



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1106646-6 A2



\* B R P I 1 1 0 6 6 4 6 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 05/10/2011  
(43) Data da Publicação: 20/08/2013  
(RPI 2224)

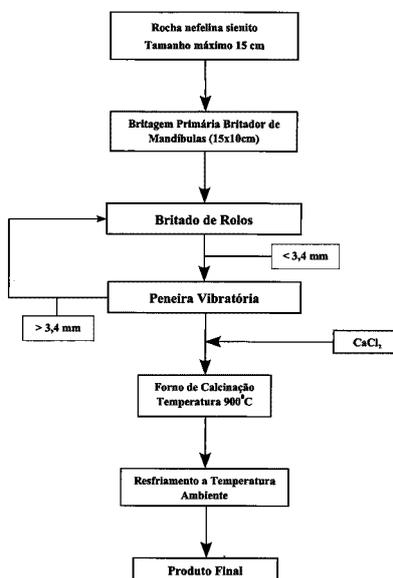
(51) Int.Cl.:  
C05D 1/04

(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO

(73) **Titular(es):** Centro de Tecnologia Mineral - Cetem, Progamma Minérios Ltda

(72) **Inventor(es):** Adão Benvindo da Luz, Fábio de Oliveira Novaes, Luiz Carlos Bertolino

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO. A presente invenção diz respeito a um processo de obtenção de um termofertilizante de potássio, a partir de uma rocha denominada nefelina sienito constituída de feldspatos alcalinos, sem quartzo. A técnica conduz à produção industrial e consiste na cominuição do minério a uma granulometria abaixo de 3,32 mm, seguido de ustulação salina em fornos, com a adição de cloretos de metais alcalino-terrosos para a quebra da molécula de feldspato, seguido de resfriamento à temperatura ambiente, de forma a disponibilizar o nutriente potássio para as plantas. Esta disponibilidade do potássio no produto é avaliada mediante uso de xtratores do tipo: água, ácido cítrico, ácido nítrico e solução mellich. O termofertilizante de potássio obtido destina-se à cultura de liberação lenta do K, para uso na agricultura de pequenas propriedades.



Relatório descritivo da patente de Privilégio de Invenção para “**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO**”.

A presente invenção diz respeito a um processo de obtenção de um  
5 fertilizante de potássio para agricultura, a partir de silicatos complexos de potássio, mediante um processo de cominuição desses minerais, seguido de ustulação salina. A presente invenção diz respeito ao processamento de uma rocha denominada nefelina sienito, contendo silicatos complexos de potássio e outros silicatos de Ca, Na, Mg, Fe, Al,  
10 Ti. A técnica conduz à produção industrial e consiste na britagem da rocha em britadores de mandíbulas e de rolos até a obtenção de um produto com granulometria abaixo de 3,32 mm (6 malhas), seguido de calcinação em fornos com a adição de sal de cálcio, resfriamento à temperatura ambiente e a avaliação da disponibilidade do potássio, usando  
15 diferentes extratores, inclusive a água. O produto final destina-se a agricultura de liberação lenta do potássio, para cultura em pequenas propriedades familiares, onde o fertilizante usado seja de baixo custo.

Denomina-se nefelina sienito como sendo uma rocha ígnea, similar ao granito, com predominância de feldspatos alcalinos e sem quartzo. Os  
20 depósitos de sienitos em exploração comercial são constituídos principalmente por 80 a 95% de feldspatóides ou feldspatos, acompanhados de outros minerais tais como mica, anfibólios, magnetita e piroxênios e em menor proporção calcita, apatita, pirita, zircão, ilmenita (Braga, 1999).

Com exceção do nitrogênio, todos os nutrientes necessários ao  
25 desenvolvimento das plantas, são de origem mineral. No entanto, em condições normais de clima, sabe-se que a simples degradação natural da rocha e a sua alteração química não tem se mostrado capazes de disponibilizar os nutrientes das rochas ou minerais, para o crescimento das plantas, com os índices de produtividade requeridos pelo agronegócio.

