



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**SOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO DURANTE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E BÁSICA DE
SILTITOS VERDES EM REATORES PRESSURIZADOS**

Frederico Amorim Safatle

Uberlândia - MG

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**SOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO DURANTE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E BÁSICA DE
SILTITOS VERDES EM REATORES PRESSURIZADOS**

Frederico Amorim Safatle.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto.

Co-orientador: Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S128s
2018 Safatle, Frederico Amorim, 1989-
Solubilização de potássio durante lixiviação ácida e básica de siltitos
verdes em reatores pressurizados [recurso eletrônico] / Frederico
Amorim Safatle. - 2018.

Orientador: Cícero Naves de Ávila Neto.

Coorientador: Cláudio Roberto Duarte.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1208>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

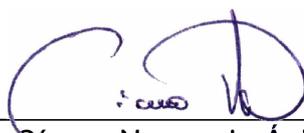
1. Engenharia química. 2. Fertilizantes potássicos. 3. Minerais
silicatados. 4. Potássio. I. Ávila Neto, Cícero Naves de, 1982- (Orient.).
II. Duarte, Cláudio Roberto, 1975- (Coorient.). III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

SOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO DURANTE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E BÁSICA DE SILTITOS VERDES EM REATORES PRESSURIZADOS

Dissertação aprovada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela banca examinadora composta por:



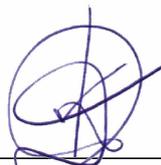
Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto
Orientador, PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
Coorientador, PPGEQ/UFU



Prof. Dr. André Gustavo Sato
PPGEQ/UFV



Prof.ª Dr.ª Kátia Dionísio de Oliveira

Uberlândia (MG), 31 de julho de 2018

A todos que se dedicam a fazer Ciência no Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, aos meus pais, por terem sempre me motivado a buscar conhecimento e aprimoramento, além de estarem por trás de todos os meus passos: sem vocês, nenhum deles jamais teria sido possível. Obrigado!

Agradeço ao professor Cícero por ter confiado na minha capacidade para realizar esse trabalho e pelos conhecimentos comigo compartilhados; ao professor Cláudio, pelo tempo dispendido em valiosas correções; ao Matheus, pela parceria e colaborações no laboratório.

Obrigado Nena, por ter tornado a vida mais leve compartilhando tantos sorrisos e alegrias nesse período, assim como abraços e palavras de apoio quando os momentos foram difíceis.

Agradeço a todos os mestres que tive durante a vida, que dedicaram tempo e energias ao meu desenvolvimento. O esforço de cada um me serve de inspiração e jamais será esquecido.

À Universidade Federal de Uberlândia, em especial à Faculdade de Engenharia Química, pelos recursos oferecidos e à CAPES pelo aporte a esse trabalho.

A todos que participaram da minha vida nesses dois anos e tornaram a jornada para a realização desse projeto saudosamente memorável, meu **MUITO OBRIGADO!**

RESUMO

O potássio (K) configura entre os principais nutrientes do solo, devido tanto a sua participação no crescimento vegetal quanto no desempenho de atividades fisiológicas, como absorção de água e circulação de outros nutrientes nas plantas. Entretanto, no Brasil este se torna escasso devido à elevada acidez e lixiviação nos solos tropicais e, por isso, é massivamente utilizado pelas indústrias de fertilizantes em corretivos, juntamente com nitrogênio (N) e fósforo (P). Na contramão de sua importância na agricultura, a única fonte em larga escala de potássio nacional se resume à mina de Taquari Vassouras/SE, que corresponde à produção de cerca de apenas 10% da demanda brasileira. Neste contexto, o potássio torna-se um elemento estratégico e a busca por fontes alternativas é cada vez maior. Entre as fontes alternativas no país, destaca-se a rocha silicatada denominada Verdete, com reserva localizada em Cedro do Abaeté/MG. O Verdete *in natura* apresenta teores totais de K_2O entre 7 e 14%, porém distribuídos em estruturas minerais não absorvíveis por vegetais. Esse trabalho propõe a caracterização física e mineralógica do Verdete, assim como a aplicação de tratamentos hidrotermais utilizando $CaCl_2 \cdot 2(H_2O)$, $MgCl_2 \cdot 6(H_2O)$, H_2SO_4 e $CaCO_3$ calcinado para extração de íons K^+ desse minério. O Verdete foi caracterizado por análise granulométrica, fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Comprovou-se que o minério é enriquecido em potássio (teor aproximado de 11%) e composto por quartzo, micas e feldspatos potássicos. Os produtos obtidos dos tratamentos hidrotermais foram analisados por fotometria de chama e os resultados indicaram maior extração do potássio quando utilizados como reagentes o H_2SO_4 (máximo de 24% da massa de potássio alimentada) e o $CaCO_3$ calcinado (máximo de 39% da massa de potássio alimentada). A análise de DRX dos produtos mostrou que a conversão obtida a partir da reação com H_2SO_4 foi resultante da formação de sulfatos solúveis, enquanto a reação entre hidróxido de cálcio e glauconita, mineral componente do Verdete, promoveu a liberação de íons potássio durante o tratamento realizado com $CaCO_3$ calcinado.

Palavras-chave: Potássio. Verdete. Metodologia Hidrotermal. Tratamento térmico.

ABSTRACT

Potassium (K) is one of the main nutrients in the soil due to its participation in plant growth and in the performance of physiological activities, such as water absorption and circulation of other nutrients in the plant. However, in Brazil, the concentration of K in the soil is scarce due to the high levels of acidity and leaching in the tropical soil and, because of that, it is massively used by the fertilizers industries in its correctives along with nitrogen (N) and phosphorus (P). Contrary to its importance in agriculture, the only potash-producing plant is located in the Taquari-Vassouras Mine, in Sergipe, corresponding to the production of only about 10% of the domestic demand. In this context, potassium has become a strategic element and the pursuit of alternative sources has increased in the last few years. Among the alternative sources in our country, the silicate rock called Verdete stands out, with its reserve located in Cedro de Abaeté/MG and surroundings. Natural Verdete presents contents from 7% to 14% of K_2O , which are however, distributed into mineral structures not directly absorbed by the plants. This paper proposes the physical and mineralogical characterization of Verdete as well as the application of hydrothermal treatments using $CaCl_2 \cdot 2(H_2O)$, $MgCl_2 \cdot 6(H_2O)$, H_2SO_4 and calcinated $CaCO_3$ in order to extract K^+ ions from this mineral. The "Verdete" rock was characterized by granulometric analysis, X-rays fluorescence (XRF) and X-rays diffraction (XRD). It was demonstrated that the rock is enriched with potassium (a content of approximately 11%) and composed by quartz, micas and potassium feldspars. The products obtained from the hydrothermal treatments were analyzed through flame photometry and the results indicated a higher extraction of potassium when reagents such as H_2SO_4 (maximum of 24% of the fed potassium mass) and the calcinated $CaCO_3$ (maximum of 39% of the fed potassium mass) were used. The XRD analysis of the products showed that the obtained conversion from the reaction with H_2SO_4 was due to the formation of soluble sulphates, while the reactions between the calcium hydroxide and glauconite, a mineral component of Verdete, promoted the liberation of potassium ions during the treatment carried out with calcinated $CaCO_3$.

Key words: Potassium. Verdete. Hydrothermal Methodology. Thermal treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura cristalina da biotita.....	17
Figura 2.1: Abertura e fechamento estomático.....	21
Figura 2.2: Dinâmica do potássio no solo.....	23
Figura 2.3: Reservas mundiais de potássio.....	24
Figura 2.4: Produção, importação e consumo de K_2O no Brasil.....	26
Figura 2.5: Diagrama de manufatura proposto de KCl a partir de biotita e HCl.....	31
Figura 2.6: Percentuais de K de verdetes solubilizados em água por ácidos.....	32
Figura 3.1: Setores de coleta amostral.....	35
Figura 3.2: Conjunto de reatores utilizado.....	38
Figura 3.3: Aparatos utilizados na separação de componentes solúveis e insolúveis em água das amostras.....	40
Figura 4.1: Difratomogramas do produto da calcinação de $CaCO_3$ e de seus componentes.....	44
Figura 4.2: Difratomogramas de raios X do verdete <i>in natura</i> e de seus componentes	47
Figura 4.3: Difratomogramas de raios X de feldspatos potássicos.....	49
Figura 4.4: Análise de compatibilidade da linha de difração do verdete <i>in natura</i> e glauconita.....	51
Figura 4.5: Aceitação e/ou rejeição das hipóteses H_0	53
Figura 4.6: Valores preditos x Resíduos de percentuais de K_2O	53
Figura 4.7: DRX dos produtos da reação entre verdete <i>in natura</i> e água.....	55
Figura 4.8: DRX dos produtos da reação entre verdete <i>in natura</i> e cloreto de magnésio.....	58
Figura 4.9: DRX dos produtos da reação entre verdete <i>in natura</i> e ácido sulfúrico	60
Figura 4.10: DRX do produto obtido após 10 horas da reação entre verdete e ácido sulfúrico e de seus componentes.....	61

