

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA ROCHA FONOLITO COM FINS À PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

A. M. S. TEIXEIRA^{1,2*}, F. M. S. GARRIDO², M. E. MEDEIROS¹ e J. A. SAMPAIO¹

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-MCTI)

²Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro
haline_santos@yahoo.com.br*

Artigo submetido em novembro/2013 e aceito em setembro/2015

DOI: 10.15628/holos.2015.1825

RESUMO

A mineralogia é um dos principais fatores na definição de rochas para aplicação na agricultura. A rocha fonolito, do município de Poços de Caldas – MG, possui um teor de K₂O de 8,7% (m/m) e seu principal constituinte é o feldspato potássico. Estudos realizados com essa rocha *in natura* revelaram que o teor máximo de K liberado foi de cerca de 1% do K total, com a solução de Mehlich 1. Atualmente, rochas puras ou em misturas, após tratamentos químicos e/ou térmicos são estudadas com o intuito de aumentar a disponibilidade do K contido na rocha quando aplicada ao solo. Neste trabalho foi investigado o comportamento térmico da

rocha fonolito, com o propósito de identificar as fases mineralógicas formadas com o aumento da temperatura. A rocha foi calcinada a 300; 600; 900; 1.000; 1.100 e 1.200°C e analisada pelas técnicas de DRX, IV e MEV. A análise dos resultados revelou que em 600°C não são observados os picos de difração da analcima, enquanto que, em 900°C ocorre a formação de leucita. Nos ensaios de calcinação a 1.200°C, foi obtido um produto amorfo, confirmando a perda total da estrutura cristalina do mineral. As fases obtidas, segundo a literatura, devem aumentar a disponibilidade do potássio como nutriente para as plantas.

PALAVRAS-CHAVE: fonolito, comportamento térmico, fertilizante potássico.

STUDY OF THERMAL BEHAVIOR OF PHONOLITE ROCK WITH PURPOSE TO FERTILIZER PRODUCTION

ABSTRACT

Mineralogy is a major factor in the definition of rocks for use in agriculture. Phonolite rock, located in the Poços de Caldas plateau, southern Minas Gerais, has 7.4% (w/w) of K₂O and its main constituent is feldspar. Studies with fresh rocks showed that top K released was about 1% of the total K, in Mehlich 1 solution. Currently, pure or mix rocks are studied after chemical and/or heat treatments, in order to increase the availability of K contained in the rock when applied to soil. In this study was investigated the thermal behavior of the phonolite

for identify the mineralogical phases formed with increasing temperature. Rock samples were calcined at 300, 600, 900, 1.000, 1.100 and 1.200°C and analyzed by XRD, IR and SEM. At 600°C the diffraction peaks of analcime are not observed, while at 900°C occurs the formation of leucite. At 1.200°C was obtained amorphous materials that confirm total loss of crystal structure of the mineral. According literature, these structure changes are favorable for potassium availability as a nutrient for plants.

KEYWORDS: phonolite, heat treatment, fertilizer.

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, a agricultura é uma das principais bases da economia do Brasil, uma vez que, o crescimento da produção agrícola é motivado, principalmente, pelas condições climáticas favoráveis. Em 2012, o consumo de fertilizantes no Brasil atingiu 14,3 milhões de toneladas somente no primeiro semestre (GOMES; EWING, 2012). Em 2008, a participação brasileira no consumo mundial de potássio foi de 16%, dos quais, somente, 1% do potássio consumido foi produzido no país (MARTINS *et al.*, 2008). Estes dados confirmam a grande demanda deste nutriente, bem como a dependência do Brasil na importação de fontes de potássio, que ocorre desde 1961 (IFA, 2014; SILVA, 2009). Além disso, o potencial de crescimento do setor alimentício, assim como, o incentivo ao cultivo de oleaginosas e cana-de-açúcar para a produção de biocombustíveis, reforçam a necessidade de se buscar fontes alternativas e econômicas aos fertilizantes tradicionais (MARTINS *et al.*, 2008).

A rochagem (*rocks for crops*) é uma técnica de aplicação direta de rochas na agricultura, que se resume na adição do pó de rocha ao solo, onde a água atua como solvente e decompõe o pó de rocha lentamente, liberando os nutrientes da rocha de forma gradual (CARVALHO, 2013; MARTINS *et al.*, 2015a; VAN STRAATEN, 2007). A mineralogia é um dos fatores mais importantes para selecionar o tipo de rochas com capacidade de liberação dos nutrientes quando aplicados à agricultura (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2011, 2012a, 2012b; NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004; SILVA *et al.*, 2012; TEIXEIRA *et al.*, 2015).

No caso do Brasil, uma das vantagens da rochagem é a grande diversidade geológica do país, que possui rochas com bom potencial para aplicação na agricultura em todas as regiões do território nacional, o que contribui para reduzir os custos de transporte e dinamizar a agricultura local. No entanto, para que um mineral seja considerado uma fonte alternativa com potencial para aplicação na agricultura, não basta somente que a rocha apresente um elevado teor de nutrientes, é necessário que estes nutrientes estejam disponíveis às plantas, assim como, devesse avaliar também a possibilidade de liberação de elementos tóxicos pela rocha (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2012c; MANCUSO *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, várias rochas que possuem potássio na sua composição química, foram estudadas como alternativas para o fornecimento desse nutriente às plantas. Nestes estudos as rochas são avaliadas *in natura*, na forma isolada ou em misturas, bem como após processos químicos e ou tratamentos térmicos, com o intuito de aumentar a solubilização dos nutrientes, quando a rocha é aplicada ao solo (DUARTE; PEREIRA; KORNDÖRFER, 2013; MARTINS *et al.*, 2015b; ORIOLI JÚNIOR; COUTINHO, 2009; SANTOS *et al.*, 2015). Como no caso do flogopitito, que após tratamento térmico tornou o potássio mais acessível ao processo de extração, devido à modificação na estrutura do mineral flogopita, classificando a rocha como um fertilizante de liberação lenta, ideal para aplicação na agricultura tropical (SILVA, 2009; SOUZA; YASUDA, 2009).