Neste contexto, torna-se necessário desenvolver estudos visando modificar os minerais e rochas, de forma a transformá-los em fertilizantes alternativos( Luz et al, 2010).

As fontes alternativas de nutrientes do tipo potássio, com potencial  
5 para uso na agricultura, normalmente são silicatos, os quais apresentam características diferentes das fontes convencionais de nutrientes. Quando se trata de uso mais generalizado das fontes alternativas de nutrientes, esses sempre tiveram como referência o conceito de fertilização do solo que privilegiam fontes solúveis e de elevada concentração (Martins et al.  
10 2010).

A fertilização alternativa do solo com o nutriente potássio,tem como base os silicatos de potássio, principalmente o feldspato, a biotita, flogopita, moscovita e rochas portadoras dos feldspatóides leucita e nefelina (van Straaten, 2010).

15 Comercialmente, o potássio é explotado nas minas, na forma de uma rocha denominada silvinita (KCl + NaCl), da qual se obtém por flotação ou cristalização fracionada, o KCl (silvita). Este é o mineral de potássio com a maior concentração de potássio (52,4% K) e o mais empregado, comercialmente, como nutriente de potássio, na agricultura ( Nascimento  
20 et al, 2008).

No Brasil, existe apenas uma mina de KCl em produção, em Taquari-Vassoura-SE. Esta produziu, em 2009, 754.495 mil toneladas de KCl, o que representou apenas cerca de 8% do consumo nacional (Rodrigues et al. 2010).

25 Segundo Lacombe (2009), citado por Chaves (2010), minerais contendo potássio do tipo verdete e feldspato, após moídos, tem sido aplicados diretamente na agricultura para remineralização do solo, praticando uma técnica denominada de rochagem. Por outro lado, como esses minerais são silicatos de potássio e este se encontra numa estrutura

molecular muito difícil de ser quebrada, para disponibilizar esse nutriente, algumas técnicas estão sendo estudadas. As rotas pirometalúrgicas tem se mostrado como as mais promissoras, mediante a fusão com cloretos de metais alcalino-terrosos e a solubilização do cloreto de potássio formado.

5 Rochas potássicas de chaminés alcalinas de Poços de Caldas tem sido estudadas para obtenção de fertilizante agrícola, mediante processos térmicos, em temperaturas elevadas, de uma mistura pelletizada da rocha alcalina e calcário em pó, resultando em fertilizante no qual o potássio é solubilizado pelas plantas (PI 0303408-9 A 2, ano de 2003).

10 Rochas alcalinas potássicas foram estudadas resultando numa invenção para produzir fertilizante potássico vítreo, com elevada solubilidade do potássio e alto poder de fertilização do solo. Essa invenção consistiu na obtenção de um fertilizante mediante a fusão de uma mistura da rocha alcalina com calcário, levando essa mistura à fusão, 15 seguido de resfriamento rápido desse material e de sua moagem (PI 0803713 - 2A2, ano de 2008).

Foi desenvolvido processo para produção de termofertilizante, a partir de minerais contendo potássio. Essa invenção propõe uma rota para produção de um termofosfato potássico, a partir de minerais contendo 20 potássio e fósforo, no qual esses elementos podem ser ou não em formas insolúveis em ácido cítrico ou água (PCT/BR 2010/WO 355).

A presente invenção tem por finalidade fornecer um processo de produção de um fertilizante alternativo de potássio, a partir da rocha alcalina nefelina sienito, capaz de resultar em um produto industrial, no 25 qual o potássio esteja disponível para fertilização do solo e que esse nutriente possa ser assimilado por plantas de interesse para a agricultura, do tipo feijão e milho. Quando comparado aos processos de obtenção de termofertilizantes descritos no estado da técnica, a presente invenção traz como avanço técnico, o uso de cloretos de metais alcalinos que

promovem a quebra da molécula que contém o potássio, em temperaturas abaixo de 1000°C, contribuindo para reduzir os seus custos operacionais, quando comparado com aqueles que usam temperaturas acima de 1200°C, para promover a fusão da rocha utilizada como fonte de potássio, mas resultando na elevação dos custos operacionais.

