

# Avaliação da rocha nefelina sienito para aplicação na rochagem. Extração de potássio a partir de um agente alcalino.

**Isabella Cesario de Amaral Souza**  
Bolsista Capacitação Institucional, Química, M.Sc., UFRJ

**Claudio Luiz Schneider**  
Orientador, Engenheiro de Minas, PhD.

## Resumo

A amostra de nefelina sienito cedida ao CETEM pela Nefelina Brasil Mineração está sendo estudada para utilização como fonte de potássio para a agricultura a partir da técnica de rochagem e de técnicas diretas de extração de potássio. Com esta finalidade, foi necessário avaliar as características dessa rocha e a sua viabilidade na disponibilização do elemento de interesse. Para isto, ensaios de liberação do potássio foram organizados, visando avaliar os parâmetros que mais influenciam nesta disponibilização. No ensaio preliminar foram avaliados como parâmetros o tempo, a agitação/repouso e a proporção entre sólidos e líquidos. Um ensaio cinético foi conduzido a fim de avaliar a influência do tamanho de partícula. Foram testadas três soluções extratoras, a água deionizada e o hidróxido de sódio nas concentrações 1 e 3 mol.L<sup>-1</sup>. Conclui-se que o potencial da rocha como fonte de potássio é economicamente promissor.

## 1. Introdução

A rochagem é uma técnica empregada para a fertilidade do solo através de rochas moídas aplicadas diretamente ao solo. Essas rochas possuem elementos de interesse para o crescimento das plantas, além de poder reduzir o uso de insumos químicos no solo. No Brasil há uma grande deficiência de potássio na agricultura, fazendo necessária a importação deste nutriente de outros países como Canadá, Rússia, ou Alemanha, tornando o país fortemente dependente de importações e causando uma grande deficiência na economia nacional (NASCIMENTO e LAPIDO-LOUREIRO, 2004; MARTINS *et al.*, 2008).

A rocha selecionada para este estudo foi a nefelina sienito, que foi cedida ao CETEM pela Nefelina Brasil Mineração, localizada na cidade de Lavrinhas, São Paulo. É uma rocha ígnea, rica em feldspatóides e praticamente livre de quartzo. Utilizada como uma das matérias primas essenciais para as indústrias de vidros e cerâmica. Foi escolhida para o estudo por possuir em sua composição uma grande quantidade de feldspatos alcalinos, que são ricos em sódio, cálcio e potássio. Com esta finalidade, é necessário cominuir a rocha até um tamanho apropriado. O custo associado à cominuição da rocha é um fator determinante na viabilidade econômica do uso da rocha como insumo na agricultura. A cominuição da nefelina sienito envolve etapas de britagem e, para produção de material fino, a moagem. Para isto, a amostra passou por uma caracterização física envolvendo diversos métodos, como o *DWT* para britagem e o *BWI* para moagem. Além destas técnicas, o índice de abrasividade (*A*) da rocha foi medido com o objetivo de estabelecer o consumo de aço nas etapas de

cominuição. Um programa de caracterização completo para determinação das rotas de britagem e moagem econômica desta rocha será publicado por Souza *et al.*, (2015) no 70º Congresso Anual da ABM.

Estudos da técnica de rochagem em geral envolvem amostras de rocha cominuída. Presume-se que quanto mais fina estiver a rocha, mais rápida será a liberação dos nutrientes. Entretanto, a produção de partículas finas demanda energia, e inevitavelmente, quanto mais fina a granulação maior a demanda energética.

Com esta finalidade, a extração do íon potássio para a solução está sendo avaliada. Acredita-se que uma melhor liberação deste elemento esteja fortemente relacionada com a natureza da solução extratante e o tamanho da partícula. Adicionalmente, à quebra das ligações dos tetraedros de alumínio do mineral, que possui uma estrutura T-O-T (tetraédrica-octaédrica-tetraédrica) e a recuperação do potássio pode ser favorecida pelo uso de uma base forte, como o hidróxido de sódio (NaOH) já que esta solução em concentrações relativamente altas (1 e 3 mol.L<sup>-1</sup>) é bastante reativa.