Durante a calcinação, por volta de 600°C, ocorre a perda da água estrutural, fragilizando a estrutura cristalina de alguns minerais, como a biotita, que ao perder a sua cristalinidade favorece a solubilidade de cátions Na⁺ e K⁺. Nos feldspatos, a distorção da rede cristalina ocorre em elevadas temperaturas, gerando defeitos que diminuem a intensidade das ligações químicas entre os cátions e os íons da estrutura do cristal, facilitando a solubilidade dos cátions, principalmente Na⁺ e K⁺ (BARLOW; MANNING, 1999; HANLIE *et al.*, 2006).

Apesar de o tratamento térmico, a princípio, indicar uma baixa viabilidade econômica, devido ao elevado custo do processamento industrial (MARTINS *et al.*, 2008), o grande aumento no consumo e nos custos de produção, de fertilizantes a base sais de potássio, torna os estudos desses processos justificáveis, principalmente quando se considera o grande incentivo atual para a produção de biocombustíveis (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004).

Os feldspatos pertencem ao grupo mineral dos aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, e constituem aproximadamente 60% da crosta terrestre. No Brasil, as reservas são da ordem de 317,3 milhões de toneladas, localizadas nos Estados do Paraná, Minas Gerais, Paraíba, Rio Grande do Norte, Rio de Janeiro, Bahia, São Paulo, Santa Catarina, Tocantins, Ceará e Espírito Santo (PEREIRA JÚNIOR, 2012).

Os aluminossilicatos podem ser classificados de acordo com a sua estabilidade, considerando as reações de intemperismo da sua estrutura, sendo a kalsilita (KAlSiO_4) menos estável, seguida da nefelina (NaAlSiO_4) e da leucita (KAlSi_2O_6) e o feldspato potássico, microclínio (KAlSi_3O_8), de maior estabilidade (MANNING, 2010).

A rocha fonolito, proveniente do município de Poços de Caldas - MG, é formada principalmente por feldspatos alcalinos e feldspatóide, ou seja, microclínio e ortoclásio (KAlSi_3O_8), sanidina [$(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$] e nefelina ($(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$) possui como principal constituinte o feldspato potássico (KAlSi_3O_8). A rocha possui 7,4% (m/m) de K_2O , em sua composição química, além de outros nutrientes que são requeridos pelas plantas, como cálcio, magnésio e ferro (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2011, 2012a, 2012b; TEIXEIRA *et al.*, 2015). O estudo de amostras do fonolito *in natura*, com granulometrias de 2 e 0,3 mm, revelou que o teor máximo de K liberado foi de cerca de 1% do K total, com a solução de *Mehlich 1* (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2012a). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento térmico da rocha fonolito, com a finalidade de identificar as fases mineralógicas formadas, nas temperaturas de 300; 600; 900; 1.000; 1.100 e 1.200 °C. Uma vez que o tratamento térmico proporciona modificações na estrutura dos minerais que, conseqüentemente, podem influenciar na liberação do nutriente potássio para as plantas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do comportamento térmico do fonolito foi realizado em uma amostra da rocha *in natura*, fornecida pela Mineração Curimbaba ao CETEM/MCTI. Para tal, foi utilizada uma alíquota de 1,0 kg da rocha com granulometria inferior a 4,7 mm, obtida por meio da etapa de pré-preparo da amostra média recebida pelo CETEM/MCTI, seguindo procedimento descrito na literatura (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2011, 2012b). A homogeneização e quarteamento da amostra foram realizadas por meio de pilhas cônicas, seguida de uma pilha longitudinal para obter uma distribuição uniforme dos constituintes da rocha, Figura 1. As etapas de preparação da amostra foram realizadas na Usina Piloto do CETEM/MCTI.

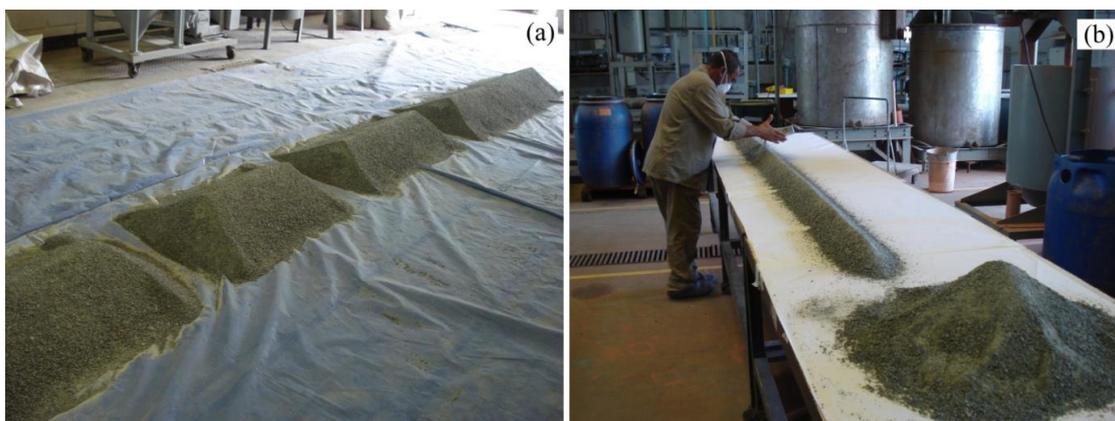


Figura 1 – Quarteamento e homogeneização da rocha fonolito britada.

