



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO *DEL-REI*
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE GRADUAÇÃO
BACHARELADO EM ENGENHARIA AGRONÔMICA
*CAMPUS SETE LAGOAS***

GRAZIELLI SANTOS DOS REIS

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM ÁGUA E ÁCIDO CÍTRICO APÓS
TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS EM PÓ DE ARDÓSIA.**

Sete Lagoas, MG

2022

GRAZIELLI SANTOS DOS REIS

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM ÁGUA E ÁCIDO CÍTRICO APÓS
TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS EM PÓ DE ARDÓSIA.**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de Engenharia Agrônoma da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Agrônoma.

Orientador: Profa. Dra. Aline de Almeida Vasconcelos

Sete Lagoas, MG

2022

GRAZIELLI SANTOS DOS REIS

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM ÁGUA E ÁCIDO CÍTRICO APÓS
TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS EM PÓ DE ARDÓSIA.**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de Engenharia de Agrônômica da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Agrônômica.

Sete Lagoas, 14 de dezembro de 2022.

Banca avaliadora:

Dra. Aline de Almeida Vasconcelos, Orientadora — UFSJ

Dr. Samuel Petraccone Caixeta— UFSJ

Daniele Soares Gomes — MULTITÉCNICA

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. MATERIAL E MÉTODOS	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
4. CONCLUSÕES.....	11
5. REFERÊNCIAS	11

RESUMO

O Brasil por ser grande produtor agrícola e não possuir reservas suficientes de potássio, possui uma alta dependência de fontes externas solúveis de potássio (K) para a produção de fertilizantes. Portanto, é um dos maiores importadores de fertilizantes potássicos encontradas principalmente nos países como Bielorrússia, Rússia e Canadá. As incertezas de importações e oscilações dos preços vêm fazendo com que seja necessário a busca e utilização de fontes alternativas de potássio, e, dentre elas, a ardósia vem sendo utilizada como remineralizador devido ao teor médio de 4% de K_2O . É uma rocha abundante no Brasil e com uma intensa mineração para fins da construção civil, produzindo grande quantidade de rejeitos considerados passivos ambientais e que pode ter sua eficiência como fonte de K para agricultura aumentada por tratamentos químicos ou físicos. O objetivo deste trabalho foi estudar a liberação de K em ardósia submetendo à tratamentos químicos e térmicos. Os tratamentos utilizados foram a calcinação com cloreto de cálcio ($CaCl_2$) como fundente em proporções 1:1; 1:0,5 e 1:0,25. Os tratamentos químicos foram a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) sendo levados para agitação, digestão e reação em condições ambiente e a disponibilidade de K foi determinada via extratores água e ácido cítrico 2%. Os resultados obtidos mostraram que o mais eficiente em liberação de K em água e ácido cítrico 2% foi o tratamento térmico por calcinação utilizando os fundentes nas proporções 1:0,5 e 1:0,25.

Palavras-chave: Temperatura. Sustentabilidade. Nutrientes minerais.

ABSTRACT

As Brazil is a large agricultural producer and does not have sufficient reserves of potassium, it is highly dependent on external sources of soluble potassium (K) for the production of fertilizers. Therefore, it is one of the biggest importers of potassium fertilizers found mainly in countries like Belarus, Russia and Canada. The uncertainties of imports and price fluctuations have made it necessary to search for and use alternative sources of potassium, and, among them, slate has been used as a remineralizer due to its average content of 4% K₂O. It is an abundant rock in Brazil and with intense mining for civil construction purposes, producing a large amount of waste considered environmental liabilities and which can have its efficiency as a source of K for agriculture increased by chemical or physical treatments. The objective of this work was to study the release of K in slate subjected to chemical and thermal treatments. The treatments used were calcination with calcium chloride (CaCl₂) as flux in 1:1 proportions; 1:0.5 and 1:0.25. The chemical treatments were the use of sodium hydroxide (NaOH) and phosphoric acid (H₃PO₄) being stirred, digested and reacted under ambient conditions and the availability of K was determined via water and 2% citric acid extractors. The results showed that the most efficient release of K in water and 2% citric acid was the thermal treatment by calcination using the fluxes in the proportions 1:0.5 and 1:0.25.