## 2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo a caracterização da nefelina sienito oriunda de Lavrinhas – SP e a extração do potássio da rocha, a partir de diferentes tamanhos de partículas. Será avaliada a eficiência da solução de hidróxido de sódio a 1 e 3 mol.L<sup>-1</sup> bem como a sua cinética de liberação do elemento de interesse.

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Amostragem e Preparação da Amostra.

A nefelina sienito utilizada neste estudo foi cedida ao CETEM pela Nefelina Brasil Mineração LTDA, localizada na cidade de Lavrinhas - São Paulo. Esta amostra, ao total de 100 kg, foi submetida a uma série de etapas de preparação, visando à obtenção da amostra final em diferentes tamanhos de partículas adequadas para a realização dos ensaios. Inicialmente a amostra de 100 kg da rocha foi britada em um britador de mandíbulas, e o produto ajustado em 100% passante em 3350 µm (abertura de peneira). Para o ajuste do tamanho de partícula +3350 µm, foi realizada uma britagem em um britador de rolos. Em seguida, foi efetuada uma homogeneização em pilha cônica para posterior elaboração de uma pilha piramidal longitudinal, na qual foram quarteadas subamostras representativas de 20 kg.

A partir destas subamostras foi realizada uma moagem a úmido seguindo a série de peneiras padrão, e em seguida uma distribuição granulométrica das partículas. Para os ensaios de extração foram separadas as frações granulométricas: -106+75µm, -75+53 µm e -53 +38 µm. Os tamanhos de partícula menores que 38 µm passaram por uma nova classificação em um cicloclassificador (Cyclosizer) e foram produzidas 5 novas faixas de tamanho.

## 3.2. Caracterização da Amostra

A caracterização da rocha quanto a sua mineralogia foi realizada por difração de raios X – DRX e quanto a sua composição química por fluorescência de raios X – FRX, ambas no setor de caracterização tecnológica. Todas as análises foram realizadas para cada faixa de tamanho em estudo (-106 +75  $\mu\text{m}$ ; -75 +53  $\mu\text{m}$ ; -53 +38  $\mu\text{m}$ , Ciclo 1 - 52,1  $\mu\text{m}$ ; Ciclo 2 - 39,1  $\mu\text{m}$ , Ciclo 3 - 28,6  $\mu\text{m}$ ; Ciclo 4 - 18,9  $\mu\text{m}$  e Ciclo 5 - 13,5  $\mu\text{m}$ ).

## 3.3. Ensaio de extração do íon potássio

### 3.3.1. Ensaio Exploratório

Este ensaio foi desenvolvido inspirado nos estudos de Gadois *et al.* (2014) que usam um alcalino-terroso em contato com a nefelina, para obter uma degradação em condições hidrotermais, a fim de formar um produto que possua potencial para aplicação no solo como um fertilizante potássico. Prado *et al.* (2013) investigam a síntese de fases zeolíticas a partir da mulita, que está contida nas cinzas de carvão. Desta forma, realizaram ensaios em sistemas abertos, com temperatura e pressão ambiente, variando a proporção entre sólidos e líquidos da solução utilizada. Em nosso estudo, não haverá controle em condições hidrotermais, mas assim como Prado *et al.* (2013) em condições ambientes a fim de avaliar a liberação de potássio. Contudo, os ensaios de liberação do potássio foram realizados com a finalidade de avaliar os principais parâmetros que auxiliam na liberação do elemento. Os ensaios foram divididos em três grupos para avaliação destes parâmetros. Em todos os grupos utilizou-se partículas com tamanho menor que 53  $\mu\text{m}$  e um tempo total de ensaio de 168 horas, além de ter sido conduzido de forma contínua.

