi alcançada, para todos os tratamentos, a partir de 12 horas de agitação. A calcinação, bem como a adição de CD, apresentaram efeito positivo, tanto na liberação inicial de K, como na concentração de equilíbrio, quando comparadas com a SN-natural.

O tratamento 1 (1:1 - 1.000°C), embora com uma menor taxa inicial de liberação de K em relação ao tratamento 3 (1:1 - 1.100°C), apresentou a maior concentração de equilíbrio, em torno de $0,12 \text{ m moles.l}^{-1}$, valor bem acima do atingido pelo SN-natural, em torno de $0,8 \times 10^{-2} \text{ m moles.l}^{-1}$ (Figura 3). Portanto, houve um aumento de 15 vezes na taxa de liberação de K. KLAMT *et alii* (1978b), determinou que a concentração de K na solução de equilíbrio do SN, aumentou de $0,6 \times 10^{-2} \text{ m moles.l}^{-1}$ para $7,0 \times 10^{-2} \text{ m moles.l}^{-1}$, pela calcinação da rocha a 1.000°C, quando misturada com 25% de CaCO_3 .

Segundo HUANG *et alii* (1968), os íons H^+ são provavelmente a causa da maior liberação de K estrutural e da alteração dos minerais durante a intemperização. Dentro deste conceito, destacam-se os estudos de MORTLAND (1958); MORTLAND e LAWTON (1961) e HUANG *et alii* (1968), que ressaltaram em estudos com variação do pH da solução, o efeito de H^+ na liberação do K da estrutura de minerais finamente moídos. Este fato foi também observado para o SN, quando utilizou-se acetato de amônio pH 5,0, em comparação com a água (KLAMT *et alii*, 1978b). Neste estudo evidenciou-se que, com o abaixamento do pH da solução, a liberação inicial de K foi aumentada, mas a taxa de liberação não foi muito afetada.