Figura 4.11: DRX da fase filtrada do produto de 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico, e de seus componentes.....	63
Figura 4.12: Micrografia eletrônica da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.....	65
Figura 4.13: DRX da fase retida do produto de 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico, e de seus componentes.....	66
Figura 4.14: Micrografia eletrônica da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.....	68
Figura 4.15: Percentuais de K extraído/Kalimentado após os tratamentos térmicos aplicados nesse trabalho.....	70
Figura 4.16: DRX dos produtos da reação entre verdete <i>in natura</i> e carbonato de cálcio calcinado.....	71
Figura 4.17: DRX do produto de 10 horas da reação entre verdete e ácido sulfúrico e de seus componentes.....	73
Figura 4.18: DRX da fase retida do produto de 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado, e de seus componentes.....	75
Figura 4.19: Micrografia eletrônica da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.....	75
Figura 4.20: DRX da fase filtrada do produto de 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado, e de seus componentes.....	77
Figura 4.21: Micrografia eletrônica da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Minerais de potássio e seus teores equivalentes em massa (%).....	20
Tabela 2.2: Reservas brasileiras de potássio.....	25
Tabela 2.3: Teor de potássio solúvel de verdetes após calcinação.....	28
Tabela 2.4: Teor de potássio solúvel de verdetes após calcinação.....	29
Tabela 2.5: Teor de potássio solúvel de verdetes após calcinação.....	29
Tabela 2.6: Percentuais do K total dos verdetes solubilizados na água.....	33
Tabela 3.1: Séries de reações hidrotermais realizadas.....	39
Tabela 4.1: Conversão de CaCO_3 em CaO por calcinação.....	43
Tabela 4.2: Teores mássicos maiores que 1% de óxidos equivalentes no verdete <i>in natura</i>	46
Tabela 4.3: Teor de potássio por setor de coleta e granulometria.....	52
Tabela 4.4: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após tratamento térmico com água.....	55
Tabela 4.5: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após tratamento térmico com cloreto de cálcio.....	56
Tabela 4.6: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após tratamento térmico com cloreto de magnésio.....	57
Tabela 4.7: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após tratamento térmico com ácido sulfúrico.....	59
Tabela 4.8: Ângulos e planos estruturais correspondentes aos componentes do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.....	64
Tabela 4.9: EDS de cinco pontos da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.....	65
Tabela 4.10: EDS de cinco pontos da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.....	68

Tabela 4.11: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após tratamento térmico com carbonato de cálcio calcinado.....	69
Tabela 4.12: EDS de cinco pontos da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.....	76
Tabela 4.13: EDS de cinco pontos da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.....	78
Tabela 4.14: Percentuais de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após filtração.....	79

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 POTÁSSIO: CONCEITO E DISTRIBUIÇÃO DO BEM MINERAL.....	19
2.2 A IMPORTÂNCIA DO POTÁSSIO NA NUTRIÇÃO VEGETAL.....	20
2.3 O CENÁRIO DO MERCADO DE POTÁSSIO FERTILIZANTE.....	23
2.4 ABORDAGEM EXPERIMENTAL.....	26
2.4.1 ROCHAGEM.....	27
2.4.2 CALCINAÇÃO.....	27
2.4.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.....	29
2.4.4 LIXIVIAÇÃO ALCALINA.....	32
2.5 VERDETE.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 VERDETE <i>IN NATURA</i>	35
3.2 CARBONATO DE CÁLCIO CALCINADO.....	36
3.3 CLORETO DE MAGNÉSIO HEXAHIDRATADO.....	37
3.4 CLORETO DE CÁLCIO DIHIDRATADO.....	37
3.5 OUTROS REAGENTES.....	38
3.6 METODOLOGIA HIDROTERMAL.....	38

3.7 FILTRAÇÃO DE PRODUTOS.....	39
3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	40
3.8.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	40
3.8.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	41
3.8.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	41
3.8.4 FOTOMETRIA DE EMISSÃO EM CHAMA.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 CALCINAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO.....	43
4.2 SECAGEM DO CLORETO DE MAGNÉSIO.....	45
4.3 SECAGEM DO CLORETO DE CÁLCIO.....	45
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO VERDETE <i>IN NATURA</i>	45
4.4.1 UNIFORMIZAÇÃO DO REAGENTE.....	51
4.5 REAÇÕES HIDROTERMAIS.....	54
4.5.1 VERDETE COM ÁGUA.....	54
4.5.2 VERDETE COM CLORETO DE CÁLCIO.....	56
4.5.3 VERDETE COM CLORETO DE MAGNÉSIO.....	57
4.5.4 VERDETE COM ÁCIDO SULFÚRICO.....	59
4.5.4.1 Filtração de produto.....	63
4.5.5 VERDETE COM CARBONATO DE CÁLCIO CALCINADO	69
4.5.5.1 Filtração de produto.....	74
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	80
5.1 CONCLUSÕES.....	80
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
APÊNDICE.....	87
ANEXO.....	89

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida tem provocado crescimento exponencial da população mundial nos últimos anos. O número de habitantes do Planeta em 1970, que era de aproximadamente 3,7 bilhões de pessoas, atualmente atinge a marca de 7,3 bilhões, e estima-se que alcance 9,7 bilhões até 2050 (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU, 2017). Esse ritmo de crescimento exige que a produção agrícola aumente na mesma intensidade: a demanda por cereais, por exemplo, tem crescimento total estimado em 41,5% entre 2005 e 2025 (SCOLARI, 2006).

Nesse cenário, o Brasil pode desempenhar papel relevante, pois o País é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e possui enorme potencialidade de crescimento: dos seus 330 milhões de hectares de área agricultável, apenas 19% (64 milhões) estão em produção (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 2017). Dessa forma, o agronegócio, já responsável por 21,58% do Produto Interno Bruto (PIB) e 20% dos empregos do país (CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL – CNA, 2018), poderá representar uma fatia ainda maior da economia nacional. Além da exploração de novas áreas agricultáveis, o aumento da produtividade é essencial para que a produção agrícola atinja os números absolutos esperados, e uma dos fatores diretamente responsáveis por isso é a tecnologia de fertilizantes.

O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, tendo dispendido mais de 17 bilhões de dólares com esse mercado, anualmente, desde 2009 (Ministério de Minas e Energia – MME, 2017). Em valores mássicos, os maiores responsáveis por esses gastos são fertilizantes potássicos, cujo consumo aparente¹ nacional foi de cerca de 5,7 milhões de toneladas em 2016, muito a frente dos fertilizantes fosfóricos, com aproximados 5,0 milhões de toneladas, na segunda posição (INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE – IPNI, 2018).

¹ Denomina-se consumo aparente de um bem ao total da sua produção adicionada das importações e subtraída das exportações.

No caso do potássio, o Brasil importa 90% de sua demanda total consumida (EMBRAPA, 2009). Atualmente, a única mina nacional ativa é a unidade de Taquari – Vassouras, em Sergipe, sob concessão da Petrobrás e produção arrendada pela Vale Fertilizantes S.A. Com atividade perto de sua capacidade nominal e já em declínio, estima-se o encerramento de suas atividades até 2020 (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015). Nesse contexto, faz-se necessária a busca por fontes alternativas de potássio.

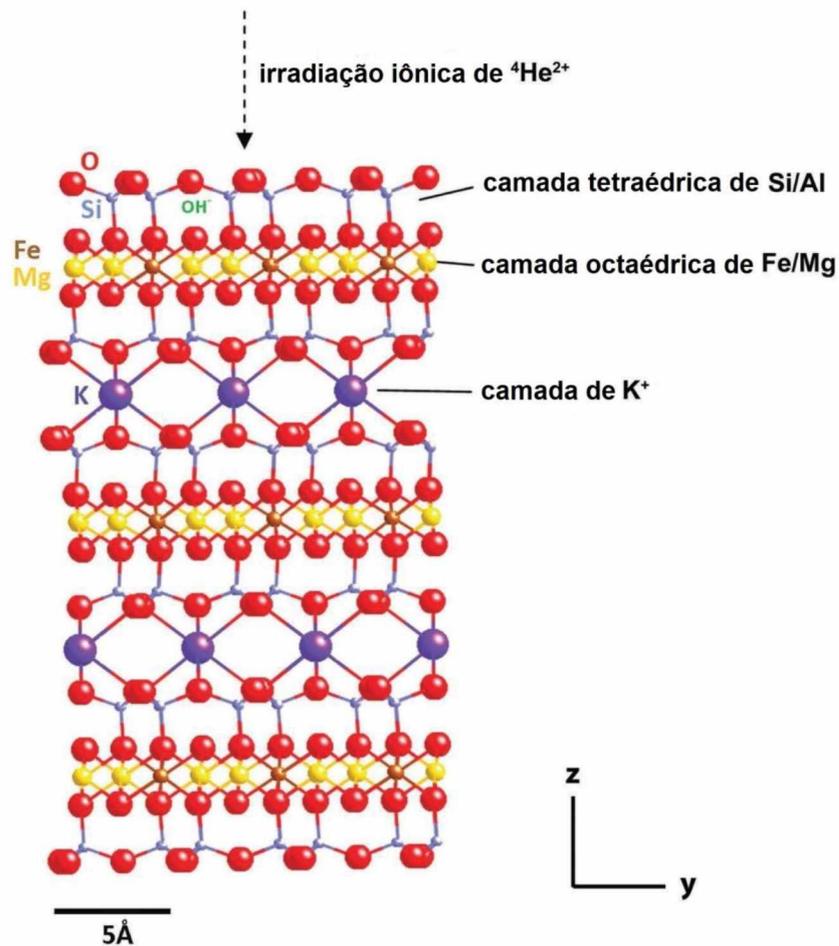
As fontes potássicas de interesse econômico são de depósitos de sais evaporíticos, constituídos por cloretos e/ou sulfatos. Além da Bacia Sedimentar de Sergipe, onde está instalada a unidade de Taquari – Vassouras, no Brasil existe, sob essa forma, apenas o depósito da Bacia Sedimentar do Amazonas – Solimões, cujas dificuldades logísticas ainda impedem o início da exploração (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015). A maioria dos minerais alternativos com altos teores de potássio é insolúvel e o metal só é obtido deles com grande dificuldade devido à sua distribuição na estrutura cristalina, como no caso de micas, do grupo dos filossilicatos, e de feldspatos alcalinos, do grupo dos tectossilicatos. No caso da biotita, mineral da série das micas, átomos de potássio se encontram presentes nas entre camadas das lâminas tetraédricas formadas por átomos de silício e alumínio, como pode ser visualizado na Figura 1.1. O processo de dissolução e extração de íons K^+ desta rede cristalina só é possível a partir de forte ataque químico acompanhado de tratamento térmico (CETEM, 2005).