Para uma melhor compreensão da metodologia de liberação de potássio, a Figura 3 ilustra como o mesmo foi organizado. No primeiro grupo o ensaio foi conduzido em repouso, utilizando uma razão sólido líquido 1:10. Foram retiradas alíquotas para análise de potássio nos tempos: 1, 6, 24, 48, 96 e 168 horas. Como solução extratora foram avaliados a água deionizada e o hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações 1 e 3 mol.L<sup>-1</sup>. 5 g da rocha nefelina sienito foram adicionadas a três frascos de polietileno com 250 mL de volume total, o primeiro com 50 mL de água deionizada, o segundo com 50 mL de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e um terceiro com 50 mL de NaOH 3 mol.L<sup>-1</sup>. Para cada tempo de contato supracitado a solução foi filtrada, o filtrado foi encaminhado para análise do teor de potássio por Espectroscopia de Absorção Atômica e a rocha permaneceu no frasco. Em seguida, adicionou-se o mesmo volume de uma nova solução extratora, a cada frasco correspondente, para dar continuidade ao ensaio. No segundo grupo o ensaio também foi realizado com agitação em shaker à 150 rpm, utilizou-se uma razão sólido líquido 1:10, seguindo a mesma metodologia do ensaio do primeiro grupo, tendo apenas como diferença a agitação.

No terceiro grupo o ensaio foi procedido em repouso, e com uma razão sólido líquido 2:10, seguindo a mesma metodologia do ensaio do primeiro grupo, tendo apenas como diferença a razão sólido líquido. As filtrações foram realizadas em papel de filtro comum, seguido de uma filtração em membrana Millipore 0,22  $\mu\text{m}$  para remoção de colóides.

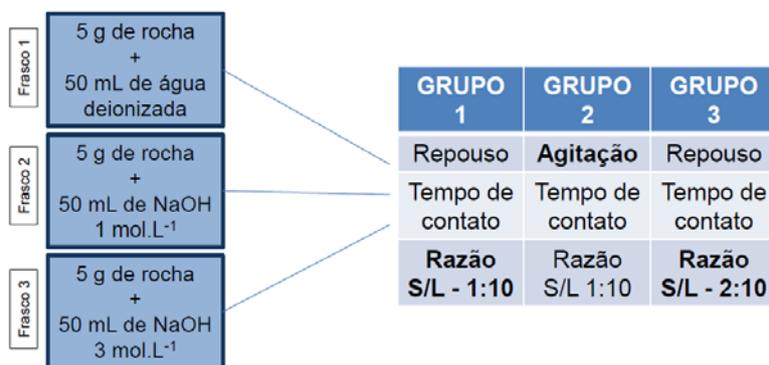


Figura 3. Metodologia do ensaio de liberação do potássio.

### 3.3.2. Ensaio Cinético

Um ensaio cinético foi realizado a fim de avaliar a recuperação do íon potássio ao longo do tempo. Este ensaio foi conduzido em frasco de polietileno, com 250 mL de volume total, em duplicata e utilizou-se a nefelina nas seguintes faixas de tamanho: -106 +75, -75 +53, -53 +38  $\mu\text{m}$ . Cada frasco foi composto por 5 g de rocha juntamente com 50 mL de solução extratora (hidróxido de sódio (NaOH) 3 mol.L<sup>-1</sup>) a um tempo total de contato de 648 horas. Em cada tempo (1, 6, 24, 48, 144, 216, 312, 384, 480, 648 horas) foi realizada uma filtração, o filtrado foi encaminhado para análise do teor de potássio por Espectroscopia de Absorção Atômica e a rocha permaneceu no frasco. Em seguida, adicionou-se o mesmo volume da solução extratora, a cada frasco correspondente, para dar continuidade ao ensaio.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Resultados da Caracterização da Amostra

A Figura 4 [A] mostra o gráfico da distribuição granulométrica da nefelina. É possível observar que a inclinação do gráfico é praticamente constante demonstrando que a distribuição pode ser descrita em termos de uma função de potência e que as partículas se distribuem uniformemente no espectro de tamanhos para esta rocha em particular. A Figura 4 [B] ilustra o difratograma de raios X dos diferentes tamanhos de partícula da rocha em estudo. A partir destes resultados foi possível perceber que todos os tamanhos apresentam difratogramas similares.