#### A INVENÇÃO

Foi desenvolvido um processo de produção de um fertilizante alternativo de potássio, aplicável às rochas nefelina sienito - rochas ígneas similares ao granito, com predominância de feldspatos alcalinos e sem quartzo.

De acordo com esta invenção, a rocha proveniente da lavra é submetida a uma britagem primária e secundária em britador de mandíbulas, seguida de britagem em moinho de rolos, obtendo-se um produto com granulometria abaixo de 3,4 mm (6 malhas). A seguir, este produto é misturado com 8% de  $\text{CaCl}_2$  e calcinado em forno tipo mufla, à temperaturas à 900°C, por um período de 1 (uma) hora. A seguir, o produto é resfriado à temperatura ambiente e submetido a extração do potássio com diferentes extratores: água; ácido cítrico 0,01M; ácido nítrico 0,01M; solução mellich (mistura de ácido clorídrico 0,05 M e ácido sulfúrico 0,0125). Essas extrações visam avaliar a disponibilização do K para ser assimilado pelas plantas. As extrações de potássio para todos extratores atingiram valores entre 8 e 11% de K, na temperatura de calcinação a 900°C e tempo de residência de 1:00 h (uma hora). Com isto, fica comprovado a quebra da molécula dos feldspatos com a formação de sais de potássio, já que foi possível a sua extração com água.

#### APLICAÇÃO NO SISTEMA PRODUTIVO

Poderão ser contempladas, pelo processo desta invenção, as rochas nefelina sienito de Serra das Palmeiras - Potiraguá/BA; Serra do Felíssimo - Itarantim/BA e Serra do Rancho Queimado - Itarantim/BA e

do município de Tanguá, estado do Rio de Janeiro.

A rocha nefelina sienito de Potiraguá-BA é constituída, essencialmente, de plagioclásio, nefelina, ortoclásio, microclina, horblenda, biotita, hiperstênio e minerais opacos (na sua maioria sulfetos). As fontes de macronutrientes principais, secundários e micronutrientes nos minerais contidos nessa rocha de Potiraguá-BA são: 5,99% K<sub>2</sub>O; 0,91% CaO; 0,25% MgO; 0,067% MnO; 0,025% P<sub>2</sub>O; 2,35% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O processamento dessa rocha, com tamanho máximo de 15 cm, inicia-se com a sua britagem abaixo de 5 cm, em britador de mandíbulas (35x20 cm), seguido de britagem secundária em britador de mandíbulas (15x10 cm) a uma granulometria abaixo 6 mm e, por último, britagem em moinho de rolos (10"x6"), obtendo-se um produto com granulometria abaixo de 3,4 mm. Este produto foi submetido a calcinação a 900<sup>o</sup>C, por um período de 1:00 h, com adição de 8% de CaCl<sub>2</sub>, seguido de resfriamento à temperatura ambiente (figura 1). O produto foi submetido a extração com diferentes extratores (água, ácido cítrico, ácido nítrico e solução Mellich), obtendo-se uma extração K para todos os extratores, em torno de 9%.

Os exemplos, a seguir apresentados, mostram que a rocha nefelina sienito de Potiraguá-BA, quando beneficiada pelo processo desta invenção, apresentou uma extração de 9% do K contido na rocha, quando um dos extratores usados foi a água. Este desempenho do processo de obtenção do termofertilizante potássico é muito superior aos 0,02% de extração de potássio obtido, quando a calcinação da rocha foi realizada sem a adição do CaCl<sub>2</sub>.

