



AVALIAÇÃO DE EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO DE NEFELINA SIENITO PARA USO COMO REMINERALIZADOR DE SOLOS

FRANÇA, S.C.A.¹, TRAMPUS, B.C.², BRAGA, P.F.A.², MOKARZEL, D.³,

¹Centro de Tecnologia Mineral, Serviço de Processos Mineraiis. e-mail: sfranca@cetem.gov.br

²Centro de Tecnologia Mineral, Serviço de Processos Mineraiis.

³Suall Indústrias Químicas

RESUMO

A Instrução Normativa nº 5/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento regulamenta a produção e uso de remineralizadores de solos, que são insumos alternativos e/ou complementares aos fertilizantes inorgânicos convencionais, à base de NPK. Esses fertilizantes alternativos deverão apresentar especificações, relativas à granulometria, teores de CaO, MgO e K₂O e limites de concentração de elementos deletérios e/ou potencialmente tóxicos para serem enquadrados como remineralizadores. Diversas rochas e rejeitos finos de pedreiras e de outras atividades de beneficiamento mineral têm sido avaliados para verificação de suas potencialidades para essa aplicação. Neste trabalho são apresentados os resultados de caracterização tecnológica de um rejeito de nefelina sienito da região de Lavrinhas-SP. O material apresenta teor de 7,1% K₂O, sem a presença de compostos deletérios e com granulometria de fácil adequação ao produto farelado (<4,8 mm). Entretanto, o resultado final deverá estar atrelado aos resultados da avaliação de eficiência agrônômica.

PALAVRAS-CHAVE: Remineralizador, Nefelina sienito, Rejeitos de beneficiamento, Fertilizante potássico

ABSTRACT

Normative Instruction n.5/2016, edited by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply regulates the production and use of soil remineralizers, which are alternative and/or complementary inputs to conventional inorganic fertilizers, based on NPK. These alternative fertilizers, as they are also called, should present specifications, related to granulometry, CaO, MgO and K₂O contents and concentration limits of some deleterious and potentially toxic elements to be considered as remineralizers. Several rocks and fine tailings from quarries or other mineral processing activities have been evaluated to verify their potential for this application. In this work the results of technological characterization of a nepheline syenite waste rock from the Lavrinhas-SP region are presented. The material presents a content of 7.1% K₂O, without the presence of deleterious compounds and with granulometry of easy adaptation to the coarser product (<4.8 mm). However, the final result depends on agronomic evaluation trials.

KEYWORDS: Remineralizers, nepheline syenite, waste rock, K-fertilizer.

1. INTRODUÇÃO

Rochas e minerais são importantes na agricultura, pois têm a função de sustentar o crescimento das plantas, prover abrigo a populações de pequenos organismos e microrganismos, além de liberar nutrientes para as plantas, por meio da ação do intemperismo. Nesse conjunto de rochas e minerais que compõe o solo, alguns têm importância significativa para a agricultura por conterem, em sua composição química, nutrientes para plantas como P, K, Ca, Mg e S, além de diversos micronutrientes. Entretanto, a eficiência na aplicação desses minerais está relacionada à disponibilidade desses nutrientes (van Straaten, 2007; Martins et al., 2008; França et al., 2011).

Com base na Instrução Normativa nº 5 (IN-5), publicada em 10/03/2016, pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), diversos insumos minerais podem ser utilizados com a finalidade de fertilização de solos, nas categorias de substratos para plantas, remineralizadores, etc, com as exigências específicas para uso como substrato Classe "E": produto que utiliza, em sua produção, exclusivamente matéria-prima mineral ou sintética, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Com base no Art. 4º da IN-5 (MAPA, 2016), os remineralizadores deverão apresentar algumas especificações, tais como: i) a soma de álcalis (CaO, MgO, K₂O) deve ser igual ou superior a 9,0% (p/p); ii) o teor de óxido de potássio (K₂O), deve ser igual ou superior a 1,0% (p/p); iii) devem ser respeitados os limites de concentração de alguns elementos/compostos potencialmente tóxicos, quais sejam sílica livre (SiO₂) < 25% (v/v); arsênio (As) < 15 ppm; cádmio (Cd) < 10 ppm; mercúrio (Hg) < 0,1 ppm; chumbo (Pb) < 200 ppm. Além disso, devem atender a especificações de granulometria, dentre outras.