Para a realização dos ensaios de calcinação, a alíquota da rocha com granulometria inferior a 4,7 mm foi cominuída, por meio de moinho de barras, até obter uma amostra com menor granulometria, inferior a 0,15 mm, a fim de aumentar a área de superfície das partículas. Após a etapa de preparação das amostras, 15 g da rocha moída foram calcinados por 4 (quatro) horas, nas temperaturas: 300; 600; 900; 1.000; 1.100 e 1.200°C, cujos ensaios de calcinação foram realizados em forno Jung, modelo 0916, Figura 2. O resfriamento das amostras foi realizado ao ar, até temperatura ambiente. As amostras calcinadas foram cominuídas até a granulometria abaixo de 0,15 mm e submetidas às técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).



Figura 2 – Forno utilizado na calcinação das amostras de fonolito.

A composição química do fonolito, do Planalto de Poços de Caldas / MG foi determinada em um espectrômetro de fluorescência de raios X PanAlytical.

A identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras de fonolito calcinadas foi realizada pela técnica de difração de raios X, no equipamento DRX *Bruker-D4 Endeavor*, com passo do goniômetro de 0,02° em 2 θ , com 1,0 s de tempo de contagem e radiação Co- $k\alpha$ ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$; 35 kV/40 mA), na faixa angular (2 θ) variando de 5° a 80°. Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas estão ilustrados em função da radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e foram interpretados qualitativamente pela comparação com os padrões contidos no banco de dados do ICSD Web - Periódicos CAPES.

As análises de espectrometria no infravermelho foram realizadas em um equipamento Magna 760, da marca Nicolet, com comprimento de onda variando de 4.000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por meio de discos (pastilha) de KBr anidro. As atribuições das bandas observadas no espectro de infravermelho foram realizadas por tentativa.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 400, acoplado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS), Bruker Quantax, em modo de alto vácuo. As amostras foram acondicionadas em suporte próprio e recobertas com prata (Ag), pelo método arco voltaico e injeção por vácuo, que formou uma camada de 20 nm de prata. As imagens das amostras foram obtidas utilizando os detectores de elétron secundário e elétron retroespalhado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Tecnológica do Fonolito

A análise dos resultados da composição química do fonolito (FRX) indica que a rocha contém um teor de potássio apreciável, cerca de 7% K_2O , assim como altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , 55,6% e 21,6%, respectivamente (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2012b). O fonolito, também, possui outros nutrientes que são requeridos pelas plantas, como o silício, ferro, cálcio, manganês e fósforo, que favorece a sua aplicação na agricultura como fonte complementar destes nutrientes (DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2011).

De acordo com a classificação química de rochas ígneas, este fonolito é classificado como uma rocha intermediária, já que o teor de sílica (SiO_2) contido no material é aproximadamente 55%. A base para a classificação das rochas está relacionada com teor de SiO_2 , onde as rochas com teores inferiores a 45% SiO_2 são consideradas ultrabásicas; de 45 a 52% SiO_2 , básica; de 52 a 66% SiO_2 , intermediária; e para teores superiores a 66% SiO_2 , a rocha é classificada como ácida (SAH, 2005). Verificou-se também que o fonolito possui um elevado potencial fundente, com 15,4% de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$.

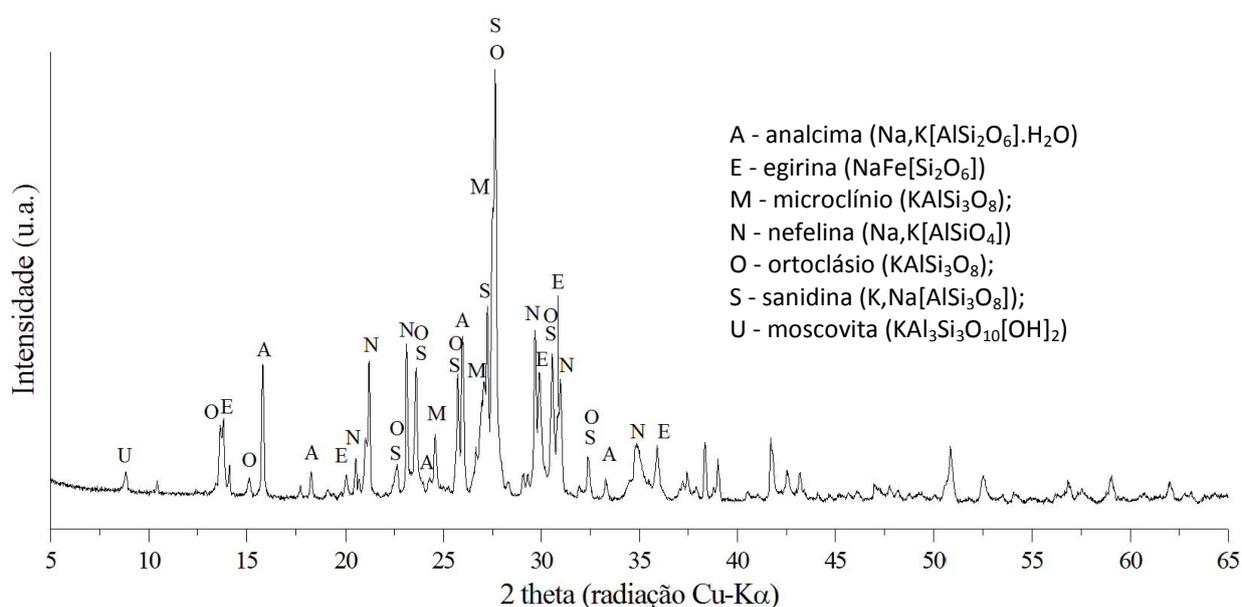


Figura 3 – Difratograma de raios X da rocha fonolito, radiacão $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

A análise do difratograma de raios X do fonolito, Figura 3, confirma que a composição mineralógica da rocha é formada por feldspatos alcalinos e feldspatóides, conforme dados da literatura (ANDRADE *et al.*, 2005). De modo que os principais constituintes mineralógicos do fonolito são o microclínio e o ortoclásio (KAlSi_3O_8 - feldspato alcalino), sanidina ($(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ - feldspato alcalino) e a nefelina ($(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ - feldspatóide). Estes resultados, também, corroboram com os dados obtidos na FRX, uma vez que a rocha é rica em Si, Al, K e Na, com elevado potencial fundente proveniente dos feldspatos e feldspatóides presentes no fonolito.