Key words: Temperature. Sustainability. Mineral nutrients.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores importadores de fontes de potássio (K) do mundo, as reservas do minério potássico são encontradas principalmente no Hemisfério Norte, os países como Canadá, Rússia e Alemanha são responsáveis por aproximadamente 85% do mercado mundial de K (Lima e Neves, 2012; Ott, 2012).

O consumo desses fertilizantes potássicos continuará a aumentar a cada ano, mas com as incertezas referente as ofertas futuras do mercado de fertilizantes fazem com que países como o Brasil, grande consumidor, direcione suas pesquisas para a exploração de fontes alternativas de K (Eichler, 1983; Santos et al., 2015), como o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF), criado pelo Governo Federal com o objetivo de reduzir essa dependência externa (BRASIL, 2022). Essas pesquisas até o momento mostraram que há abundância de minerais potássicos no país, mas esses minerais possuem baixa solubilidade em água, pesquisas em torno de tratamentos químicos e térmicos estão cada vez mais sendo demandadas para que seja possível encontrar uma forma eficiente para a disponibilidade de K desses materiais. (Eichler, 1983; Nascimento, 2004; Santos et al., 2015). A solubilidade em água e em ácido cítrico 2% é de grande importância quando deseja-se produzir um novo fertilizante de fonte alternativa, pois para o seu registro junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento é necessário seguir a instrução normativa 5/2007, onde consta que a determinação do mineral deve ser solúvel nesses dois extratores (MAPA, 2007) por esse extrator indicar K disponível para plantas.

As rochas que possuem algum teor de K vem sendo estudadas como fontes alternativas para extração desse elemento, entre elas destaca-se a ardósia. O Brasil é o segundo maior produtor e exportador do mundo, principalmente na região centro-oeste de Minas Gerais, onde encontra-se grandes mineradoras, região esta conhecida como “Província da ardósia”. Essa grande extração acarreta em uma quantidade de resíduos muito alta e que são inutilizáveis, gerando uma preocupação ambiental por possuir um grande acúmulo sendo depositados de maneira incorreta que podem causar prejuízos ao meio em que se encontra. Desta forma, a ardósia é uma das principais rochas para estudo, considerando um rejeito que pode ter uma finalidade agrícola. A ardósia é uma rocha metamórfica de baixo grau de dureza, que pode apresentar até 4% de K_2O (Kistemann e Chiodi 2014), sua composição apresenta glauconita, parecido a um termopotássico insolúvel em água e ácido cítrico (SILVA et al., 2011), no entanto, torna-se solúvel quando submetido a tratamentos químicos. Os K das micas são ligados fortemente ao oxigênio tetraédrico nos espaços das entrecamadas, fazendo com que não seja rompido pela água (Curi et al., 2005).

Para a fabricação de fertilizantes termopotássicos os tratamentos térmicos são realizados para que essa estrutura fortemente ligada seja quebrada, assim ocorrendo a liberação para as plantas (SILVA et al.,2011). Com o mesmo objetivo de liberar o K dos minerais, os tratamentos químicos com a adição de ácido ocorrem para que ao aumentar a acidez do meio, o H⁺ consegue substituir o K nas camadas dos minerais (Feigenbaum et al., 1981).

Os valores utilizados para efetuar os testes no presente trabalho foram determinados por meio de estudos de pesquisas citadas ao longo do mesmo, com fontes alternativas de forma a se ter um parâmetro para iniciar o projeto e comparar com outros materiais.