#### EXEMPLO 1

Neste exemplo é usada a rocha nefelina sienito proveniente de Potiraguá, estado da Bahia, que apresentou a seguinte composição mineralógica e química (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1 - Composição mineralógica da rocha nefelina sienito de Potiraguá - BA

Mineral	Teor (%)
Plagioclásio	10,0
Nefelina	30,0
Ortoclásio	15,0
Microclina	3,0
Hornblenda	15,0
Biotita	10,0
Hiperstênio	15,0
Minerais opacos	2,0
Total	100,0

Tabela 2 - Composição química da rocha nefelina sienito de Potiraguá - BA

Óxidos	Teor (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,10
SiO <sub>2</sub>	56,50
BaO	0,045
CaO	0,91
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,35
K <sub>2</sub> O	5,99
MgO	0,25
MnO	0,067
Na <sub>2</sub> O	9,84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,027
SrO	0,038
TiO <sub>2</sub>	0,22
P.F	1,35
Total	100,69

5 Uma amostra da nefelina sienito de 200 kg proveniente do depósito de Potiraguá-BA foi submetida a uma britagem primária em britador de mandíbulas (35cmx20cm), seguido de britagem secundária também em britador de mandíbulas (15cmx20cm) e a uma britagem em moinho do rolos (10"x6"), obtendo-se um material abaixo de 3,4 mm ( 6 malhas). A seguir, a amostra britada abaixo de 3,4 mm foi

10 homogeneizada em pilha triangular, da qual foram retiradas amostras representativas para calcinação.

Uma amostra da rocha sienito nefelina pesando 92 g foi misturada com 8 g de  $\text{CaCl}_2$  (cloreto de cálcio), homogeneizada e colocada em um cadinho de porcelana. A seguir, o cadinho contendo a mistura da rocha nefelina sienito com o cloreto de cálcio foi submetida a uma calcinação em mufla, por um período de 1:00 h. A seguir, o cadinho com a amostra calcinada é resfriada à temperatura ambiente. O produto obtido na calcinação constitui-se no produto final e foi então submetido a ensaio de extração para avaliar a disponibilização do potássio para ser assimilado pelas plantas.

São colocados 5 gramas do produto obtido na calcinação, em um erlenmeyer com capacidade de 250 ml. Completou-se com 50 ml de solução extratora, que no presente caso foram 4: água; ácido cítrico (0,01M); ácido nítrico (0,01M) e solução Mellich (mistura de ácido cítrico 0,05 M e ácido sulfúrico). Os erlenmeyers foram colocados em um agitador (Shaker MA-420 Marconi) permanecendo por 3:00 h sob agitação de 300 rpm (rotação por minuto) e temperaturas que variaram entre 25 e 28°C. Decorrido o devido tempo de agitação, as suspensões foram filtradas e os filtrados foram analisados em fotômetro de chama Analyzer 910 que mede os valores de extração em ppm (partes por milhão, equivalente a mg/L), O balanço metalúrgico das extrações de potássio apresentaram os resultados constantes na Tabela 3.

Tabela 3: Balanço metalúrgico de extração do K contido na nefelina sienito calcinada à temperatura de 900°C, com 8%  $\text{CaCl}_2$ , por 1:00 h.

Solução Extratora	% Extração de K
Água	9,10
Acido Cítrico	9,10
Acido Nítrico	7,80
Solução Mellich	10,80

20

## EXEMPLO 2

Neste exemplo é usada a mesma rocha nefelina sienito de Potiraguá-BA do Exemplo 1, no entanto a adição do  $\text{CaCl}_2$  foi de 10%, ou seja misturou-se 90 g da rocha nefelina sienito abaixo de 3,4 mm, com 10 g de  $\text{CaCl}_2$ . Todas as outras condições da

calцинаção foram as mesmas do Exemplo 1 ou sejam temperatura de calцинаção 900°C, tempo de calцинаção de 1:00 h e resfriamento do produto à temperatura ambiente. Os extratores usados para avaliar a disponibilidade do K, bem como as condições de extração, foram as mesmas do exemplo 1. O balanço metalúrgico da extração do K encontra-se na tabela 4.