Outro conjunto de especificações refere-se à eficiência agronômica do insumo, que deve ser atestada por instituições públicas ou privadas credenciadas pelo MAPA. A avaliação agronômica das fontes não-convencionais de nutrientes é de grande importância, uma vez que as mesmas são, em geral, insumos multi-nutrientes, com taxas de solubilização variadas, que irão interferir diretamente no sistema solo-planta (Resende et al., 2012; Lobato e Martins, 2016).

Os remineralizadores representam uma alternativa aos fertilizantes solúveis convencionais: são matérias-primas disponíveis no território nacional, enquanto os primeiros são, em sua maioria, importados e têm solubilidade mais baixa, o que promove um efeito de médio e longo prazos na fertilização dos solos. Estes fertilizantes alternativos poderão ser aplicados ao solo puros ou combinados com fertilizantes convencionais, adubos orgânicos, compostagem, dentre outros (Tavares, 2017).

Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar tecnologicamente uma amostra de resíduo de nefelina sienito e avaliar, em termos de granulometria e teor e liberação de nutrientes, o seu potencial para aplicação como remineralizador para a agricultura, conforme a IN-5 (MAPA, 2016).

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra estudada foi um resíduo do beneficiamento de nefelina sienito para a indústria vidreira, em estoque numa pedreira da área da região de Lavrinhas-SP.

2.1 Preparação da amostra

A amostra de nefelina sienito com granulometria abaixo de 12 mm ($\frac{1}{2}$ ") foi submetida à secagem natural e à cominuição em britador de mandíbulas, para produção de material com granulometria menor do que 3,36 mm; o material retido na peneira foi, então, processado em moinho de rolos, para adequação da granulometria. O material cominuído foi homogeneizado e quarteado, em alíquotas de 10 e 1 kg, para caracterização química, física e mineralógica da amostra e ensaios de extração de nutrientes.

2.2 Caracterização da amostra - composição química e mineralogia

As determinações dos compostos e elementos químicos presentes na amostra de nefelina sienito foram feitas por meio das técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), espectrofotometria de absorção atômica (AA) e espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES).

As fases minerais presentes na amostra foram determinadas por difratometria de raios-X (difratômetro Bruker-D8 Endeavor), utilizando-se o método do pó, radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a $80^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição LynxEye.

2.3 Ensaios de moagem para adequação da granulometria da amostra

Para a produção de remineralizadores, a IN n^o 5 (MAPA, 2016) define três granulometrias específicas para o produto: (a) farelado - 100% passante em 4,8 mm; (b) pó - 100% passante em 2,0 mm; e (c) *filler* - 100% passante em 0,3 mm. Para a adequação da amostra bruta de nefelina sienito a essas granulometrias, foram realizados ensaios de moagem a úmido (50% de sólidos) em moinhos de barras de 16,7 cm de diâmetro, com corpo moedor composto por 10 barras de 2,44 cm (1") de diâmetro. Foram avaliados diferentes tempos de moagem, para a produção dos materiais adequados à aplicação como remineralizadores.

2.4 Estudo da cinética de liberação (lixiviação) de potássio da rocha

Foram realizados ensaios de lixiviação de potássio, para avaliação do tempo necessário para a amostra liberar os íons de interesse (K^+) em água destilada (ensaio em branco), e em soluções extratoras a base de ácidos orgânicos (cítrico e oxálico), de ácido inorgânico (nitríco) e solução Mehlich-1 (mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico), conforme Silva et al. (2013).

Em frascos erlenmeyer, com capacidade de 250 mL, foram adicionados 10,0 g de amostra e 100 mL de solução extratora; a mistura foi mantida sob agitação constante de 300 rpm e temperatura de 27-30 °C, em mesas agitadoras orbitais (Figura 1a), para permitir o contato mais intenso e a extração do potássio da estrutura do mineral. Os ensaios foram realizados em triplicata, para cada produto (farelado, pó ou *filler*), durante um período de 15 dias. As amostragens foram feitas diariamente, do 1^o ao 8^o dia, e, finalmente, uma amostragem no 15^o dia. A cada amostragem, procedeu-se com a filtragem das amostras

(Figura 1b) e a armazenagem da lixívia e da amostra sólida lixiviada, para análise química.