O objetivo do trabalho foi avaliar os melhores tratamentos, químicos e térmicos, para disponibilizar o K presente no pó de ardósia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido no laboratório de Química e Fertilidade do Solo do Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São João Del-Rei, em Minas Gerais. A ardósia utilizada como fonte de K foi obtida em Pompéu - MG. Foram avaliados tratamentos químicos e térmicos e sem tratamento, com o objetivo de aumentar a liberação de K. Para o tratamento térmico foi utilizado a calcinação com o fundente cloreto de cálcio, em uma temperatura de 850°C. Foram pesados 10g do pó de ardósia, misturados com o sal nas proporções de 1:1; 1:0,5 e 1:0,25. Posteriormente 4g desta mistura foi colocado em cadinhos de porcelana e calcinadas em forno mufla por 45 min. Seguindo a recomendação para utilização do equipamento, após 12 horas em que se atingiu temperatura ambiente no interior da mufla, retirou-se os cadinhos calcinados, os produtos foram triturados em almofariz de ágata e reservador para determinação de K em água e em ácido cítrico a 2%.

Nos tratamentos químicos as soluções utilizadas foram o ácido fosfórico (H₃PO₄) e hidróxido de sódio (NaOH), preparados ambos a 4 mol⁻¹. O primeiro tratamento químico foi a digestão. Foram pesados 2 g de pó de ardósia e transferidos para tubos de digestão contendo 10 mL de solução, onde a reação ocorreu em um bloco digestor. Os tubos em que possuíam NaOH ficaram a uma temperatura de 150°C, os tratamentos com H₃PO₄ a uma temperatura de 225°C, ambos por 120 min. Terminada a reação, o volume do material foi completado com 50 mL de água destilada e reservada para posterior leitura.

Os tratamentos de agitação e em condições ambientes foram conduzidos simultaneamente, onde 10 g de pó de ardósia foram pesados e misturados com 50 mL de cada solução e levado para agitação, permanecendo em mesa agitadora por 144h, outras repetições passaram pelo mesmo processo, no entanto, sendo apenas homogeneizado a solução com o material e deixado em

condições ambientes. Ambos os tratamentos ficaram por uma semana para posterior determinação de K, todos possuindo três repetições.

Os tratamentos que utilizaram soluções foram levados para estufas por tempo suficiente para se obter o material seco e a partir dele fazer a determinação de K disponível.

A extração do potássio disponível em água e ácido cítrico 2% foi determinado via adaptação de método conforme determinação do Manual de Métodos Analíticos Oficiais Para Fertilizantes e Corretivos (2007). Para isso foi pesado 1 g da ardósia e agitado em 30 mL dos extratores água e ácido cítrico, após filtração o K foi determinado por meio do fotômetro de chama.

Os dados avaliados foram submetidos a análise estatística utilizando o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre todos os tratamentos, químicos e térmicos propostos o que promoveu maior liberação de K em água e ácido cítrico foi a calcinação com fundente, sendo estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade as proporções de 1:0,5 e 1:0,25 (Figura 1 e 2). Assim como no trabalho de Santos et. al. (2015), que mostraram em pesquisa com rocha verdete que os tratamentos aquecidos foram mais eficazes na liberação de K do que os tratamentos químicos com soluções ácidas e alcalinas. A maior concentração de K solúvel foi determinado em água quando comparado em ácido cítrico, sendo corroborado por Santos et al. (2015) (Figura 1 e 2). O ponto de fusão dos fundentes influencia na solubilização de K, o CaCl_2 , fundente utilizado, possui um ponto de fusão próximo a 775° . Essa interação, ainda segundo Santos et al. (2015), pode otimizar o consumo de energia durante a fusão de materiais, com isso, sendo possível explicar o porquê o CaCl_2 conseguiu solubilizar uma quantidade alta de K mesmo apenas 75° acima do seu ponto de fusão.