Dentre diversos materiais pesquisados em todo o mundo como fontes para produção de potássio fertilizante, a exemplo da biotita, da glauconita e de sienitos nefelínicos, podemos destacar no âmbito nacional um minério tradicionalmente denominado por “verdete”. Esse minério é encontrado na Formação Serra da Saudade, Minas Gerais, e composto principalmente por micas e feldspatos potássicos, atingindo teores de até 12% de K_2O equivalente² (MOREIRA et al., 2016).

² Usa-se convencionalmente a unidade “ K_2O equivalente” para expressar o potássio contido, ainda que esta não reflita a composição química da substância. Fator de conversão: K_2O equivalente x 0,83015 = K.

A caracterização desse material e formas de extrair íons K^+ de sua composição serão objetos de estudo do presente trabalho.

Figura 1.1: Estrutura cristalina da biotita.



Fonte: adaptado de (BOWER et al., 2016).

1.1 Objetivos

Esse trabalho possui como objetivo geral estudar a solubilização de íons potássio (K^+) presentes nos verdetes através de tratamentos térmicos pressurizados com água, com solução de cloreto de cálcio, com solução de cloreto de magnésio, com solução de ácido sulfúrico e com água e carbonato de cálcio calcinado.

Como objetivos específicos, seguem:

- Determinar os teores de K^+ dos produtos;

- Identificar os componentes dos produtos;
- Avaliar a influência do tempo sobre a conversão das reações;
- Avaliar a influência do aumento da quantidade de carbonato de cálcio calcinado sobre a conversão;
- Avaliar a eficácia da filtração de produtos para obtenção de um material rico em K^+ .

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é abordada a distribuição do elemento Potássio (K) no Planeta e sua importância para o desenvolvimento e a fisiologia vegetal, bem como o contexto atual da distribuição de reservas potássicas e produção de potássio fertilizante no mundo, em especial no Brasil. Além disso, são revisadas algumas fontes alternativas de potássio fertilizante e a aplicação de metodologias que intentem aumentar seus teores de potássio solúvel. Por fim, são expostas características dos verdetes.

2.1 Potássio: conceito e distribuição do bem mineral

O Potássio (K) é o sétimo elemento químico mais presente na crosta terrestre. Possui número atômico 19, peso atômico 39,0983u e apresenta configuração eletrônica $[\text{Ar}]4s^1$. Devido a sua elevada eletropositividade, é um dos metais mais reativos e não ocorre na natureza em sua forma elementar, mas largamente distribuído em uma variedade de minerais evaporíticos (formados pela cristalização de sais dissolvidos em meio aquoso) e silicatos de potássio (grupos tetraédricos SiO_4 ligados diretamente entre eles por cátions K^+) (CETEM, 2004).

Ainda que os silicatos ricos em potássio, como os feldspatos potássicos, a muscovita e a leucita, contenham entre 10 e 20% de K_2O equivalente e sejam abundantes na crosta, estes não constituem importantes fontes de potássio, pois não são solúveis em água e suas estruturas não são rompidas com facilidade, mesmo que por meios artificiais. O aproveitamento de rochas ígneas como fonte de potássio limita-se a áreas de exploração de outras substâncias, onde o potássio é obtido como subproduto (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015).

Os depósitos evaporíticos, por sua vez, constituem as mais importantes fontes de sais de potássio, pois os sais derivados desses depósitos são muito solúveis em água e podem ser explorados e processados mais facilmente

(NASCIMENTO; MIRANDA, 2015). As principais fontes minerais de potássio e seus respectivos teores equivalentes em massa podem ser observados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Minerais de potássio e seus teores equivalentes em massa (%).

Minerais	Fórmula	Teores equivalentes (%)			
		K	KCl	K ₂ O	K ₂ SO ₄
Silvita	KCl	52,44	100,00	63,17	---
Carnalita	KCl.MgCl ₂ .H ₂ O	14,07	26,83	16,95	---
Silvinita	KCl + NaCl	---	---	10-35	---
Kainita	4KCl.4MgSO ₄ .H ₂ O	15,71	29,94	19,26	---
Arcanita	K ₂ SO ₄	44,88	---	54,06	100,00
Glaserita	3K ₂ SO ₄ .Na ₂ SO ₄	35,29	---	42,51	78,63
Langbeinita	K ₂ SO ₄ .2 MgSO ₄	18,84	---	22,69	41,99
Leonita	K ₂ SO ₄ .2 MgSO ₄ .4H ₂ O	21,33	---	22,69	47,52
Polyhalita	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .2CaSO ₄ .2H ₂ O	12,97	---	15,62	28,90

Fonte: adaptado de (CETEM, 2004).

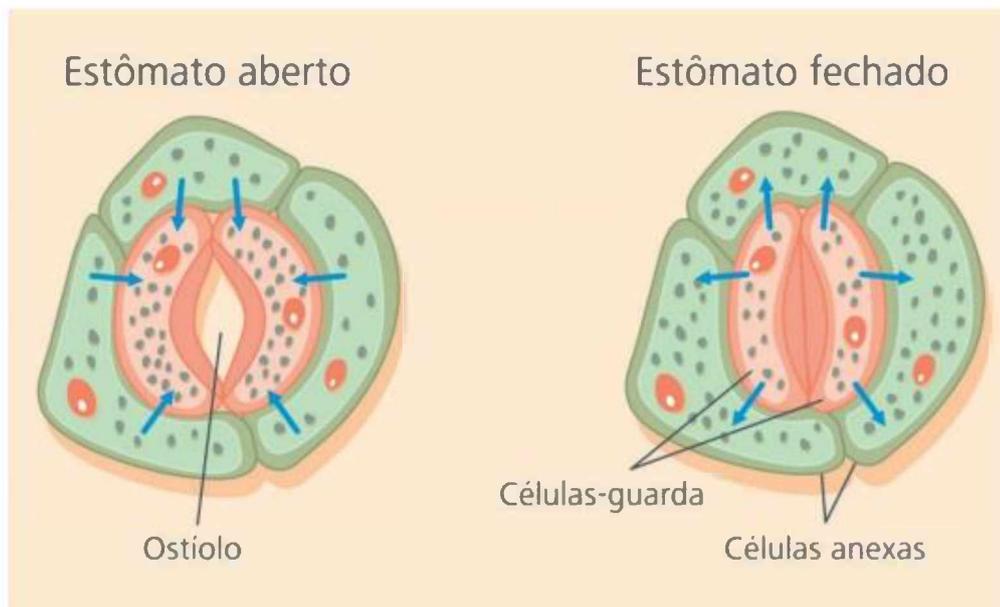
2.2 A importância do potássio na nutrição vegetal

Potássio é o segundo nutriente mais exigido pelas culturas, atrás apenas do Nitrogênio (N). A condição obrigatória para absorção de K⁺ na solução do solo é o estabelecimento de seu contato com a raiz, que pode ocorrer por interceptação radicular (2 a 5% dos casos), pelo fluxo de massa de uma massa aquosa móvel em que está dissolvido (10 a 15%), ou por difusão (70 a 80%), em que o cátion se movimenta no sentido da região de menor concentração (no caso: a superfície da raiz) (OLIVEIRA, 2013).

Apesar de não possuir função estrutural, o potássio, sob a forma de cátion monovalente K⁺, é um elemento de grande importância para os organismos vegetais devido a sua elevada mobilidade, desempenhando diversas funções regulatórias, como o controle osmótico de estômatos e a regulação da transpiração e da saída de gás carbônico (CO₂). Esses processos ocorrem através da abertura e fechamento dos ostíolos, determinados por mudanças nas células-guardas: a abertura acontece quando essas células tornam-se mais túrgidas, e o fechamento, quando estão mais

flácidas e murchas. Quando na presença de luz ou em baixos níveis de gás carbônico, íons K^+ são bombeados para as células-guardas e, por osmose, elas começam a absorver água, provocando a turgidez e abertura dos ostíolos (SANTOS, 2018). Para o fechamento estomático, ocorre o processo inverso. A abertura e fechamento dos estômatos, de acordo com o movimento de íon potássio para as células-guardas, estão ilustrados na Figura 2.1:

Figura 2.1: Abertura e fechamento estomático.



Fonte: PES, 2015.

Ainda sob a forma iônica, o potássio é ativador de mais de 50 enzimas presentes em diversos processos vitais das plantas. Como consequência do suprimento inadequado de potássio pode-se citar, por exemplo, o acúmulo de açúcares hexoses e decréscimo de carboidratos de maior cadeia, como amido e sacarose, nas folhas, decorrente da menor atividade da enzima sintetase fosfato sacarose. Dessa forma, existe uma relação inversa entre a concentração de potássio e o conteúdo de açúcares, fontes de energia, nos tecidos (SILVEIRA, 2000).

Íons potássio acumulam ainda a função de translocadores de nutrientes necessários para o crescimento como, por exemplo, nitrogênio, sob a forma de nitrato (NO_3^-), do xilema das raízes para as partes aéreas, e carbono da fonte (ápice) para os drenos (raízes, frutas e outros órgãos de armazenagem). Plantas bem supridas com potássio são aptas a absorver mais nitrato e convertê-lo mais

rapidamente a proteína, enquanto um baixo suprimento restringe o transporte adequado de NO_3^- e inibe a formação de proteínas, levando ao acúmulo na planta de nitrato-N e amino-N solúvel (INTERNATIONAL POTASH INSTITUTE - IPI, 2013).