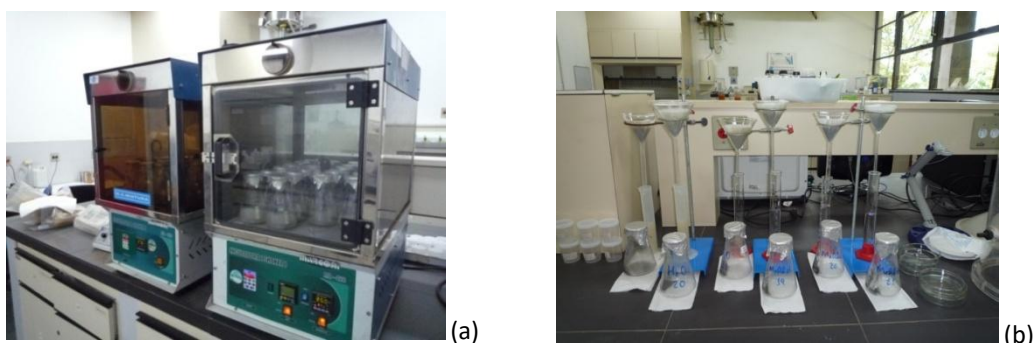


Figura 1. Etapas do ensaio cinético em mesas agitadoras orbitais (a); filtragem das lixívias (b).

As concentrações de potássio extraído pelas soluções extratoras foram determinadas em fotômetro de chama da Analyser, modelo 910M, com filtros de detecção para Na, K, Ca e Li. Para a determinação dos demais elementos de importância para o estudo de remineralizadores foram utilizadas as técnicas de espectroscopia por absorção atômica (AA) e de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização química e mineralógica da amostra

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de teores (%) dos óxidos mais importantes e dos elementos menores (ppm) presentes na amostra de nefelina sienito estudada e as especificações químicas para um remineralizador (MAPA, 2016).

Tabela 1. Resultados de análise química da nefelina sienito (NS) e especificações da IN-5.

Óxidos	Teores (%)		Óxidos	Teores (%)	
	NS	IN-5		NS	IN-5
SiO ₂	58,1	n.e.	CaO	1,40	n.e.
Al ₂ O ₃	20,1	n.e.	MnO	0,18	n.e.
Fe ₂ O ₃	2,20	n.e.	P ₂ O ₅	0,13	n.e.
K ₂ O	7,15	≥ 1,0	TiO ₂	0,63	n.e.
Na ₂ O	8,20	n.e.	PPC	0,58	n.e.
MgO	0,64	n.e.	(K ₂ O+ MgO+CaO)	9,20	≥ 9,0
Elementos menores (ppm)					
As	4,1	< 15	Co	11,3	n.e.
B	249	n.e.	Cu	< 0,30	n.e.
Se	< 0,05	n.e.	Mo	8,50	n.e.
Hg	< 0,08	< 0,1	Ni	< 0,30	n.e.
Cd	< 0,10	< 10	Zn	1,40	n.e.
Pb	16,8	< 200			

(n.e.) - não especificado na IN-5.

A soma dos álcalis (K₂O+MgO+CaO) na amostra é de 9,2%, atendendo à especificação mínima da IN-5, que é de 9,0%. Os elementos menores, considerados deletérios, estão em

concentrações abaixo da máxima especificada, mostrando que a amostra tem boa adequação química para uso como remineralizador de solos.

Em termos de mineralogia, a amostra é composta de feldspatos do tipo microclina (M) $[KAlSi_3O_8]$, ortoclásio (O) $[KAlSi_3O_8]$, além de anortita (An) $[CaAl_2Si_2O_8]$ e albita (A) $[NaAlSi_3O_8]$; outros minerais portadores de potássio, presentes em menor quantidade, são a muscovita $[K,Na(Al,Mg,Fe)_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$ e a hornblenda. Não foi encontrada sílica na forma de quartzo; a presença de quartzo em quantidades traço ou a sua ausência é característica da maioria dos depósitos de nefelina sienito. O silício está sempre conjugado com os metais alcalinos formadores dos minerais componentes da rocha (Braga, 1998; Ciceri et al., 2017). Na amostra estudada foi detectado óxido de silício agregado às estruturas dos demais minerais aluminossilicatos, de potássio e de sódio, em sua maioria. Vale ressaltar que os minerais presentes na rocha nefelina sienito têm estrutura mineralógica extremamente fechada e os cátions de potássio são de difícil acesso, tornando a sua lixiviação um processo complexo.