Os valores dos picos de difração de raios X dos principais constituintes da rocha estão relacionados na Tabela 1, assim como os respectivos valores de referência do ICSD Web. A fórmula química da analcima, $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$, contida no fonolito, tem como base a miscibilidade do K^+ e Na^+ , que é de 15 a 20% de K^+ na analcima natural, $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SERYOTKIN; BAKAKIN, 2008).

Tabela 1 – Dados obtidos na análise de DRX dos principais constituintes da rocha.

Constituinte	Fórmula	2θ Observado (Cu-K α)	d (Å) Observado	d (Å) Referência	Código ICSD
Analcima	$\text{Na,K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$	15,81	5,604	5,605	2930
		18,30	4,849	4,854	
		24,32	3,660	3,670	
		25,98	3,429	3,432	
		33,28	2,692	2,693	
Microclínio	KAlSi_3O_8	24,58	4,202	4,213	16597
		27,07	3,294	3,254	
		27,54	3,239	3,247	
Nefelina	$(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$	20,52	4,328	4,331	26007
		21,21	4,189	4,190	
		23,13	3,846	3,848	
		29,68	3,010	3,012	
		30,98	2,887	2,888	
Ortoclásio	KAlSi_3O_8	13,65	6,487	6,498	34632
		15,13	5,857	5,862	
		22,63	3,929	3,941	
		23,60	3,770	3,774	
		25,73	3,462	3,466	
		27,65	3,226	3,249	
		30,54	2,927	2,931	
		32,37	2,766	2,767	
Sanidina	$(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	22,63	3,929	4,2062	10274
		23,60	3,770	3,777	
		25,73	3,462	3,460	
		27,24	3,274	3,276	
		27,65	3,226	3,226	
		30,54	2,987	2,991	
		32,37	2,766	2,765	

A análise do espectro de infravermelho do fonolito, Tabela 2, sugere que as principais vibrações identificadas na amostra estão relacionadas aos minerais do grupo feldspato, corroborando com os resultados de DRX e FRX.

Tabela 2 – Atribuições por tentativa das bandas observadas no espectro de infravermelho do fonolito.

Banda Observada (cm ⁻¹)	Banda de Referência (cm ⁻¹)	Atribuições	Referência
3615	3645-3610	ν OH livre	(COATES, 2000)
3545	3600-3200	ν OH intra e intermolecular	(COATES, 2000)
3480			
3419			
1635	1655-1640	δ OH	(PEKOV <i>et al.</i> , 2007)
1130	1200-900	ν assimétrico Si-O-T	(WU <i>et al.</i> , 2008)
1013			
765	770	ν simétrico Si-O-Si	(PRUD'HOMME <i>et al.</i> , 2011)
721	722	ν Al-O coordenado octaedricamente	(SANTOS <i>et al.</i> , 2006)
583	583-587	δ O-T-O (T = Si ou Al) feldspato microclínio	(SURESH <i>et al.</i> , 2011)
540	550	δ O-Si-O	(PRUD'HOMME <i>et al.</i> , 2011)
464	463	δ T-O	(WU <i>et al.</i> , 2008)
430	436		

(*) T = Si ou Al

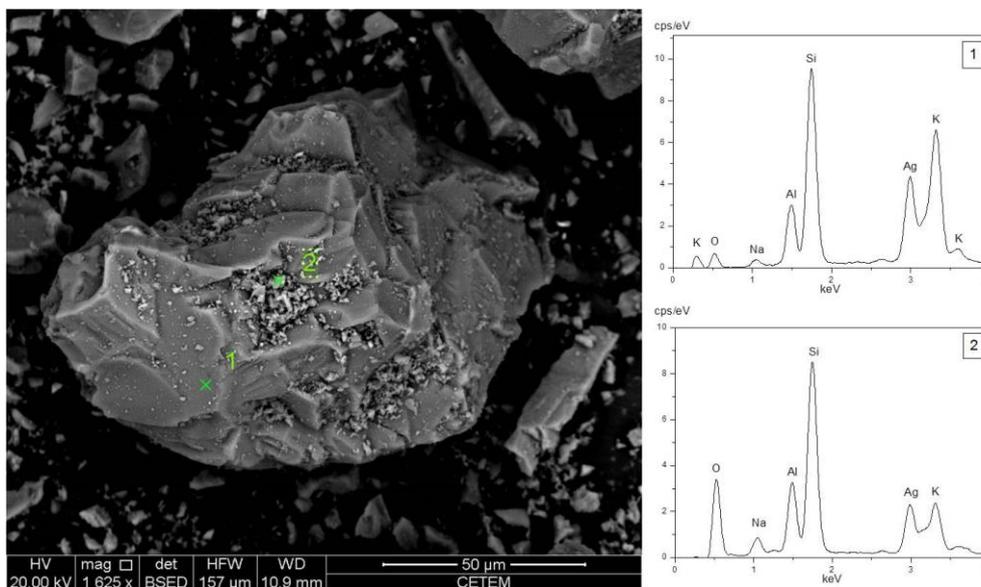


Figura 4 – Imagem com detector elétron retroespalhado (BSED) da rocha fonolito e os espectros de EDS evidenciando a presença de feldspatos alcalinos na rocha.

Os resultados obtidos por MEV corroboraram com os dados obtidos por DRX e FRX, sendo o feldspato alcalino o principal constituinte mineralógico do fonolito. A análise dos espectros de energia dispersiva (EDS), Figura 4, de uma partícula representativa da rocha, revela que as mesmas possuem os elementos Si, Al, O, Na e K na sua composição química, que de acordo com

os dados de DRX, correspondem a presença de minerais feldspatos alcalinos (microclínio, ortoclásio, sanidina) e feldspatóide (nefelina).