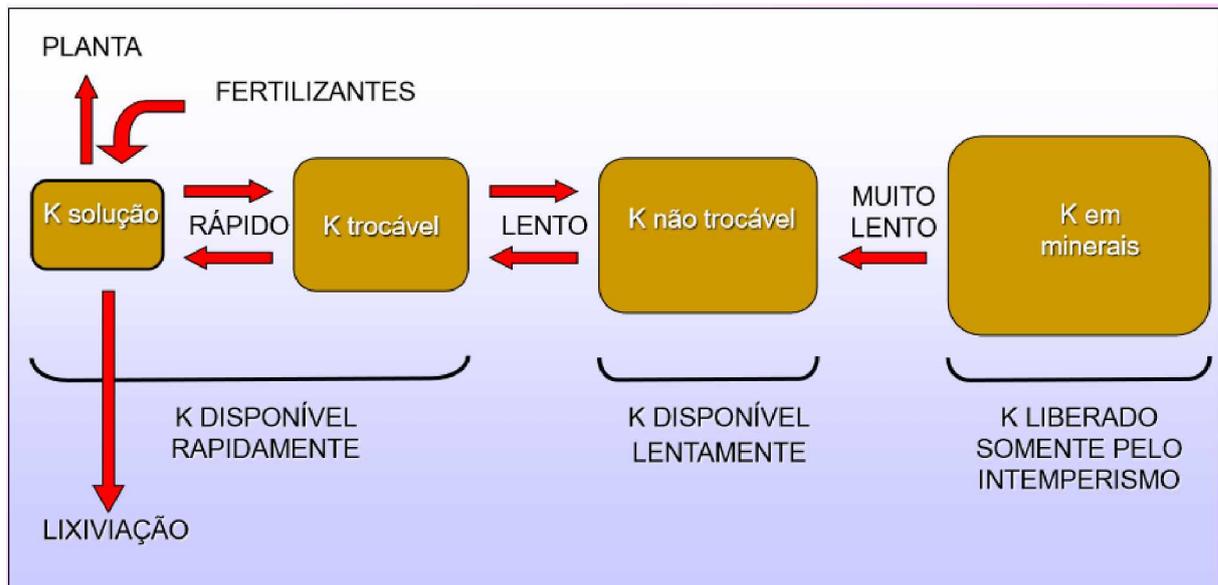
O termo “qualidade”, quando aplicado a produtos agrícolas, compreende diversas propriedades que afetam a comercialização do produto cultivado: nutricional (conteúdo de proteínas e vitamina C), organolépticas (sabor e aroma), higiênicas (tamanho e uniformidade, cor) e funcionais (tempo de vida pós-colheita; adequação para processamento na indústria) (IPI, 2013). O potássio tem provado possuir papel crucial para que as culturas atinjam bons níveis nesses parâmetros:

- Em sementes de oleaginosas, o potássio melhora o valor nutritivo através do aumento do conteúdo de proteínas e de óleo em cereais e oleaginosas, respectivamente;
- Em cereais, o potássio produz grãos mais cheios e uma palha mais firme;
- Nas frutas e vegetais, o potássio aumenta o tamanho, o conteúdo de vitamina C e os açúcares, melhorando o sabor e a cor;
- Nas culturas de plantas fibrosas, o potássio melhora a qualidade do algodão e do linho.

Quanto à disponibilidade para as plantas, o potássio encontra-se no solo sob três formas, ilustradas na Figura 2.2:

- Prontamente disponível: em solução no solo ou extraível por um sai neutro (de 1 a 2%);
- Lentamente disponível: potássio fixado e de minerais secundários;
- Não disponível: constituinte de feldspatos e micas.

Figura 2.2: Dinâmica do potássio no solo.



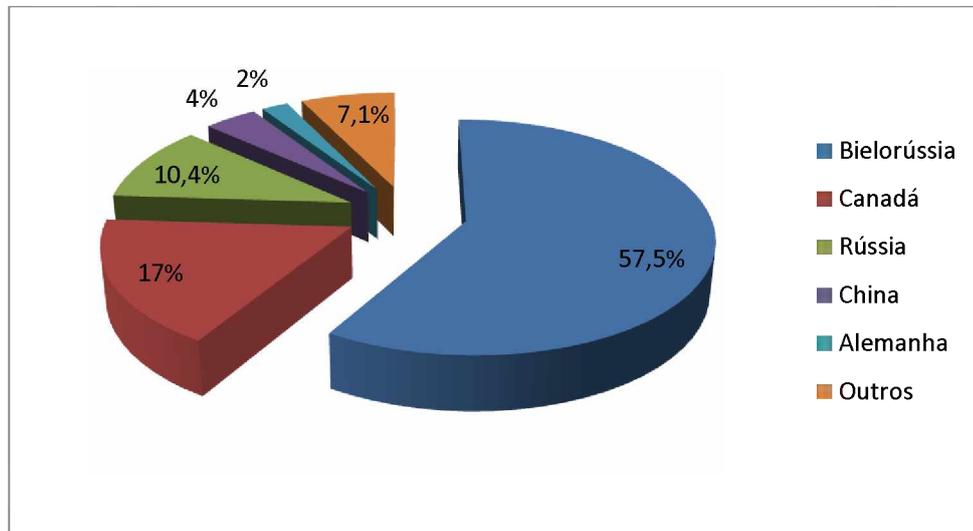
Fonte: NACHTIGALL, 2004.

2.3 O cenário do mercado de potássio fertilizante

Cerca de 95% do potássio produzido no mundo é utilizado como fertilizante, na forma de sais: 90% encontram-se como cloreto de potássio (KCl), seguido por sulfato de potássio (K_2SO_4), com menos de 5%; o restante ocorre nas formas de sulfato duplo de magnésio e potássio ($K_2SO_4.MgSO_4$) e nitrato de potássio (KNO_3) (KINPARA, 2003).

Aproximadamente 85% das reservas potássicas no mundo encontram-se concentradas em três países: Bielorrússia, Canadá e Rússia, como ilustrado na Figura 2.3. O Brasil, que ocupa a 11ª colocação, possui apenas 0,23% das reservas mundiais e é o 4º principal importador de potássio fertilizante, atrás de China, Estados Unidos e Índia (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015).

Figura 2.3: Reservas mundiais de potássio.



Fonte: adaptado de (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015).

Os solos brasileiros, assim como de todo o Hemisfério Sul, são pobres em potássio. Um dos motivos é que a forma solúvel, utilizada pelas plantas, é facilmente lixiviada no perfil do solo. Isso explica por que a presença de uma rocha matriz rica não garante o suprimento abundante. Em solos originalmente sob Cerrado, ou sujeitos a muita chuva, como nas áreas tropicais, a carência de K é comum (KINPARA, 2003). Dessa forma, enquanto a proporção média de consumo mundial de fertilizantes N : P₂O₅ : K₂O é [1 : 0,4 : 0,3], em 2003 a proporção brasileira foi de [1 : 1,6 : 1,7] (ANDA, 2004 apud CETEM, 2005, p. 174).

Apesar de o agronegócio responder por mais de 30% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional (CRESTANA, 2005) e da dependência do setor por fertilizantes potássicos, a produção brasileira de larga escala se resume à mina de Taquari-Vassouras, em Sergipe, distribuída em sub bacias evaporíticas que contam com um total de 489,6 milhões de toneladas de K₂O equivalente, na forma de silvinita. A produção, iniciada em 1985, é atualmente realizada pela Vale Fertilizantes S.A. e ocorre através de lavra subterrânea convencional: o minério silvinita é lavrado usando-se o método de câmaras e pilares retangulares e, em seguida, beneficiado em flotação, em que o KCl, menos denso e hidrofóbico, é separado do NaCl, hidrofílico (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015).

Ainda que maior, com 11,5 bilhões de toneladas de K₂O equivalente na forma de carnalita, outra reserva em Sergipe permanece sem exploração intensiva

em função das dificuldades intrínsecas à exploração desse mineral: além de apresentar teores potássicos muito menores (17,0% contra 63,1% da silvinita), a carnalita apresenta elevada higroscopia, que dificulta seu transporte e manipulação, além de gerar grandes quantidades de cloreto de magnésio em solução após seu beneficiamento, que devem ser adequadamente alocadas (KORNDORFER, 2003).

Outra reserva potássica brasileira encontra-se na Bacia Sedimentar do Amazonas – Solimões, com aproximado 1,0 bilhão de toneladas de K_2O equivalente na forma de silvinita, distribuídas em oito concessões de lavra emitidas em 1984 em nome da Petrobrás, mas que ainda não entraram em fase de produção. A empresa encontra dificuldades estruturais para início da exploração dessas jazidas, como a profundidade de cerca de 1000 metros das reservas, a interferência de aquíferos importantes da região e custos logísticos inerentes ao escoamento da produção (KORNDORFER, 2003). A distribuição mássica das jazidas potássicas brasileiras pode ser observada na Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Reservas brasileiras de potássio.