3.2 Adequação granulométrica para produção de remineralizadores

A distribuição granulométrica dos produtos obtidos por cominuição em britador de mandíbulas (1,54 mm) e posteriormente em moinho de barras padrão é apresentada na Figura 2. Pelas curvas granulométricas apresentadas, nota-se que o material britado apresenta características granulométricas próximas às exigidas para o produto farelado; com 10 minutos de moagem, atingiu-se a especificação do produto pó e com 15 minutos, do produto *filler*. É importante mencionar que não houve a necessidade de remoção de qualquer fração granulométrica da amostra para adequação às especificações da IN-5; dessa forma, não houve descaracterização química ou mineralógica dos produtos farelado, pó e *filler*, em comparação à amostra inicial.

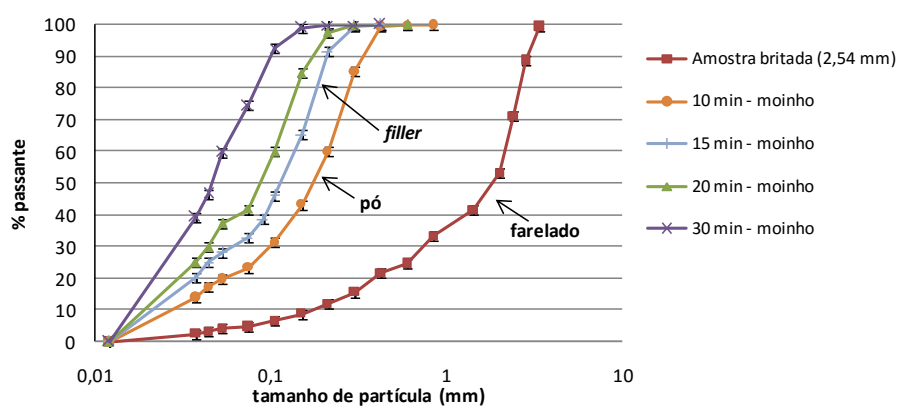


Figura 2. Distribuição granulométrica dos produtos obtidos por cominuição para utilização como remineralizadores.

3.3 Extração de potássio das amostras em função da granulometria

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de extração de potássio dos produtos farelado, pó e *filler*, nas soluções extratoras e em água.

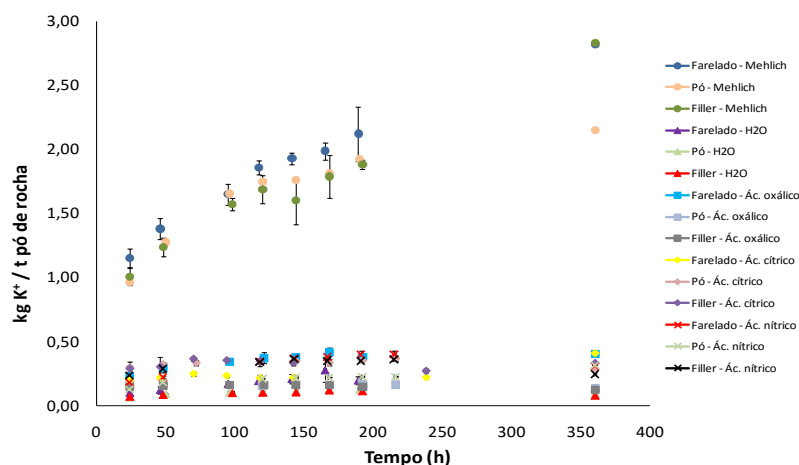


Figura 3. Resultados de extração de K⁺ (kg/t) com o tempo de lixiviação, para diferentes soluções extratoras e produtos de rocha moída.

Pode-se observar na Fig. 3 que a lixiviação do potássio contido na rocha em água é muito baixa, com melhoria na eficiência de extração nos ácidos orgânicos, chegando a 0,4 kg K⁺/t de pó de rocha para o tempo de extração de 15 dias. Já para a solução extratora Mehlich-1, foi possível obter resultados da ordem de 2,9 kg K⁺/t de pó de rocha, que representa uma eficiência de extração na faixa de 5% do potássio contido. Esperava-se que as extrações fossem maiores, à medida que a granulometria do material fosse mais fina, mas isso não foi observado. Em termos estatísticos, os produtos nas granulometrias farelado, pó e *filler* apresentaram resultados semelhantes de eficiência de extração. Ciceri et al. (2017) estudaram a correlação entre fatores petrográficos, cominuição e lixiviação para 12 amostras diferentes de nefelina sienito e observaram que, para partículas entre 300 e 38 µm, a lixiviação da amostra independe da sua área superficial específica.