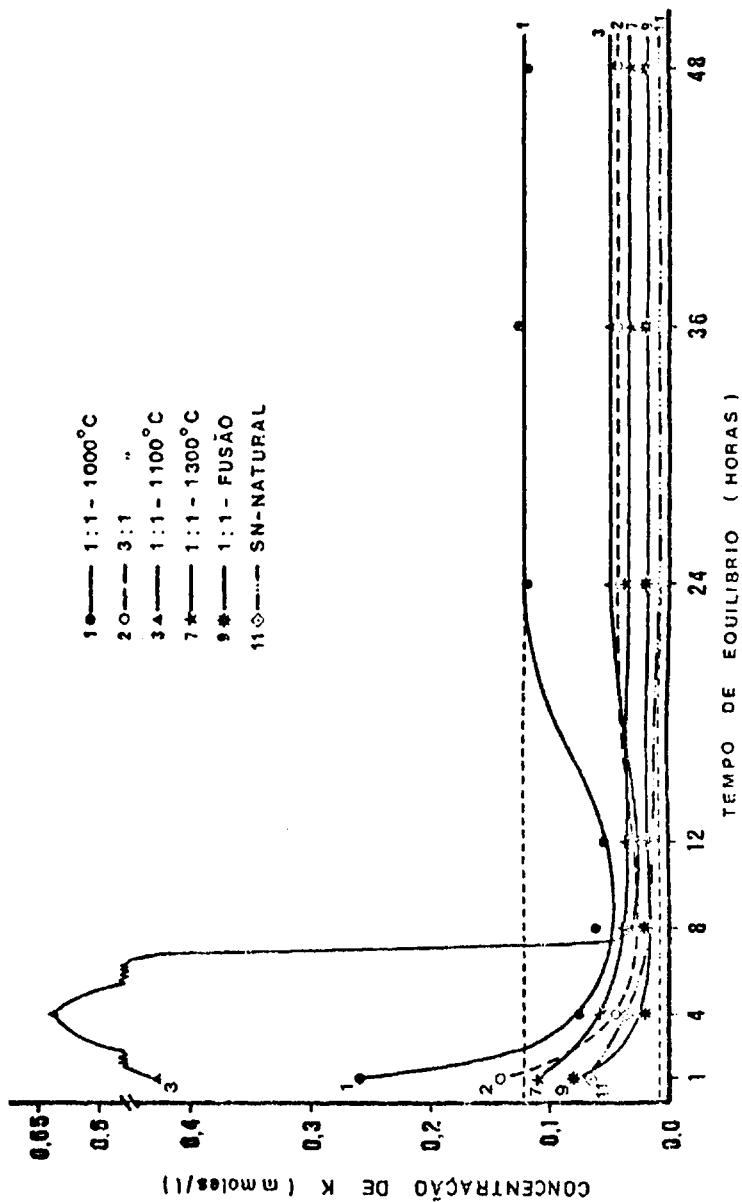


Figura 3 - Concentração de equilíbrio de K em água (m moles/l) do SN-natural e após mistura com CD e calcinação nas temperaturas indicadas (média de 2 repetições).

Portanto, sob condições de solo, onde vários fatores interagem, a liberação de K dos tratamentos para as plantas, deverá ser diferente dos valores obtidos em água. Principalmente em solos das regiões tropicais, altamente intemperizados e lixiviados, predominantemente ácidos e de baixa fertilidade, mantendo baixa concentração de nutrientes na solução. Nestas condições, um fertilizante de lenta solubilidade e de efeito corretivo da acidez, seria de grande interesse, visto o alto potencial de perdas de K por lixiviação, devido a baixa CTC destes solos, bem como a alta precipitação pluviométrica desta região.

Assim sendo, uma avaliação agrônômica destes materiais, torna-se necessária e, de acordo com MIELNICZUK e SELBACH (1978), o método de cultivos sucessivos poderá dar boa estimativa da quantidade de K disponível de fontes de baixa solubilidade, como é o caso de rochas.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- (1) a concentração de equilíbrio de K em solução foi alcançada a partir de 12 horas de contato;
- (2) houve um efeito positivo de calcinação e da mistura de calcário dolomítico, na liberação de K no sienito nefelínico, em água;
- (3) a proporção 1:1 (50% SN + 50% CD), promoveu as maiores taxas de liberação de K e as maiores concentrações de equilíbrio, nas temperaturas de calcinação de 1.000 e

1.100°C;

- (4) o total de K extraído em água no período experimental utilizado, variou entre 0,59 e 4,42% do total, sendo os maiores valores obtidos nos tratamentos acima citados.

SUMMARY

EFFECT OF THERMAL TREATMENT AND ADDITION OF DOLOMITIC LIMESTONE ON THE KINETICS OF POTASSIUM RELEASE OF NEPHELINIC SIENITE FROM POÇOS DE CALDAS, M.G., BRAZIL.

An experiment was carried out in order to study the effects of thermal treatment and of the addition of dolomitic limestone on the release of potassium from a nephelinic sienite from Poços de Caldas. The potassium silicate was blended with dolomitic limestone in the proportions, respectively, of 1:1 and 3:1. The mixtures were calcined at the temperatures of 1000, 1100, 1200 and 1300°C and subject to fusion. The materials afterwards were shaken with water (ratio 1:100, w/v) for 1, 4, 8, 12, 24, 36 and 48 hours. The untreated K rock was used as control. Both thermal treatment and addition of dolomitic limestone, increased the liberation of K which was higher when the mixture was prepared using the 1:1 ratio and the temperatures of calcination were

in the range of 1000 - 1100°C.

AGRADECIMENTOS

A Mineração Curimbaba Ltda, de Poços de Caldas, M.G., pela preparação e fornecimento do material utilizado.