Tabela 4: Balanço metalúrgico de extração do K contido na nefelina sienito calcinada à temperatura de 900°C, com 10% CaCl<sub>2</sub>, por 1:00 h.

Solução Extratora	% Extração de K
Água	8,30
Acido Cítrico	8,50
Acido Nítrico	7,60
Solução Mellichí	9,80

### EXEMPLO 3

Neste exemplo é usada a mesma rocha nefelina sienito de Potiraguá-BA do Exemplo 1, no entanto a adição do CaCl<sub>2</sub> foi de 5%, ou seja misturou-se 95 g da rocha nefelina sienito abaixo de 3,4 mm, com 5 g de CaCl<sub>2</sub>. Todas as outras condições da calцинаção foram as mesmas do Exemplo 1 ou sejam temperatura de calцинаção 900°C, tempo de calцинаção de 1:00 h e resfriamento do produto à temperatura ambiente. Os extratores usados para avaliar a disponibilidade do K, bem como as condições de extração, foram as mesmas do Exemplo 1. O balanço metalúrgico da extração do K encontra-se na tabela 5.

Tabela 5: Balanço metalúrgico de extração do K contido na nefelina sienito calcinada à temperatura de 900°C, com 5% CaCl<sub>2</sub>, por 1:00 h.

Solução Extratora	% Extração de K
Água	6,30
Acido Cítrico	7,50
Acido Nítrico	5,60
Solução Mellichí	10,0

Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos na extração do K nos

Exemplos 1, 2 e 3

Exemplo	(%) Extração de K
---------	-------------------

	Água	Ácido cítrico	Ácido Nítrico	Solução Mellich
1	9,10	9,10	7,80	10,80
2	8,30	8,50	7,60	9,80
3	6,30	7,50	5,60	10,0

**REIVINDICAÇÕES:**

1) "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO", caracterizado por ser mediante sua calcinação com cloreto de cálcio, obedecendo as seguintes etapas:

- 5 I) Britagem da rocha em três estágios até a granulometria abaixo de 3,4 mm, seguido de homogeneização do produto da cominuição;
- II) Mistura da rocha cominuída com o cloreto de cálcio na proporção de 8%, seguido de homogeneização da mistura;
- 10 III) Calcinação da mistura da rocha com cloreto de cálcio, em forno na temperaturas de 900°C e tempo de residência de 60 min;
- IV) Resfriamento do produto final à temperatura ambiente, o qual se constitui no fertilizante alternativo de potássio para uso na agricultura.

15 2) "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO" de acordo com a reivindicação 1, onde a granulometria de cominuição está entre 5 mm e 0,074 mm;

20 3) "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO" de acordo com a reivindicação 1, onde a adição de cloreto de cálcio está entre 2 a 30%;

25 4) "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO" de acordo com a reivindicação 1, onde a temperatura de calcinação está entre 400 e 1200°C;

5) "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO" de acordo com a reivindicação 1, onde o tempo de residência no forno de calcinação está entre 20 e 120 min;

6) "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO" de acordo com a reivindicação 1, onde a temperatura de resfriamento do produto da calcinação está entre 15 e 40°C.