3.2 Estudo do Comportamento Térmico da Rocha Fonolito

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas estão ilustrados na Figura 5, com a faixa angular 2θ variando de 10 a 60°, são identificados apenas os principais picos dos minerais constituintes da rocha.

A análise dos resultados de DRX revela que entre as temperaturas de 300 e 900°C, tem-se a decomposição da analcima [(Na,K)AlSi₂O₆.H₂O] e a formação da leucita [(Na,K)AlSi₂O₆]. Uma vez que, estes minerais possuem uma estrutura com arranjos semelhantes, é descrito na literatura que a analcima pode se transformar em leucita durante seu aquecimento, visto que isto ocorre para amostras de analcima que possuem uma significativa substituição de Na⁺(H₂O) por K⁺ na sua estrutura (SERYOTKIN; BAKAKIN, 2008). No difratograma da amostra calcinada a 900°C também é observado o desaparecimento da fase cristalina referente ao microclínio (KAlSi₃O₈).

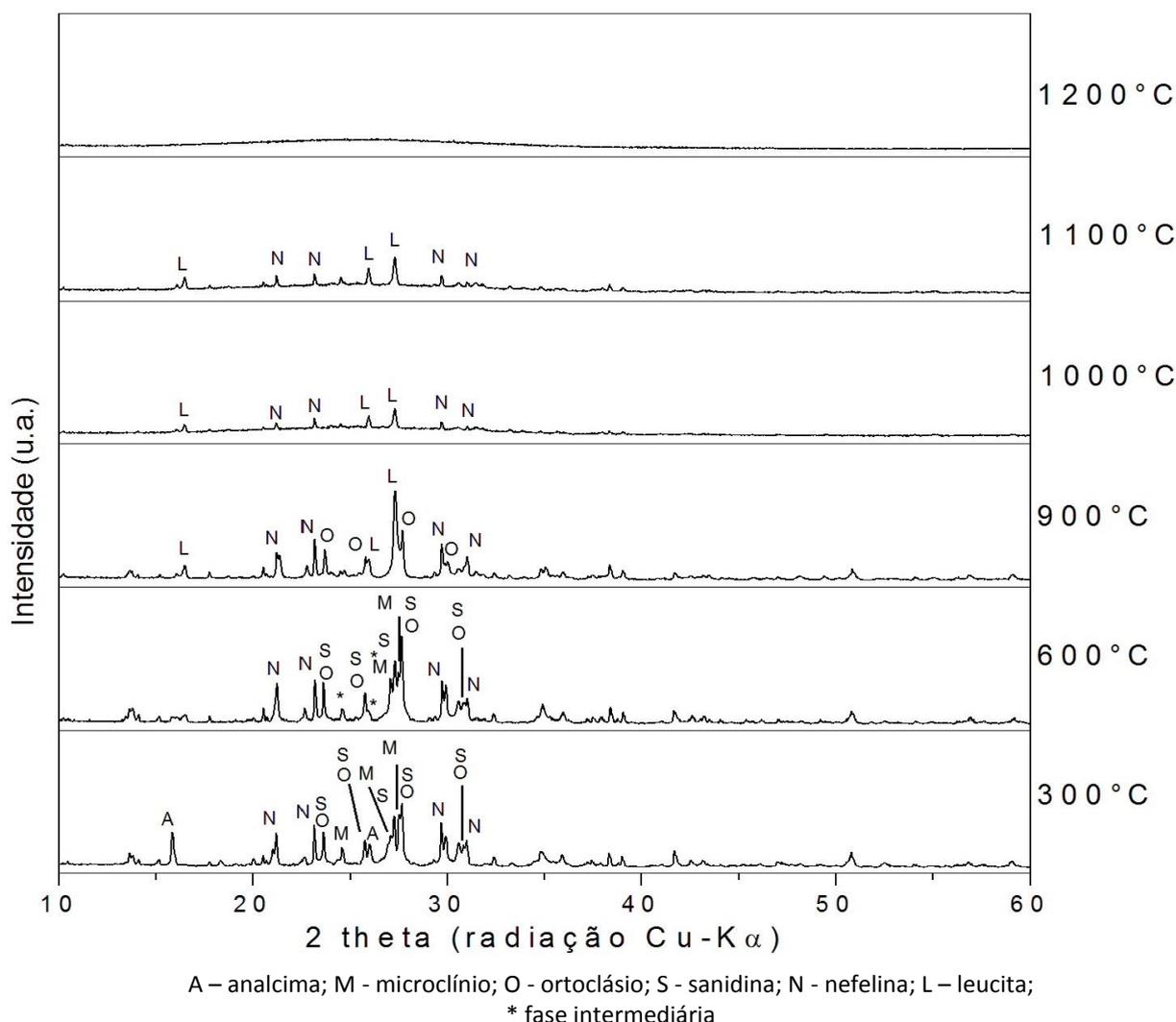


Figura 5 - Difratogramas de raios X das amostra de fonolito calcinadas.

Na calcinação a 1.000 °C, observa-se o desaparecimento das fases cristalinas referentes à sanidina [(K,Na)AlSi₃O₈], ortoclásio (KAlSi₃O₈) e egrina.[NaFe(Si₂O₆)]. Ademais, nos difratogramas das calcinações a partir de 1.000°C observa-se o abaulamento da linha base, indicando o início de formação de fase vítrea, devido à fusão dos feldspatos potássicos e feldspatóides, fontes de metais alcalinos do fonolito (ANDRADE *et al.*, 2005; DOS SANTOS TEIXEIRA *et al.*, 2011). Na calcinação a 1.200 °C não se observa qualquer fase cristalina, portanto o material perde totalmente a sua estrutura cristalina, o que evidencia a obtenção de um material amorfo.

Na avaliação dos espectros de infravermelho das amostras da rocha fonolito calcinadas, Figura 6, foram identificadas bandas, entre 1.200 e 430 cm⁻¹, referentes aos estiramentos da ligação Si-O-Si ou Si-O-Al, devido à existência de óxidos de silício e alumínio.