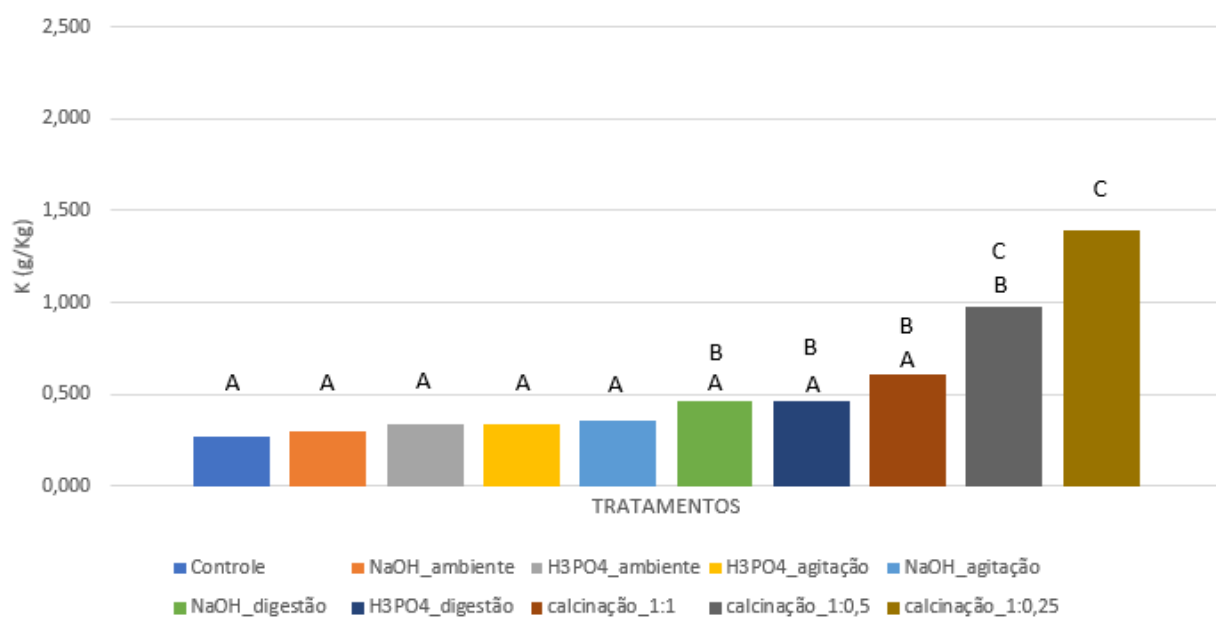


Figura 1 – Teor de K em g/Kg solubilizado em ácido cítrico. Médias com letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

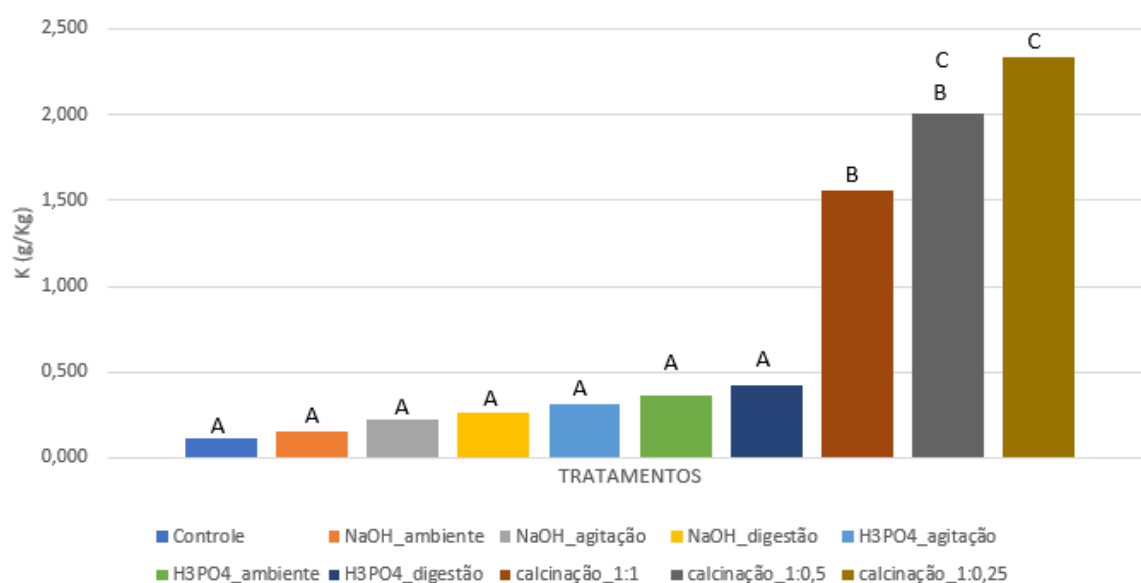


Figura 2 – Teor de K em g/Kg solubilizado em água. Médias com números iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