UF	Reservas (10^3 ton de K_2O)
AM*	1.008.096
SE*	489.639
SE**	11.541.500
Total	13.039.235

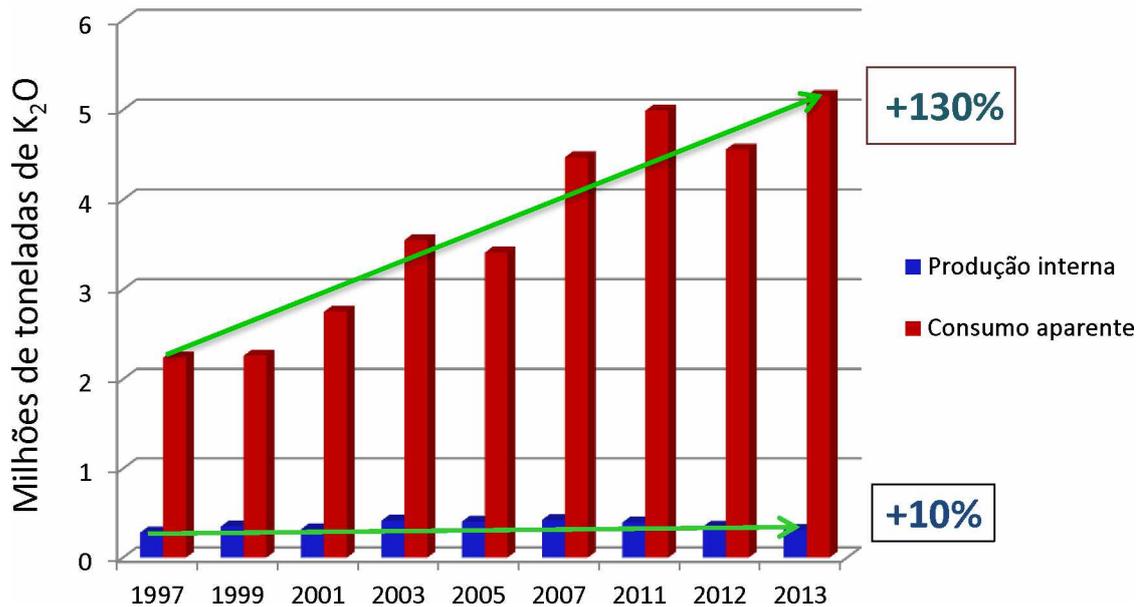
*reserva de silvinita

**reserva de carnalita

Fonte: adaptado de (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM, 2015).

Apesar de a produção interna não ter se intensificado significativamente ao longo dos anos, apresentando crescimento de apenas 10% entre 1997 e 2013, o consumo nacional de potássio fertilizante, por sua vez, tem aumentado de maneira considerável: cerca de 130% no mesmo período. Esse elevado patamar de consumo associado à nossa baixa produção interna faz com que a dependência brasileira por importações esteja, com exceção de 2009, sempre acima de 90% desde o ano de 2007. Como consequência, nos últimos três anos citados na Figura 2.4, os gastos com importação demandaram cifras superiores a R\$ 3 bilhões, tendo peso considerável para a balança comercial brasileira (DNPM, 2015):

Figura 2.4: Produção, importação e consumo de K_2O no Brasil.



Fonte: adaptado de (DNPM, 2015) e (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015).

2.4 Abordagem experimental

A busca por fontes alternativas de potássio ocorre desde o início do século XX, quando a Alemanha impôs um embargo à exportação de sais de potássio de suas ricas minas de Stassfurt, devido à 1ª Guerra Mundial. Desde então, materiais alternativos, como glauconitas, passaram a ser utilizados como fontes alternativas: no estado de *New Jersey*, areias glauconíticas contendo entre 4-8% de K_2O eram aplicadas diretamente no solo (técnica conhecida como “rochagem”) (EMBRAPA, 2009).

Com o crescimento da demanda mundial, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de avaliar a eficiência de extração de potássio de diferentes fontes minerais, aplicando-se metodologias variadas. Nessa seção são revisados alguns destes, suas rotas propostas e os resultados obtidos.

2.4.1 Rochagem

A rochagem consiste na aplicação direta de pó de rocha nos solos. É uma alternativa economicamente atraente para remineralização dos solos ante os fertilizantes comerciais, já que seu processo de beneficiamento envolve apenas a moagem das rochas usadas na composição do produto. O pó de rocha permite a liberação gradual de nutrientes no solo, diminui as perdas por lixiviação e favorece uma ação de longo prazo do insumo aplicado (BENEDUZZI, 2011).

No Brasil, não há dados sobre a rochagem de solos com glauconitas; na Índia, trabalhos relacionados ao tema foram desenvolvidos e chegaram a várias indicações a serem seguidas para otimizar os resultados do procedimento (EMBRAPA, 2009):

- A aplicação direta de glauconita em solos ácidos se mostra de ação lenta nas proximidades de sua ocorrência, assim como econômica e ecológica;
- Deve ser feita uma prévia concentração da glauconita por separação magnética, por se tratar de um mineral ferro-magnésiano;
- A liberação do potássio da glauconita pode ser incrementada com compostagens, previamente estudadas e definidas em função das condições locais, ou por calcinação: i) glauconita + matéria orgânica; ii) glauconita + fosfato; iii) glauconita + fosfato + pirita; iv) glauconita + microorganismos; v) calcinação de glauconita a 200 °C.

2.4.2 Calcinação

O minério sienito nefelínico do planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais, consiste em rochas potássicas silicatadas, insaturadas em sílica, denominadas por feldspatos potássicos (ortoclase e sanidina), nefelina e girina (VALARELLI, 1981 apud FAQUIN et al., 1986, p. 499). A calcinação a 1000 °C desse material, com teor aproximado de 10,38% de K, foi realizada por Faquin (1986) na proporção de 1:1 com calcário dolomítico por 48 horas, gerando um produto do qual a fração passante em peneira de 150 mesh possuía 4,42% do K presente solúvel, um teor bastante

razoável considerando-se os 0,59% obtidos no material sem tratamento. Outras temperaturas e proporções foram testadas nesse mesmo trabalho, alcançando conversões menores.

Silva et al. (2012) realizaram a caracterização de verdetes de Cedro do Abaeté, Minas Gerais, e detectaram, através de fluorescência de raios X (FRX), um teor de 5,77% de K nesse material, sendo apenas 0,33% solúveis em solução de ácido cítrico a 1 mol/L. A calcinação dos verdetes por duas horas a 1200°C puro e em misturas com 10, 20 e 30% de óxido de cálcio (CaO), levou aos resultados apresentados na Tabela 2.3:

Tabela 2.3: Teor de potássio solúvel de verdetes após calcinação.

Amostra	K_{SOLÚVEL} / K_{ALIMENTADO} (%)
Puro	0,05
10% CaO	5,25
20% CaO	6,37
30% CaO	4,15

Fonte: adaptado de (SILVA et al, 2012).

Verdetes da mesma região foram estudados por Martins et al. (2015). Após moagem, as partículas passantes em peneiras de 60 mesh foram homogeneizadas ora com calcário calcítico, ora com calcário dolomítico, em diferentes proporções, e calcinadas em mufla a 800 °C por uma hora. As quantidades de K solubilizadas em solução de ácido cítrico a 2% (m/m) das amostras foram quantificadas por fotometria de chama e puderam então ser comparados com as das amostras idênticas, porém não tratadas termicamente. A Tabela 2.4 apresenta as médias aproximadas dos resultados obtidos:

Tabela 2.4: Teor de potássio solúvel de verdetes após calcinação.

Amostra	K _{SOLÚVEL} / K _{ALIMENTADO} (%)	
	Sem tratamento térmico	Com tratamento térmico
100 % Verdetes	6,0	9,0
25% CC	4,4	15,2
50% CC	2,8	12,0
75% CC	1,8	6,2
25% CD	1,8	10,5
50% CD	2,7	8,1
75% CD	3,8	4,3

*CC: calcário calcítico

*CD: calcário dolomítico

Fonte: adaptado de (MARTINS et al., 2015).

Finalmente, em um trabalho realizado por Santos et al. (2016), verdetes foram calcinados juntamente com cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na proporção 1:1. Após uma rampa linear com duração de 45 minutos, foi atingida a temperatura de 900 °C, e o forno mantido nesta temperatura por 60 minutos. O produto, moído e passante em peneira de 150 mesh, teve seu teor de K solúvel analisado em água e em solução de ácido cítrico a 2% (m/m). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.5, juntamente com os do material *in natura*, para efeito de comparação:

Tabela 2.5: Teor de potássio solúvel de verdetes após calcinação.

Amostra	K total (g/kg)	K _{SOLÚVEL} / K _{ALIMENTADO} (%)	
		Em água	Em ácido cítrico
Verdete <i>in natura</i>	77 ± 2	0,6 ± 0,4	2,1 ± 0,1
Verdete calcinado	36 ± 1	93,7 ± 3,0	100,0 ± 1,3

Fonte: adaptado de (SANTOS et al., 2016).