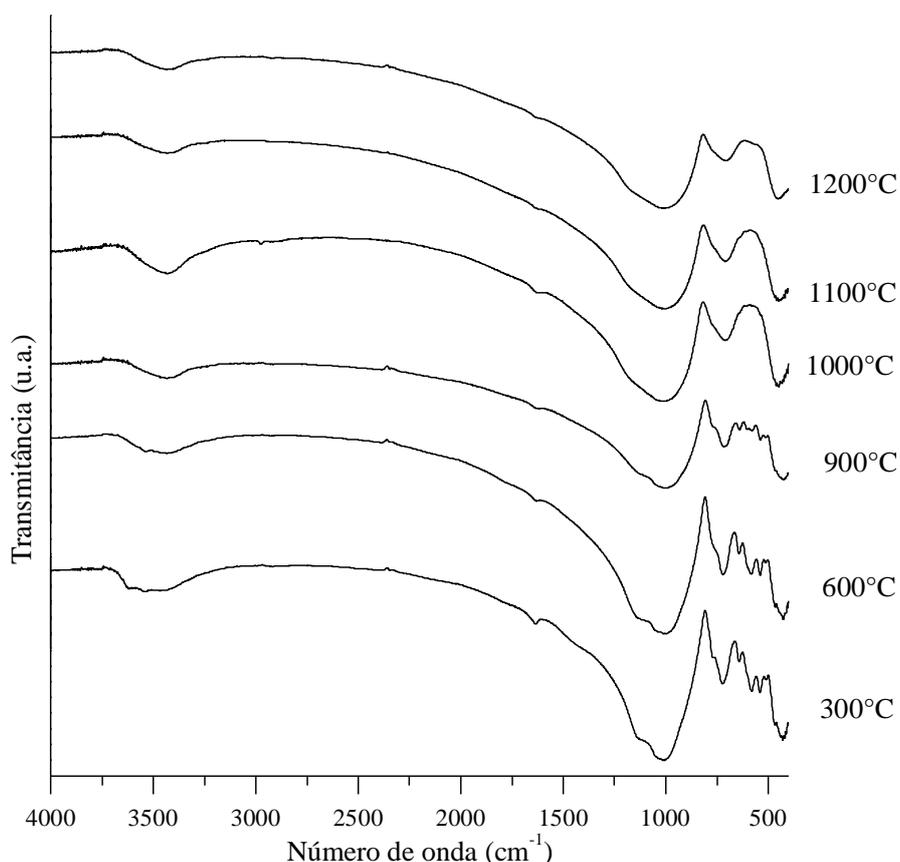


Figura 6- Espectros no infravermelho das amostras de fonolito calcinadas.

As bandas com número de onda entre 3.650 e 3.200 cm⁻¹, referentes às vibrações de estiramento da ligação O-H, sofrem alterações com o aumento da temperatura. A banda corresponde à hidroxila livre, em aproximadamente 3.618 cm⁻¹, não é mais observada nas amostras calcinadas acima de 600 °C, corroborando com as informações de DRX, as quais asseguram que, entre as temperaturas de 300 a 900°C, ocorre a desidratação da analcima [(K,Na)AlSi₂O₆.H₂O] e a formação da leucita (KAlSi₂O₆)(SERYOTKIN; BAKAKIN, 2008). As amostras calcinadas desde a temperatura de 900°C revelam o predomínio da banda entre 3.550 e 3.200 cm⁻¹, correspondente ao estiramento da ligação O-H com interações intermoleculares.

As micrografias das amostras calcinadas da rocha fonolito, Figura 7, permitiram identificar alterações na morfologia das partículas. A avaliação das micrografias revela que na amostra

calcinada a 300 °C não existe alterações na morfologia das partículas, uma vez que, ocorre somente a desidratação da amostra, conforme observado nos resultados de IV.