A Tabela 1 apresenta a análise de FRX, mostrando que as amostras são constituídas basicamente de óxido de silício (55%), com teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O, de 19 e 8%, respectivamente. Com relação aos elementos presentes em menor proporção destaca-se o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%). Não foi observada uma variação significativa dos teores analisados em função do tamanho das partículas, indicando que a amostra é bastante homogênea. De acordo com os teores de K<sub>2</sub>O apresentados pode-se observar que a rocha nefelina sienito contém em média 6,0% desse óxido, correspondendo a 4,9% de K<sup>+</sup> que é distribuído de forma variada ( $\pm 1\%$ ) em todos os tamanhos de partícula.

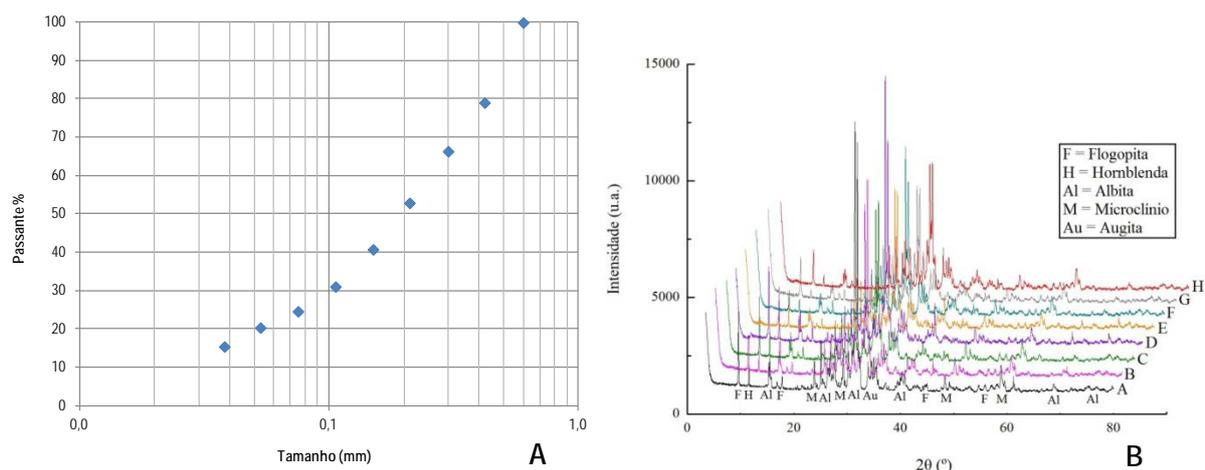


Figura 4. [A] Distribuição granulométrica da nefelina sienito. [B] Difratoograma de raios X da nefelina sienito dos tamanhos de partícula (A: -106 +75  $\mu\text{m}$ ; B: -75 +53  $\mu\text{m}$ ; C: -53 +38  $\mu\text{m}$ ; D: 52,1  $\mu\text{m}$ ; E: 39,1  $\mu\text{m}$ ; F: 28,6  $\mu\text{m}$ , G: 18,9  $\mu\text{m}$ ; H: 13,5  $\mu\text{m}$ ).