2.4.3 Lixiviação ácida

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando lixiviação ácida para extração de potássio de fontes alternativas. Na Índia, especialmente, reservas de areias glauconíticas (*greensand*) passaram a ser exploradas de forma mais intensa

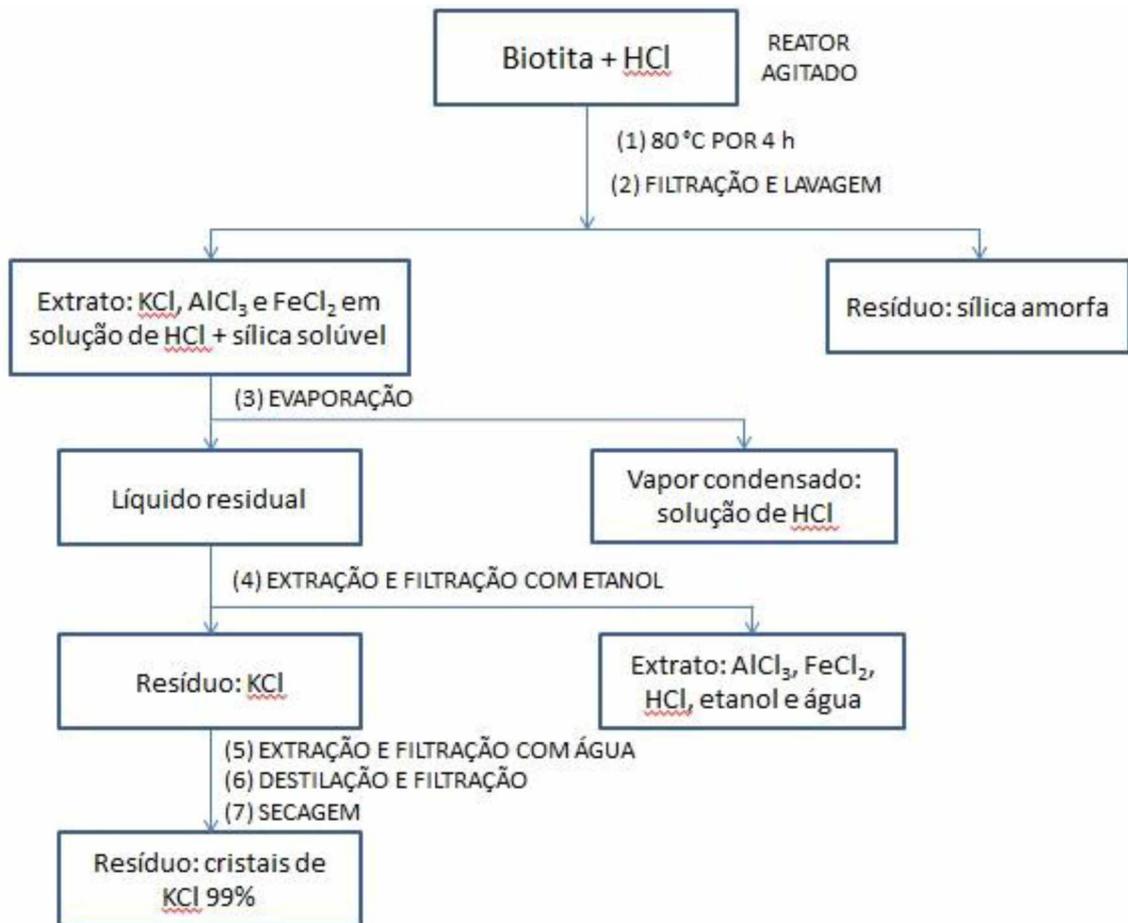
a partir dos anos 1990. Nesta década, com a dependência total por potássio fertilizante importado, um “Plano de Ação” governamental estipulou o objetivo de que o país produzisse 20% de suas necessidades em 10 anos (EMBRAPA, 2009).

Rochas de areias glauconíticas com diâmetro de partícula menores que 425 μm foram estudadas por Shekhar et al. (2017). As amostras, inicialmente com 4,58% de K total, foram homogeneizadas com água, formando uma polpa com densidade constante de 10%, e submetidas à agitação de 200 rpm à temperatura de 80 °C, em um reator fechado. O produto gerado possuía apenas 0,98% de potássio extraído após duas horas de lixiviação. Todavia, o mesmo procedimento, quando realizado com solução 5% (v/v) de ácido sulfúrico (H_2SO_4), gerou um material com 19,83% de potássio extraído.

Utilizando uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) diluída a 45% (v/v) nas proporções de 600, 700 e 800 mg para cada 100 mg de muscovita, Varadachari (1992) testou o ataque ácido para solubilização de potássio presente neste mineral. Em uma hora de reação, o recipiente com a mistura que havia sido inserido em um forno a 300 °C forneceu um produto com aproximadamente 8 mg de potássio solúvel para cada 100 mg de muscovita reagente, na condição em que o ácido foi utilizado na maior proporção. Baseando-se nesta e noutras análises realizadas no mesmo trabalho, foi proposto um mecanismo de reação em que íons OH^- , liberados pelo ácido fosfórico quando aquecido e polimerizado, atacariam as ligações P-OH ou Si-O-Si / Al-O-Si presentes na muscovita, formando ligações P-O-P, Al/Si-OH e Al/Si-O-P e eliminando H_2O .

Assim como a muscovita, outra mica foi testada como fonte alternativa de potássio por Varadachari (1997): a biotita. Colocados 5,0 mL de uma solução 8,49 N de ácido clorídrico (HCl) para cada 1 g de biotita em um reator vedado a 100 °C, sem agitação, cerca de 90 % do potássio presente no material foi extraído após 45 minutos, e 100 % extraído em 90 minutos. Sem aquecimento e à temperatura de 25 °C, o mesmo procedimento levou a uma solubilização próxima de 75 % somente após 312 horas de reação. Utilizando informações sobre a cinética (ordem de reação e etapa limitante da taxa) obtidas nesse trabalho, foi proposta uma rota para produção de KCl que, quando aplicada em planta piloto, possibilitou a recuperação de 95% do total de K da biotita sob a forma de cristais de cloreto de potássio (KCl) com 99% de pureza. O diagrama simplificado da produção de KCl a partir de biotita e solução de HCl (9,4 N) é apresentado na Figura 2.5:

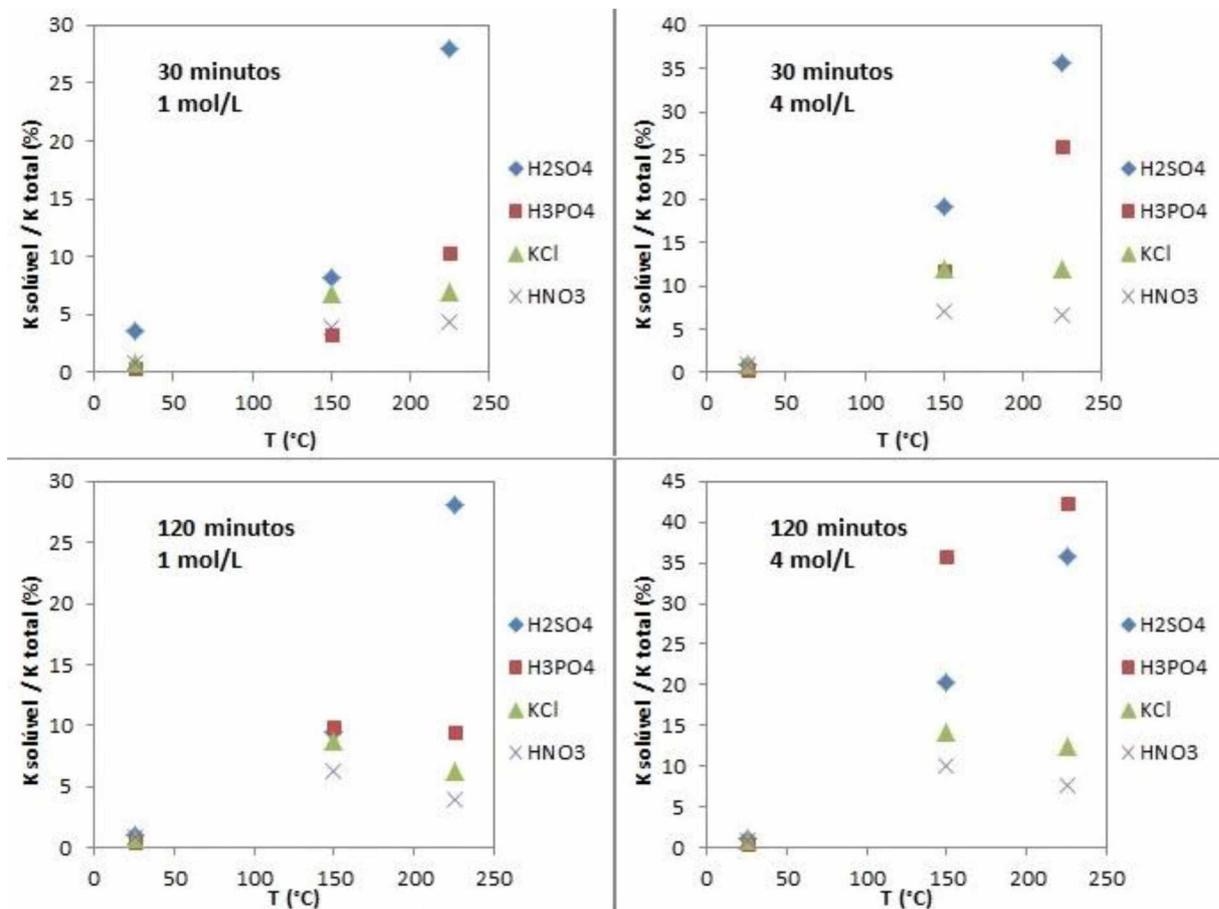
Figura 2.5: Diagrama de manufatura proposto de KCl a partir de biotita e HCl.



Fonte: adaptado de (VARADACHARI, 1997).

Também para avaliar o efeito do ataque ácido na solubilização de K, Santos et al. (2015) utilizaram tubos digestores como recipientes para verdetes e soluções de 1 e 4 mol/L de H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl e ácido nítrico (HNO_3), em três temperaturas (25,8, 150 e 225 °C) e dois tempos de equilíbrio (30 e 120 minutos). Os produtos obtidos foram filtrados com auxílio de água destilada e os percentuais de K extraídos do total presente estão expostos na Figura 2.6:

Figura 2.6: Percentuais de K de verdetes solubilizados em água por ácidos.



Fonte: adaptado de (SANTOS, 2015).

2.4.4 Lixiviação alcalina

“Nos anos 80, o IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo) realizou alguns experimentos, em laboratório, de ataque da rocha potássica de Poços de Caldas por hidróxido de potássio sob pressão. Os resultados indicaram a obtenção de um produto totalmente solúvel em ácido cítrico.” (VALARELLI, 1981 apud CETEM, 2004, p. 45).