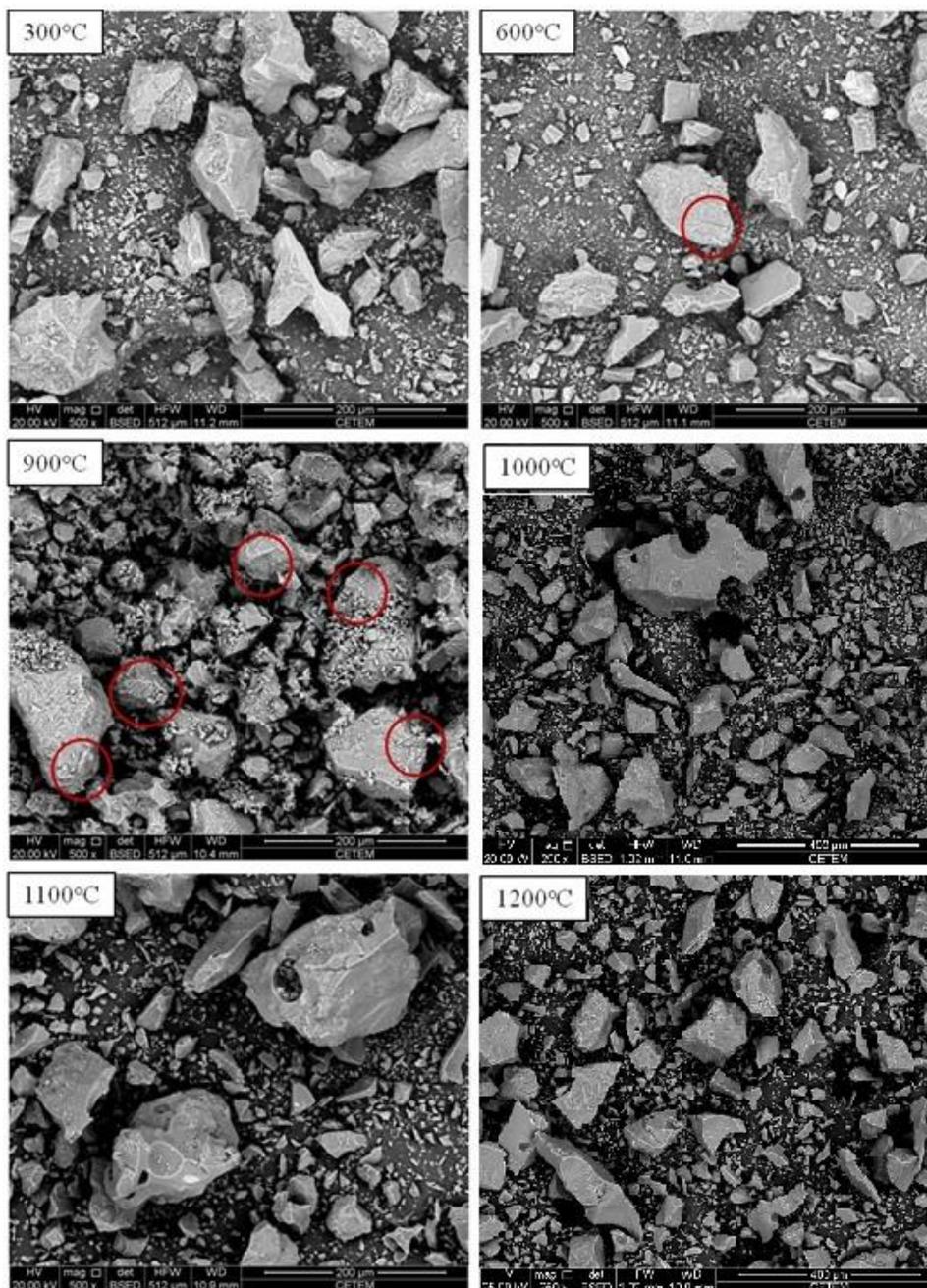


Figura 7- Imagens com detector elétron retroespalhado (BSED) das amostras de fonolito calcinadas.

Nas amostras calcinadas a 600 e 900 °C foram verificadas partículas com fissuras, círculos vermelhos na Figura 7. Essas fissuras podem ser explicadas considerando-se que entre 600 e 900 °C ocorrem modificações na estrutura dos minerais que formam o fonolito. Sendo que, de acordo com a literatura, durante a transformação da analcima em leucita observa-se uma drástica expansão no volume da rede cristalina (SERYOTKIN; BAKAKIN, 2008; TEIXEIRA *et al.*, 2015).

A análise das micrografias das amostras calcinadas em 1.000, 1.100 e 1.200 °C revelam a obtenção de materiais com morfologia vítrea, corroborando com os resultados de DRX. Para entendermos a importância dessas modificações na liberação de potássio temos que considerar que as interações em uma matriz vítrea são de curto alcance, assim como, levar em conta que o

íon Na^+ possui maior afinidade eletrônica do que o íon K^+ , isto ocorre devido ao fato do raio iônico do Na^+ (0,95Å) ser menor que o do K^+ (1,33Å). Assim sendo, em um material vítreo que contem íons Na^+ e K^+ , como no caso do material amorfo formado a 1200°C, o íon Na^+ esta mais fortemente ligado aos grupos O^{2-} terminais, dos tetraedros de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} que formam a rede vítrea, do que os íons K^+ (DAY, 1976; LE LOSQ; NEUVILLE, 2013). Portanto, espera-se que a liberação de potássio será facilitada nesses casos.

Em resumo, a modificação da estrutura dos minerais e a obtenção de materiais vítreos deve facilitar à liberação do íon K^+ , que estava preso a estrutura dos minerais que constituem a rocha *in natura*, sendo que, trabalhos recentes estão de acordo com esta hipótese (ORIOLI JÚNIOR; COUTINHO, 2009; SILVA *et al.*, 2012; TEIXEIRA *et al.*, 2015).

4 CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados foi possível identificar, nas amostras da rocha fonolito calcinadas, a ocorrência de quatro eventos principais, referentes a alterações na composição mineralógica da rocha. Na avaliação dos resultados de DRX, em 600°C foi observado o desaparecimento da fase analcima, em 900°C observou-se o aparecimento da fase leucita e o desaparecimento da fase microclínio. Nas amostras calcinadas a partir de 1.000°C foi evidenciado o início da formação de material vítreo. Sendo que, na temperatura de 1.200°C a rocha fonolito perde totalmente suas fases cristalinas, havendo a formação de um material amorfo. Os resultados obtidos por MEV e IV corroboram com os dados de DRX, confirmando a ocorrência de mudanças na estrutura e na morfologia das amostras de fonolito calcinadas. De acordo com a literatura, estas mudanças devem alterar a disponibilidade de potássio como nutriente para as plantas. Estudos recentes da disponibilidade de potássio revelaram que nas amostras de fonolito calcinadas a 600 e 1200°C o teor de K^+ liberado foi de aproximadamente 2%, ou seja, o dobro da rocha *in natura* (TEIXEIRA *et al.*, 2015). Este resultado incentiva o estudo da rocha fonolito calcinada como fertilizante de liberação lenta deste nutriente.