Tabela 1. Análise de fluorescência de raios X

Tamanho da Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-106 +75	8,5	0,37	19,4	56,3	<0,1	0,18	7,0	1,3	0,58	0,17	2,4
-75 +53	8,6	0,42	19,4	56,6	<0,1	0,15	6,8	1,3	0,57	0,16	2,3
-53 +38	8,6	0,53	19,6	56,4	0,11	0,17	6,7	1,3	0,56	0,17	2,4
Ciclo 1 – 52,1	8,6	0,61	19,1	53,8	0,21	0,29	5,3	1,8	0,93	0,28	4,7
Ciclo 2 – 39,1	8,2	0,64	18,5	53,0	0,34	0,27	5,6	2,5	1,4	0,32	5,0
Ciclo 3 – 28,6	8,8	0,43	19,8	56,3	0,16	0,21	6,3	1,4	0,65	0,17	2,4
Ciclo 4 – 18,9	8,7	0,54	19,6	55,9	0,13	0,30	6,2	1,3	0,59	0,20	2,6
Ciclo 5 – 13,5	8,7	0,56	19,7	56,3	0,12	0,23	6,3	1,3	0,56	0,18	2,4

#### 4.2. Resultados do ensaio exploratório

A Figura 5 apresenta os resultados dos ensaios dos GRUPOS 1, 2 e 3 de liberação de potássio. É possível perceber que em todos os experimentos a solução extratora de maior eficiência é o NaOH 3 mol.L<sup>-1</sup>. Apesar de este extratante ter mostrado eficiência em todos os estudos, no GRUPO 2, apresentou uma extração de maior relevância, que equivale a 55169,81 mg K/kg K<sub>total</sub> quando comparado aos outros grupos que extraíram 47547,17 mg K/kg K<sub>total</sub> (GRUPO 1) e 36198,11 mg K/kg K<sub>total</sub> (GRUPO 3). Este aumento na extração do GRUPO 2 não foi evidenciado apenas para o extratante NaOH 3 mol.L<sup>-1</sup> mas também para a água que extraiu 4226,42 mg K/kg K<sub>total</sub> enquanto que no GRUPO 1 extraiu 3320,75 mg K/kg K<sub>total</sub> e no GRUPO 3 extraiu 2301,89 mg K/kg K<sub>total</sub> e também para o NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, correspondendo a 37056,60 mg K/kg K<sub>total</sub> (GRUPO 1), 42679,25 mg K/kg K<sub>total</sub> (GRUPO 2), e 24603,77 mg K/kg K<sub>total</sub> (GRUPO 3).

A maior de extração apresentada pelo GRUPO 2 está relacionada ao parâmetro da agitação. É provável que a agitação em shaker à 150 rpm tenha proporcionado um atrito maior entre as partículas, facilitando assim a interação sólido-líquido para que houvesse a troca entre os cátions. Outro fator influenciador é o tamanho da partícula, neste experimento foi utilizado partículas com tamanho menor que 53  $\mu\text{m}$ , mas outros experimentos já

estão sendo realizados com outras faixas de tamanho, a fim de verificar essa condição. Acredita-se que com o aumento da área superficial haja um aumento na área de contato com a solução.