Para os tratamentos químicos, não houve aumento da solubilização de K da ardósia. Diferente de trabalhos que utilizaram verdete, Santos et. al. (2015) mostram que a solubilização de K do verdete é aumentada em um meio alcalino em comparação com um meio ácido, podendo estar relacionado ao aumento da atividade do Silício com o aumento do pH do meio (Mello e Perez, 2009), dessa forma fazendo com que ocorra uma instabilidade do mineral e proporcionando a liberação de K.

Observando as figuras 1 e 2 é possível averiguar que o pó de ardósia sem nenhum tratamento foi o que menos liberou K, seja em água ou ácido cítrico, conseguindo solubilizar apenas 0,11 g/Kg de K em água e 0,27 g/Kg em ácido cítrico, enquanto o tratamento calcinado com fundente que foram os melhores estatisticamente nas proporções 1:0,5 e 1:0,25 conseguiram apresentar maior solubilidade 2,01 e 2,34 g/Kg em água e 0,97 e 1,39 g/Kg em ácido cítrico, respectivamente. Enquanto os tratamentos químicos não conseguiram atingir uma solubilidade média de 0,50 g/Kg de K, mesmo quando foram submetidos a fontes de calor por meio da digestão.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que os tratamentos térmicos quando utilizado a proporção do fundente entre 1:0,5 e 1:0,25 foram mais eficazes na liberação de K comparando-os com os tratamentos químicos.

É importante que estudos futuros aprimorem o método mais eficiente para a produção de fertilizantes a base de fonte alternativa como ardósia e seja estudado seus impactos químicos e físicos no solo.

5. REFERÊNCIAS

- BRASIL (2007): Instrução normativa n. 28, de 23 de fevereiro de 2007. MAPA, Brasília, Brasil.
- BRASIL (2022): Decreto n. 10.991, de 11 de março de 2022. MAPA, Brasília, Brasil.
- CURI, N., KAMPF, N., MARQUES, J. J, 2005. Mineralogia e Formas de Potássio em Solos Brasileiros. In: Roberts, TL, Yamada, T. (Eds.), Potássio na Agricultura Brasileira, Piracicaba, pp. 71–91.
- Eichler, V. (1983): Disponibilidade do potássio do verdete de Abacate calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa. Universidade Federal de Lavras, Brasil.
- FEIGENBAUM, S., EDELSTEIN, R., SHAINBERG, I. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solutions. *Soil Sci Soc*, v 45, p. 501-506, 1981.
- KISTEMANN, D. C., CHIODI, C. F. Plano de Ação Para Sustentabilidade do Setor Rochas Ornamentais – Ardósia em Papagaios. Implementação do Plano de Ação. Volume 1 - Texto. Setembro/2014
- Lima, T. M., Neves, C. A. R. (2012): Sumário Mineral 2012. DNPM, Brasília, Brazil.
- Nascimento, M., Loureiro, F. E. L. (2004): Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Série Estudos e Documentos 61, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, Brazil.

SANTOS, W. O. et al. Thermal and chemical solubilization of verdete for use as potassium fertilizer. *International Journal of Mineral Processing*, v. 140, p. 72–78, 2015. Alcarde, J. (2009): *Manual de análise de fertilizantes*. FEALQ, Piracicaba, Brasil.

SILVA, A.A.S., SAMPAIO, J.A., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., BERTOLINO, L.C. Characterization of a Greensand Slate from Cedro do Abaeté - Brazil to the Synthesis of a Potassium Thermophosphate. In.: *EPD Congress 2011*. Sergio N. Monteiro; Prince N. Anyalebechi; Dirk E. Verhulst; Joseph A. Pomykala (Editors), San Diego, v. 1, p. 38-45, 2011.