A Figura 4 permite fazer uma comparação de eficiência entre a rocha estudada e um remineralizador comercial produzido com rocha fonolito, que contém cerca de 9% K₂O. De um modo geral, a cinética de liberação do potássio foi bem semelhante para os produtos de nefelina sienito e de fonolito, com liberação de cerca de 2 kg K⁺/t de pó de rocha num período de 8 dias, 2,9 kg K⁺/t para 15 dias, chegando a 4,1 kg K⁺/t de pó de rocha após 21 dias de extração. Entretanto, nos seis primeiros dias o remineralizador comercial, à base de rocha fonolito, apresentou maior taxa de liberação de potássio, que pode estar relacionada à predominância de materiais amorfos, cristais pequenos e mal formados, conforme observado por Teixeira et al. (2012), o que acelera a solubilização de nutrientes contidos na sua estrutura. Ressalta-se que a IN-5 não especifica valor mínimo de solubilização de nutriente de uma rocha, pois os ensaios cinéticos de liberação de nutrientes, em laboratório, envolvem apenas fenômenos químicos em ambientes controlados, enquanto os ensaios de avaliação agrônômica consideram a grande complexidade da relação solo-planta, que envolve a presença de microorganismos, umidade, temperatura e reações bioquímicas na rizosfera (Resende et al., 2012).

As lixívias resultantes dos ensaios para 15 dias de extração de potássio em solução Mehlich-1 foram analisadas em termos de todos os elementos/compostos especificados na IN-5, para verificar a possível adequação ao uso como remineralizadores. Os resultados de lixiviação estão apresentados na Tabela 2. As concentrações de As, Hg, Cd, Pb, Se, P, Mo e Zn ficaram abaixo dos limites de detecção do método utilizado (ICP-OES), indicando

solubilização inexistente ou incipiente de compostos portadores desses elementos.

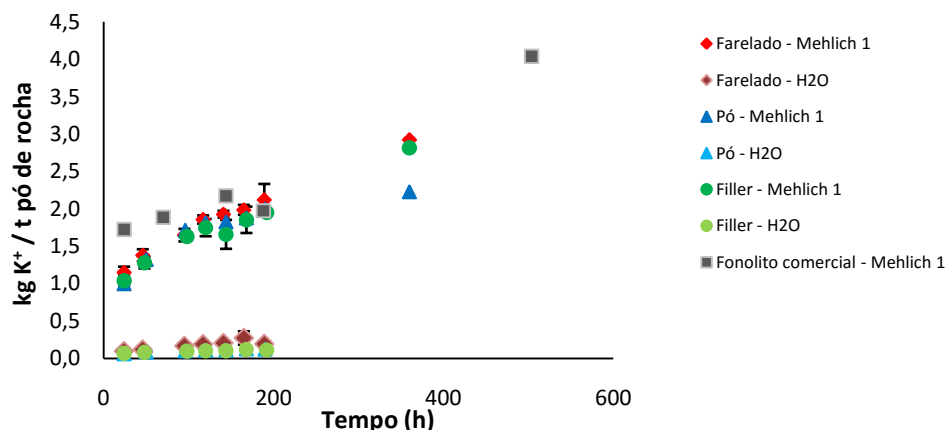


Figura 5. Resultados de extração de K^+ (kg/t) com o tempo de lixiviação, para diferentes soluções extratoras e produtos de rocha moída.

Tabela 2. Quantidade de nutrientes liberada pelos produtos remineralizadores após 15 dias de extração em solução Mehlich-1.

Produto	Concentrações (kg/t pó de rocha)						
	K	B	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Farelado	2,81	0,070	0,0002	0,307	0,027	0,0002	0,0139
Pó	2,15	0,002	0,022	0,054	0,012	0,0006	0,0099
Filler	2,83	0,005	0,005	0,090	0,025	0,0012	0,0165

O estudo da cinética de liberação de nutriente, especialmente do potássio, é importante para a avaliação da potencialidade de uso de uma determinada amostra mineral como remineralizador. Entretanto, reforça-se a necessidade da avaliação agrônômica dos produtos, cujos resultados garantirão a possibilidade, ou não, de uso de um produto com tal finalidade (Resende et al., 2012).