Trabalho semelhante foi conduzido por Freitas et al. (2007), utilizando partículas de verdetes passantes em peneira de 200 mesh, com teor de K estimado em 9,46%. Esse material, misturado a uma solução 6 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH), foi inserido em reator cilíndrico de zircônio (Zr) com agitador de quatro pás e completamente vedado, mantendo-se a pressão interna no reator. A pasta formada pelos reagentes permaneceu agitada por 15 horas, período em que o

recipiente esteve inserido em um forno a 200 °C. Ao final, realizada filtração à vácuo do produto obtido com água a 50 °C, foi gerado um extrato com 55,4% do K inicialmente presente na forma solúvel. Em uma segunda rota proposta pelos autores, verdetes puros foram previamente calcinados por duas horas a 900 °C para serem, então, utilizados como reagentes no mesmo procedimento. O teor de K solúvel aumentou para 85,7% quando realizada a reação, mesmo que pelo período de apenas três horas.

Também para avaliar o efeito do ataque alcalino na solubilização de K de verdetes, Santos et al. (2015) utilizaram tubos digestores como recipientes para o material e soluções de 1 e 4 mol/L de NaOH, em três temperaturas (25,8, 150 e 225 °C) e dois tempos de equilíbrio (30 e 120 minutos). O produto obtido foi filtrado com auxílio de água destilada e os percentuais de K solubilizados foram os expostos na Tabela 2.6:

Tabela 2.6: Percentuais do K total dos verdetes solubilizados na água.

	30 minutos						120 minutos					
	1 mol/L			4 mol/L			1 mol/L			4 mol/L		
T (°C)	25,8	150	225	25,8	150	225	25,8	150	225	25,8	150	225
K (%)	0,4	11,6	18,7	0,5	13,2	33,5	0,4	22,5	13,0	0,5	60,0	44,5

Fonte: adaptado de (SANTOS et al., 2015).

2.5 Verdete

Verdete é uma denominação dada a rochas sedimentares associadas à Formação Serra da Saudade (MG), deposição cuja origem pode estar relacionada a uma rápida transgressão marinha generalizada, em que sedimentos ricos em minerais argilosos teriam sido precursores para substituição diagenética com K⁺ proveniente da água do mar, na Era Neoproterozóica (MOREIRA et al., 2016). Contidos nessa formação geográfica, estima-se uma reserva de verdete superior a 57,4 milhões toneladas no município de Cedro do Abaeté, Minas Gerais (ALECRIM, 1982 apud SANTOS, 2016, p. 547).

A composição do verdete consiste essencialmente em micas e tectossilicatos. Segundo Piza et al. (2011), analisadas sete amostras de verdete coletadas em localidades diferentes do município de Abaeté (MG), o material, analisado macroscopicamente e em microscópio petrográfico de luz refletida, possui 37% de glauconita e 7% de outras micas, como muscovita, biotita e clorita, além de 24% de quartzo, 14% de matriz argilosa marrom clara e 11 % de caulinita; o restante é constituído por óxidos de ferro. Pela compatibilidade das linhas de difração, Santos et al. (2016) detectaram em sua composição glauconita, quartzo e microclina. Outra análise, realizada por Moreira et al. (2016), estimaram visualmente por difração de raios X (DRX) os minerais majoritários como sendo glauconita (40-80%), feldspato potássico, provavelmente a microclina (10-15 %), quartzo (10-60%) e muscovita (5%); destaca ainda que a cor verde acentuada e teores maiores de K_2O são obtidos em frações com maiores concentrações de glauconita.

Quanto aos teores mássicos totais de K_2O equivalente no verdete, são encontrados na literatura valores entre 7 e 14%, indicando viabilidade deste minério como fonte para produção de fertilizantes, já que, para tal, considera-se um teor de corte acima de 10% de K_2O (ACKROYD et al., 2014 apud MOREIRA et al., 2016, p. 167).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos a uniformização dos teores de potássio do verdete coletado, para utilização de um material homogêneo como reagente, e os reagentes utilizados na tentativa de extração de potássio de sua estrutura, assim como a metodologia experimental e os procedimentos analíticos aplicados no trabalho.

3.1 Verdete *in natura*

Amostras de verdete foram coletadas em três diferentes setores da região de Cedro do Abaeté/MG, especificados na Figura 3.1:

Figura 3.1: Setores de coleta amostral.



Coordenadas UTM (Fuso 23 K Sul)

Fonte: o autor.

As amostras, coletadas manualmente sem dificuldade devido a seu afloramento superficial, foram identificadas por setores de coleta e passadas por um processo de cominuição em moinho de martelos. Em seguida, utilizando-se peneiras

vibratórias, classificadas em cinco grupos: +35 mesh, +60 mesh, +100 mesh, +200 mesh e -200 mesh B.S. (British Sieve). Dessa forma, considerados os setores de coleta (três) e os agrupamentos por diâmetro de partícula (cinco), as amostras foram identificadas em 15 diferentes grupos para posterior determinação de suas composições via fluorescência de raios X (FRX).

Para garantir que a matéria-prima adotada estivesse uniforme com relação aos teores de K_2O , foi aplicado um modelo estatístico Two-Way com teste de Análise de Variância (ANOVA) dos dados para verificar a influência dos dois fatores (setor de coleta e granulometria) sobre a característica de interesse (teor de K_2O) dos 15 grupos obtidos. Isso foi possível pois, como será observado posteriormente, de posse da análise de FRX, não existem erros sistêmicos incidindo sobre os valores dos dados e a população obedece a uma distribuição normal. Os testes de hipótese elaborados, com 95% de confiabilidade, foram:

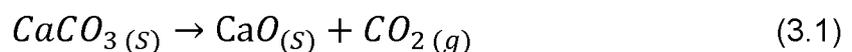
- Diferença entre os tratamentos (granulometrias):
 H0: não há diferença estatística entre as granulometrias
 H1: há diferença estatística entre as granulometrias
- Diferença entre os blocos (regiões):
 H0: não há diferença estatística entre os blocos
 H1: há diferença estatística entre os blocos

3.2 Carbonato de cálcio calcinado

O reagente utilizado para calcinação continha as seguintes especificações:

Carbonato de cálcio – $CaCO_3$ (Cinética Química Ltda.) – 99,0%.

A decomposição térmica (calcinação) de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é amplamente aplicada para obtenção de óxido de cálcio (CaO), com liberação de gás carbônico. Quando calcário calcítico (carbonato com baixo teor de magnésio) é utilizado como matriz, ocorre a reação descrita:



A cal virgem, como é usualmente chamado o CaO , é um pó branco com diversas aplicações industriais, principalmente no ramo de construção civil, em que é

utilizada no preparo de argamassa. Para sua obtenção em larga escala, a calcinação é usualmente realizada em fornos rotativos a 900 °C, obtendo-se conversão de cerca de 90%. Em escala laboratorial, é possível atingir, em forno mufla a 900 °C e 30 minutos de calcinação, cerca de 91% de conversão (SOARES, 2007).

Com base nessas informações, calcário calcítico foi distribuído em sete recipientes (com intuito de se aumentar a área superficial de reação) de porcelana e calcinado em forno mufla a 900 °C por 30 minutos. As massas iniciais e finais de sólido foram registradas para que se fosse estimada a conversão obtida.

Estabelecida uma conversão média e com os componentes do produto calcinado identificados através de linhas de difração, uma massa molar média foi estimada aplicando-se média ponderada das massas molares dos componentes, com intuito de diferenciar as duas reações que seriam posteriormente realizadas com esse reagente.

3.3 Cloreto de magnésio hexahidratado

Cloreto de magnésio hexahidratado – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth) – 99,0%.

Por se tratar de um material muito higroscópico, antes de sua utilização como reagente o material passou por 48 horas de secagem em estufa a 150 °C, de forma que o volume inserido nos reatores contivesse maior teor de cloreto de magnésio, propriamente. Para cálculo do teor após secagem, foi adotado, como base para a remoção de toda a água, o valor mássico obtido de uma secagem em mufla realizada a 600 °C por 24 horas.

3.4 Cloreto de cálcio dihidratado

Cloreto de cálcio dihidratado – $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica) – 99%.

A elevada higroscopia desse material também exigiu que o mesmo fosse submetido à secagem antes da aplicação como reagente. O procedimento para determinação do teor de umidade presente foi semelhante ao descrito na Seção 3.3.

3.5 Outros reagentes

Ácido sulfúrico – H₂SO₄ (Cinética Química Ltda.) – 97%.

3.6 Metodologia hidrotermal

A ação hidrotermal ocorre naturalmente em ambientes geológicos crustais, sendo uma das responsáveis pelo metamorfismo de jazidas minerais. Em escala laboratorial, o processo hidrotermal pode ser aplicado na concentração de minerais de interesse através da lixiviação das estruturas cristalinas em que se encontram e posterior cristalização. Para tal, são utilizados ambientes pressurizados e fluidos em estado supercrítico e fortemente reativos.

Com intuito de submeter o verdete ao processo hidrotermal, foi proposta uma série de reações em um conjunto de reatores composto por seis autoclaves metálicas, internamente revestidas de teflon, mostrado na Figura 3.2:

Figura 3.2: Conjunto de reatores utilizado.



Fonte: o autor.

Para cada grupo de reações, o conjunto de reatores foi inserido em estufa à temperatura de 180 °C, de acordo com termômetro acoplado à sua parede interna. Por dificuldades de mensuração da temperatura das autoclaves, foi estabelecido um prazo de 20 minutos para estabilização térmica antes do início da contagem dos

tempos de amostragem. As séries de reações hidrotermais realizadas estão expostas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Séries de reações hidrotermais realizadas.