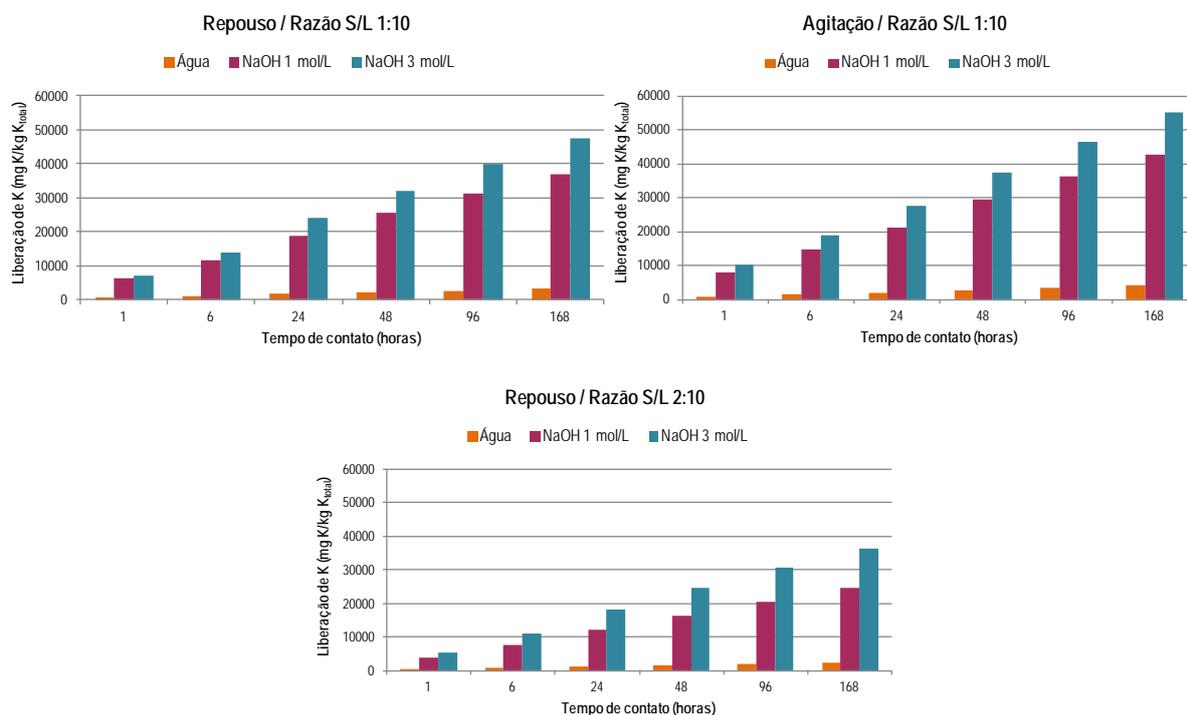


Figura 5. Liberação de potássio – GRUPO 1 (Repouso/ S/L 1:10), GRUPO 2 (Agitação S/L 1:10) e GRUPO 3 (Repouso S/L 2:10).

Observou-se que extração de potássio com NaOH 3 mol.L<sup>-1</sup> é treze vezes maior quando comparada à extração pela água deionizada para o GRUPO 2, mostrando que o hidróxido, ao reagir com a superfície desse mineral, pode formar íons e estes podem ser incorporados na estrutura da nefelina, liberando para a solução o íon potássio. A diferença de extração entre o NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e o 3 mol.L<sup>-1</sup> é de 12490,66 mol.L<sup>-1</sup>, para o tempo máximo de contato (168 horas). Com isso, é necessário avaliar qual é a concentração da solução de hidróxido de sódio mais adequada para a extração de potássio.

#### 4.3. Resultados do ensaio cinético

A Figura 6 apresenta os resultados do ensaio cinético de extração do potássio a partir da nefelina sienito em três diferentes faixas de tamanho utilizando o hidróxido de sódio na concentração 3 mol.L<sup>-1</sup> como solução extratora.

A melhor extração com NaOH resultou em torno de 4,0% de recuperação do potássio na menor faixa de tamanho (-53+38µm), em relação ao tamanho de -75+53 µm que extraiu aproximadamente 3% e a fração granulométrica de -106+75 µm que atingiu uma recuperação de 2,7%. Acredita-se que uma recuperação de 100% seja possível, porém o desafio tecnológico é ainda, considerável. A perspectiva é otimista já que estes estudos iniciaram recentemente, e o objetivo imediato passa a ser incrementar a recuperação, mesmo que isto se reflita em um aumento do custo operacional.