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e a Mineração Curimbaba.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE, P. M. *et al.* Effect of phonolite addition on sintering kaolinitic clay. *Cerâmica*, v. 51, n. 320, p. 361–370, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132005000400010>.
2. BARLOW, S. G.; MANNING, D. A. C. Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. *British Ceramic Transactions*, v. 98, n. 3, p. 122–126, 1999. <http://dx.doi.org/10.1179/096797899680327>.
3. CARVALHO, A. M. X. Rochagem: um novo desafio para o manejo sustentável da fertilidade do solo. In: DA SILVA, J. C.; SILVA, A. A. S.; DE ASSIS, R. T. (Eds.). *Sustentabilidade e Inovações no Campo*. Uberlândia, MG: Composer, 2013. p. 117–132.
4. COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000. p. 10815–

- 10837.
5. DAY, D. E. Mixed alkali glasses - their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 21, p. 343–372, 1976. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90026-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(76)90026-0).
 6. DOS SANTOS TEIXEIRA, A. M. *et al.* Technological characterization of phonolite rock to be applied as a source of nutrients to the Brazilian agriculture. In: MONTEIRO, S. N. *et al.* (Eds.). . EPD Congress. San Diego: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 81–86.
 7. DOS SANTOS TEIXEIRA, A. M. *et al.* Estudo da disponibilidade de potássio na rocha fonolito. (A. P. S. FALCO *et al.*, Eds.) *Anais VII Encontro Técnico de Materiais e Química - Instituto de Pesquisa da Marinha*, 24-26 de Outubro. Anais...Rio de Janeiro: 2012a
 8. DOS SANTOS TEIXEIRA, A. M. *et al.* Evaluation of phonolite rock as a potassium fertilizer alternative. *Holos*, v. 5, p. 21–33, 2012b. <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2012.1102>.
 9. DOS SANTOS TEIXEIRA, A. M. *et al.* Caracterização e classificação quanto ao risco ambiental do estéril da mina de cromita do município de Andorinha, Bahia. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1794–1799, 2012c. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000900017>.
 10. DUARTE, I. N.; PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H. Lixiviação de potássio proveniente do termopotássio. *Pesq. Agropec. Trop.*, v. 43, n. 2, p. 195–200, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1983-40632013000200003>.
 11. GOMES, F.; EWING, R. Vendas de Fertilizantes no Brasil aumentam 3,5% até Julho - ANDA. DOI: <<http://br.reuters.com>>. Acesso em: 24 fev. 2013.
 12. HANLIE, H. *et al.* Effect of calcined temperature on the solubility of trace elements from Manifanshi. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, v. 21, n. 2, p. 146–149, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02840863>.
 13. IFA, I. F. I. A. Statistics database. DOI: <www.fertilizer.org>. Acesso em: 8 jun. 2015.
 14. LE LOSQ, C.; NEUVILLE, D. R. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chem. Geol.*, v. 346, p. 57–71, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009>.
 15. MANCUSO, M. A. C. *et al.* Effect of potassium sources and rates on Arabica coffee yield, nutrition, and macronutrient export. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 5, p. 1448–1456, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832014000500010>.
 16. MANNING, D. A. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, v. 30, n. 2, p. 281–294, 2010. <http://dx.doi.org/10.1051/agro/2009023>.
 17. MARTINS, E. D. S. *et al.* Agrominerais–Rochas Silicáticas como Fontes Mineraias Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. (Eds.). . *Rochas e Mineraias Industriais: usos e especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 205 – 223.
 18. MARTINS, V. *et al.* Effect of Alternative Multinutrient Sources on Soil Chemical Properties. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 1, p. 194–204, 2015a. <http://dx.doi.org/10.1590/01000683rbc20150587>.
 19. MARTINS, V. *et al.* Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. *Pesq. Agropec. Trop.*, v. 45, n. 1, p. 66–72, 2015b. <http://dx.doi.org/10.1590/1983-40632015v4527917>.
 20. NASCIMENTO, M.; LOUREIRO, F. E. L. Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na

- agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.
21. ORIOLI JÚNIOR, V.; COUTINHO, E. L. M. Effectiveness of fused magnesium potassium phosphate for marandu grass. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, v. 33, n. 6, p. 1855–1862, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832009000600034>.
 22. PEKOV, I. V. *et al.* Middendorffite, $K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$, a new mineral species from the Khibiny pluton, Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits*, v. 49, n. 7, p. 522–529, 2007. <http://dx.doi.org/10.1134/S1075701507070069>.
 23. PEREIRA JÚNIOR, R. F. Fedspato. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. (Eds.). . *Sumário Mineral*. Brasília: DNPM, 2012. p. 45–46.
 24. PRUD'HOMME, E. *et al.* Structural characterization of geomaterial foams — Thermal behavior. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 21, p. 3637–3647, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.033>.
 25. SAH, S. L. Petrography: Chemical and Quasi-chemical Classification. In: SAH, S. L. (Ed.). . *Encyclopaedia of Petroleum Science & Engineering*. Delhi, India: Kalpaz Publications, 2005. p. 91–96.
 26. SANTOS, P. T. A. *et al.* Synthesis by combustion reaction of the $NiAl_2O_4$ catalysts for shift reaction of steam water. *Electronic Journal of Materials and Processes*, v. 1, n. 2, p. 46–54, 2006.
 27. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.05.003>.
 28. SERYOTKIN, Y. V.; BAKAKIN, V. V. The thermal behavior of secondary analcime as leucite derivate and its structural interpretation. *Russian Geology and Geophysics*, v. 49, n. 3, p. 153–158, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rgg.2007.06.014>.
 29. 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*, v. 5, p. 42–51, 2012. <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2012.1093>.
 30. SILVA, A. DE A. S. Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso Como Fertilizante Alternativo de Potássio. Dissertação de mestrado - UFRJ, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2009.
 31. SOUZA, E. C. A.; YASUDA, M. Uso agronomico do termofosfato no Brasil. In: LOUREIRO, F. E. L.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Eds.). . *Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2009. p. 547–571.
 32. SURESH, G. *et al.* A relationship between the natural radioactivity and mineralogical composition of the Ponnaiyar river sediments, India. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 102, n. 4, p. 370–377, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.02.003>.
 33. TEIXEIRA, A. M. S. *et al.* Effect of thermal treatments on the potassium and sodium availability in phonolite rock powder. *International Journal of Mineral Processing*, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.07.002>.
 34. VAN STRAATEN, P. *Agrogeology: the use of rocks for crops*. 1. ed. Guelph: Enviroquest Ltd., 2007.
 35. WU, D. *et al.* Synthesis of zeolite from thermally treated sediment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 2, p. 295–302, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/ie071063u>.