4. CONCLUSÕES

A rocha nefelina sienito apresenta composição química aceitável para uso como remineralizador, no que diz respeito às especificações de soma dos álcalis (K_2O , CaO e MgO) que é de 9,2%, ausência de quartzo (sílica livre) e concentrações de elementos deletérios abaixo dos valores críticos, conforme IN-5.

A amostra apresentou fácil adequação às granulometrias especificadas para os três produtos farelado, pó e *filler*, por meio de moagem a úmido em moinhos barras, sem necessidade de remoção de frações granulométricas e descaracterização das propriedades químicas e mineralógicas da rocha.

O estudo de cinética de liberação de potássio confirma o difícil acesso aos íons K^+ presentes na estrutura cristalina fechada dos minerais que compõem a rocha nefelina sienito. Os valores máximos de extração do nutriente, para períodos de até 15 dias, foram de

cerca de 5% do potássio contido na rocha, que representa a disponibilidade de nutriente de 3 kg K⁺/t de rocha aplicada no solo.

A avaliação da cinética de liberação de nutriente, especialmente do potássio, é de grande importância para a avaliação da potencialidade de uso de uma determinada amostra mineral como remineralizador. Entretanto, reforça-se que apenas os resultados da avaliação de eficiência agrônômica poderão garantir a possibilidade ou não do uso desses produtos com tal finalidade, uma vez que levarão em consideração efeitos conjuntos de como temperatura, umidade, pH e, principalmente, presença de microorganismos no solo.

A oferta de novas matrizes minerais para uso na fertilização do solo, como remineralizadores, surge como uma alternativa aos pequenos produtores e às culturas que demandam por liberação lenta de nutrientes, evitando o desperdício de nutrientes de alta solubilidade. Porém, cabe uma avaliação minuciosa da sua potencialidade, frente às reais condições de nutrição residual do solo.

5. REFERÊNCIAS

- Braga, P.F.A. Desenvolvimento de processo para o aproveitamento do feldspato contido em finos de pedreira de nefelina sienito. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1998.
- Ciceri, D., Oliveira, M., Stokes, R.M., Skorina, T., Allanore, A. Characterization of potassium agrominerals: correlation between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. *Minerals Engineering*, 2017, 102, p. 42-57.
- França, S.C.A., Luz, A.B., Bertolino, L.C., Silva, A.A.S., Borges, R.S. Estudo da aplicação de minerais alternativos como fertilizantes potássicos de liberação lenta. RRT 0002-00-11 Relatório técnico de projeto elaborado para o CNPq (CTA Agro Edital 043/2008), CETEM/MCT, Rio de Janeiro-RJ, 2011.
- Lobato, B., Martins, J. (2016). Normatização viabiliza produção de remineralizadores agrícolas. Informe Embrapa Cerrados [cited 2016 mar 22]. Available from www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/10926915/normatizacao-viabiliza-producao-de-remineralizadores-agricolas.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA nº 5, 10/03/2016. Publicada no DOU de 14/03/2016.
- Martins, E.S., Oliveira, C.G., Resende, A.V. e Matos, M.S.F. Rochas e Minerais Industriais - especificações e usos. 1ª ed., CETEM/MCT, Rio de Janeiro-RJ, 2008. Capítulo 9, Agrominerais - Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura, p. 205-221.
- Nascimento, M. (2004). Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PEMM/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro-RJ.
- Resende, A.V., Furtini Neto, A.E., Martins, E.S., Hurtado, S.M.C., Oliveira, C.G., Sena, M.C. Protocolo de avaliação agrônômica de rochas e produtos derivados como fontes de nutrientes às plantas ou condicionadores de solo. Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas-MG, 2012.
- Silva, A.A.S., Sampaio, J.A., Luz, A.B., França, S.C.A., Ronconi, C.M. Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 2013, 24 (8), p. 1366-1372.
- Tavares, L. F. Disponibilização de potássio e silício de remineralizador pelo processo de compostagem. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Rio Parnaíba-MG, 2017.
- Teixeira, A.M.S., Sampaio, J.A., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E. Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. *Holos*, 2012, v. 5, p. 21-33.
- van Straaten, P. *Agrogeology: The use of rocks for crops*, Canada, Guelph University, 2007. Chapter 5, Potassium, p. 165-200.