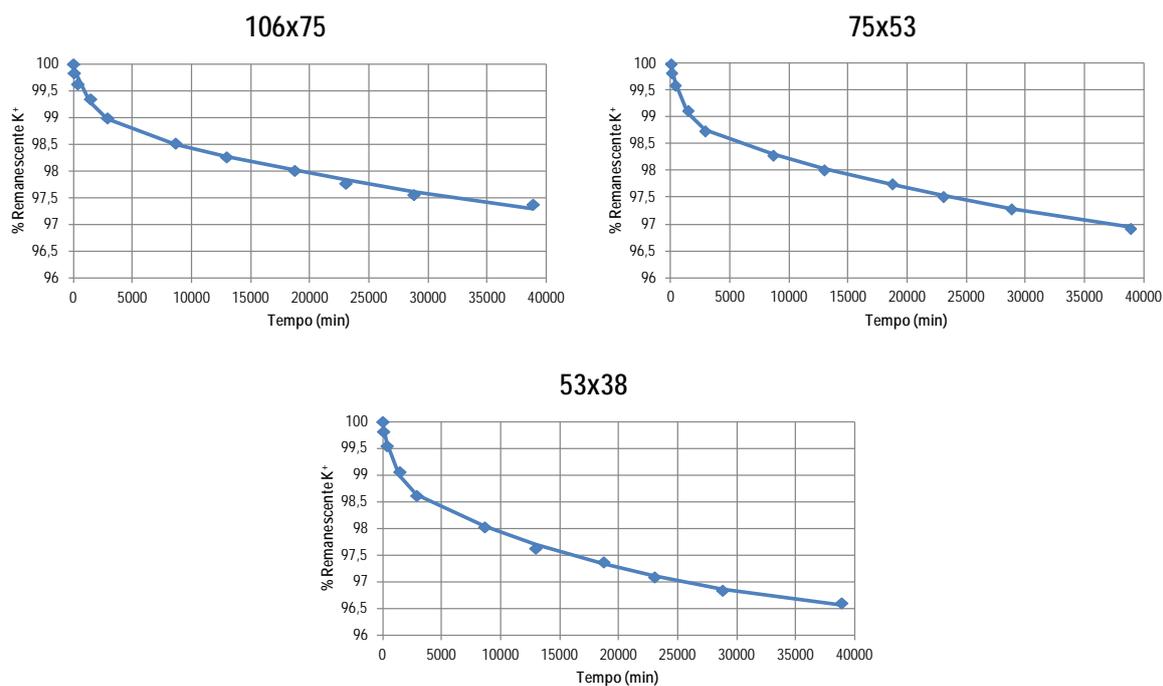


Figura 6. Cinética de liberação de potássio da nefelina sienito nas faixas de tamanho: -106+75  $\mu\text{m}$ , -75+53  $\mu\text{m}$  e -53+38  $\mu\text{m}$ .

## 5. Conclusão

A nefelina sienito foi caracterizada quanto a sua mineralogia e sua composição química, evidenciando que não há variação da rocha na sua composição mineralógica e química nos diferentes tamanhos de partícula. No momento, as melhores extrações com NaOH resultaram em torno de 5,5% de recuperação. Acredita-se que uma recuperação de 100% seja possível, porém o desafio tecnológico é, ainda, considerável. A perspectiva é otimista já que estes estudos iniciaram recentemente, e o objetivo imediato passa a ser incrementar a recuperação, mesmo que isto se reflita em um aumento do custo operacional.

## 6. Agradecimentos

A autora agradece ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela infraestrutura e ao orientador Claudio Schneider.

## 7. Referências Bibliográficas

GADOIS, C., SKORINA, T., ALLANORE, A. A new K-release material from K-bearing silicates. 16th World Fertilizer Congress of CIEC, Rio de Janeiro, 2014.

MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V.; MATOS, M. S. F. Agrominerais – Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio na agricultura. In: Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações. Editores: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. - CETEM/MCT, Rio de Janeiro. 2008.

NASCIMENTO, M.; LOUREIRO, F. E. L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p. (Série Estudos e Documentos, 61). 2004.

PRADO, P.F., NASCIMENTO, M., RANGEL, K.D.O. Síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes em sistemas abertos. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere, Goiânia, 2013.