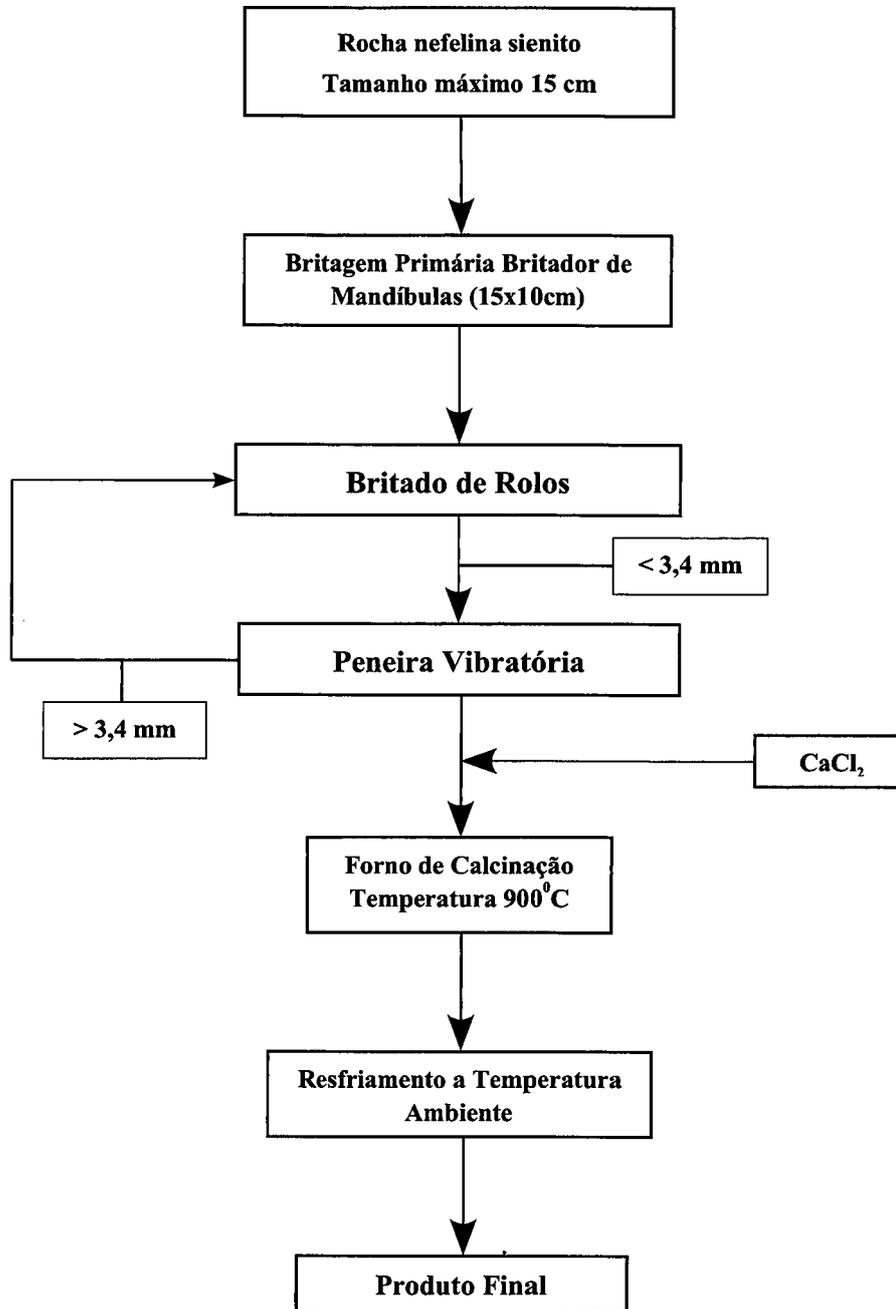


Figura 1 – fluxograma de produção do fertilizante termopotássico

**RESUMO**

Patente de Privilégio de Invenção para “PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE POTÁSSIO A PARTIR DE NEFELINA SIENITO”.

5 A presente invenção diz respeito a um processo de obtenção de um termofertilizante de potássio, a partir de uma rocha denominada nefelina sienio constituída de feldspatos alcalinos, sem quartzo. A técnica conduz à produção industrial e consiste na cominuição do minério a uma granulometria abaixo de 3,32 mm, seguido de ustulação salina em fornos, com a adição de cloretos de metais alcalino-terrosos para a  
10 quebra da molécula de feldspato, seguido de resfriamento à temperatura ambiente, de forma a disponibilizar o nutriente potássio para as plantas. Esta disponibilidade do potássio no produto é avaliada mediante o uso de extratores do tipo: água, ácido cítrico, ácido nítrico e solução mellich.

O termofertilizante de potássio obtido destina-se à cultura de liberação lenta do  
15 K, para uso na agricultura de pequenas propriedades.