LITERATURA CITADA

- ABREU, S.F., 1973. *Recursos minerais do Brasil*. 2.^a ed. São Paulo, Edgar Blucher, EDUSP, v.1, p.88-103.
- CARVALHO, L.F.A., 1965. Rochas alcalinas como matéria-prima para a indústria de sais solúveis de potássio. Rio de Janeiro, DNPM (Boletim 43).
- CATANI, R.A. & J.R.GALLO, 1960. A disponibilidade de potássio da leucita de Poços de Caldas estudada por meio do arroz. *An. E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, 17:29.
- FRAYA, R., 1950. Rocha potássica. *Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, 15(87):85-86.
- HUANG, P.M.; L.S.CROSSON & D.A.RENNIE, 1968. Chemical dynamics of potassium release from potassium minerals common in soils. In: *9th Int. Congress at Soil Science*, Austrália, v. 2, p.705-712.

- ILCHENCO, V. & D. GUIMARÃES, 1953. Sobre a possibilidade de utilização agrícola dos sienitos nefelínicos de Poços de Caldas, do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, I. T.I., 15p. (ITI, avulso, 15).
- ILCHENCO, V. & D. GUIMARÃES, 1954. Rochas com pseudo-leucita de Poços de Caldas. *Boletim de Agricultura*, Belo Horizonte, 3:11-13.
- ILCHENCO, V. & D. GUIMARÃES, 1955. Processo de composição das rochas alcalinas do planalto de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais. *Boletim de Agricultura*, Belo Horizonte, 4:59-74.
- JACKSON, M.L., 1970. *Soil chemical analysis*. Madison, University of Wisconsin. 898p.
- KLAMT, E.; P. SCHNEIDER & J. MIELNICZUK, 1978a. Características mineralógicas e químicas de rochas e minerais potássicos; anexo ao relatório final do contrato FUNDATEC/FINEP IF/507, Porto Alegre, F.A. - UFRGS, 12p. (não publ.).
- KLAMT, E.; J. MIELNICZUK & L.C.A. POMBO, 1978b. Estudo da cinética de liberação de potássio das rochas e minerais: anexo ao relatório final do contrato FUNDATEC/FINEP IF/507 Porto Alegre, F.A. - UFRGS, 27p. (não publ.).
- MIELNICZUK, J. & P.A. SELBACH, 1978. Efeito de cultivos sucessivos sobre os parâmetros de potássio no solo. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 2(2):120-125.

- MORTLAND, M.M., 1958. Kinetics of potassium release from biotite. *Proceedings. Soil Sci. Soc. Amer.*, Ann Arbor, 22:503-508.
- MORTLAND, M.M. & K. LAWTON. 1961. Relationships between particle size and potassium release from biotite and its analysis. *Proceedings. Soil. Soc. Amer.*, Ann Arbor, 25:473-476.
- OLIVEIRA, G.M.A., 1965. Rochas potássicas. Rio de Janeiro. D.N.P.M. p.125-126 (Boletim 123).
- SIQUEIRA, J.O. & G.A.A. GUEDES, 1977. *Projeto Sienito; relatório anual do contrato. ESAL/FINEP IF/606. Lavras, 93p. (não publ.)*.
- SIQUEIRA, J.O., 1978. *Projeto Sienito; relatório anual do contrato ESAL/FINEP IF/606. Lavras, 90p. (não publ.)*.
- SIQUEIRA, J.O.; G.A.A.GUEDES & M.A.V.RIBEIRO, 1985. Disponibilidade do potássio no sienito nefelínico de Poços de Caldas, avaliada em cultivos sucessivos com milho. *Pesq. Agrop. Bras.*, Brasília, 20(3):299-307.
- TÁVORA, J.E.M., 1982. Reservas minerais de potássio e suas explorações. *In: Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba, Instituto da Potassa e Fosfato, p.37-50.*
- VALARELLI, J.V. & R. GUARDANI, 1981. Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes. *Fertilizantes, São Paulo, 3*(7):4-7.