Série	Massa (g)					
	Verdete	H ₂ O	CaCl ₂ .2H ₂ O*	MgCl ₂ .6H ₂ O*	H ₂ SO ₄	CaCO ₃ **
1	8,46	17	-	-	-	-
2	8,46	13,67	13,23	-	-	-
3	4,7	8,68	-	13,02		
4	8,46	10,2	-	-	6,8	-
5	8,46	17	-	-	-	3,03
6	8,46	17	-	-	-	5,52

*Por serem muito higroscópicos, esses compostos foram previamente secos em estufa a 150 °C por 48 horas para retirada de parte da água adsorvida. Os resultados desta secagem serão comentados nas Seções 4.2 (p. 31) e 4.3 (p. 31).

**O carbonato de cálcio utilizado passou por calcinação prévia a 900 °C por 30 minutos. Os resultados estão comentados na Seção 4.1 (p. 29).

Fonte: o autor.

As massas utilizadas de cada reagente foram determinadas a partir da estequiometria das reações globais estimadas. Estas podem ser visualizadas no Apêndice 1 (p. 77).

Quando retiradas da estufa para amostragem, as autoclaves foram resfriadas em água corrente por cerca de três minutos e abertas em seguida, com intuito de interromper o avanço das reações.

3.7 Filtração de produtos

Os produtos obtidos após o tempo de 10 horas de reação das séries 4 e 6 (vide Tabela 3.1) foram filtrados em meio poroso com auxílio de uma bomba de vácuo, com intuito de separar os componentes solúveis e insolúveis em água em duas fases: o filtrado (líquido passante pelo papel de filtro) e o retido (sólido retido no papel de filtro). Os aparatos utilizados nesse procedimento podem ser visualizados na Figura 3.3:

Figura 3.3: Aparatos utilizados na separação de componentes solúveis e insolúveis em água das amostras.



Fonte: o autor.

Ambas as fases passaram por secagem em estufa a 70 °C por 48 horas antes que fossem submetidas à caracterização.

3.8 Caracterização dos materiais

Nessa seção são detalhadas as metodologias analíticas utilizadas para caracterizar o verdete *in natura* e os produtos reacionais obtidos, com relação à composição elementar, mineral e teores de potássio total e solúvel. Todos os produtos, antes de analisados, foram secos por 24 horas à temperatura de 70 °C antes de serem submetidos à análise, com objetivo de minimizar a influência da umidade nos resultados.

3.8.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X consiste em submeter tubos de raios catódicos à alta voltagem, de forma que seja emitido um feixe de radiação; este irá incidir sobre a amostra e provocar transições eletrônicas em seus átomos. A volta dos elétrons a seus níveis fundamentais de energia só é possível com a emissão de

fótons característicos, detectáveis pelo sistema, o que permite a detecção qualitativa e quantitativa dos elementos da amostra (PARREIRA, 2006).

A análise foi realizada em um equipamento Bruker, modelo S8 TIGER, utilizando-se uma mistura de amostra (8 g) e cera PXR-200 (1 g), prensados a 200 kPa.

3.8.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X e os elétrons dos átomos componentes de um material. A partir do ângulo de detecção dos fótons difratados por um material arranjado periodicamente no espaço (característica de estruturas cristalinas), o difratômetro expressa o padrão difratométrico do material num espectro de intensidade *versus* ângulo 2θ . Estes, então, podem ser comparados com linhas de base obtidas no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e a quantificação de fases se apoia nas intensidades dos picos do difratograma de raios X, as quais, além de guardarem uma relação característica da rede cristalina de cada componente, refletem a proporção das fases na amostra (GOBBO, 2003).

Foram realizadas análises de DRX do verdete *in natura* e dos produtos de suas reações com cloreto de magnésio, ácido sulfúrico e carbonato de cálcio calcinado. Foi utilizado o método do pó em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e varredura contínua de 5° a 70° com taxa de $1,2^\circ \text{ min}^{-1}$. A corrente e a voltagem do tubo de raios X operaram a 30 mA e 40,0 kV, respectivamente.

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza feixes de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A amplificação do sinal obtido dessa interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra gera uma imagem com alta resolução em aumento de 300.000 vezes ou mais. A micrografia eletrônica, como é chamada a

imagem gerada, fornece informações sobre a morfologia e permite a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida a partir da observação e análise das características microestruturais (DEDAVID et al., 2007).

As análises de MEV foram realizadas utilizando-se uma lâmina de carbono presa por uma fita dupla em tocos de alumínio e revestida por pulverização com ouro em um aparato para ser visto sob o MEV. Um equipamento da marca Zeiss EVO, modelo MA10, foi utilizado.

Nas imagens obtidas por MEV, foram escolhidos, de maneira aleatória, pontos para determinação da composição elementar através de espectroscopia de energia dispersiva. Esses resultados, associados às análises das espécies químicas realizadas com base nas linhas de difração, auxiliaram na determinação dos componentes das amostras.

Foi utilizado um detector *Silicon Drift Detector* (SDD) da marca *Oxford Instruments*.

3.8.4 Fotometria de emissão em chama

A análise de fotometria de emissão em chama, comumente denominada apenas por fotometria de chama, é um método utilizado para determinação da composição elementar de uma amostra. Seu princípio se baseia na excitação eletrônica de átomos neutros (dentre eles o K) através da energia da chama. O retorno do átomo a seu estado fundamental requer a emissão de fótons com parte da radiação recebida, que podem ser identificados e medidos (OKUMURA, 2004).

O teor de potássio solúvel das amostras foi determinado por fotometria de chama. O procedimento de extração adotado foi adaptado da metodologia descrita pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (2014, p. 50):

- a) Pesar uma massa de 0,5 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250 ml seco;
- b) Juntar exatamente 100 ml de solução aquosa de ácido cítrico com 20 gL^{-1} , e agitar por 30 minutos utilizando agitador magnético;
- c) Filtrar imediatamente através de papel de filtro de porosidade média. Desprezar os primeiros 30 ml e separar o volume filtrado para a determinação em fotômetro de chama.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo apresenta os resultados da caracterização do verdete *in natura* e dos produtos das reações hidrotermais realizadas, assim como suas respectivas discussões.

4.1 Calcinação do carbonato de cálcio

A pesagem imediata dos produtos sólidos obtidos da calcinação do carbonato de cálcio, distribuídos em seis recipientes, resultou nos valores mássicos e conversões apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Conversão de CaCO_3 em CaO por calcinação.

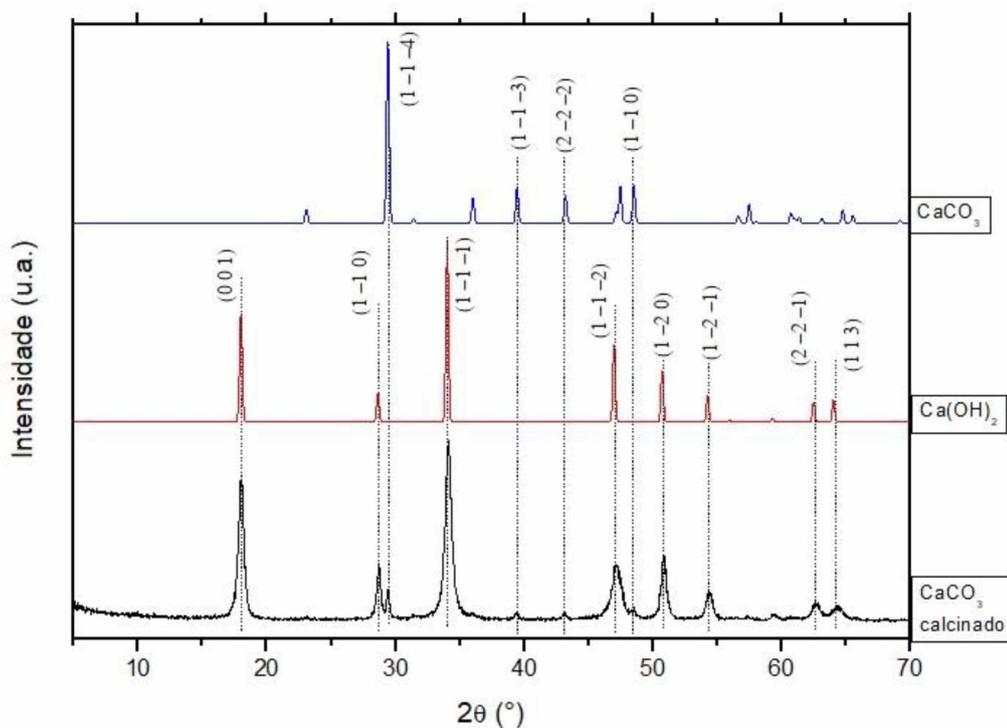
Recipientes	CaCO_3 alimentado (g)	Produto sólido obtido (g)	Produto sólido teórico (g)	$m_{\text{FINAL}}/m_{\text{INICIAL}}$ (%)
1	7,19	5,4960	4,0264	73,26
2	7,19	5,4850	4,0264	73,41
3	7,18	5,5153	4,0208	72,90
4	7,22	5,5443	4,0432	72,93
5	7,12	5,4482	3,9872	73,18
6	7,21	5,6075	4,0376	72,00
Média	7,185	5,516	4,0236	72,94

Fonte: o autor.

Em média, a massa obtida, foi de 72,94% da inicial, o que significa que 27,06% da massa de carbonato de cálcio foi convertida em dióxido de carbono (CO_2). Ora, 27,06% de 7,185 g correspondem a 1,944 g, o equivalente a 0,044 mols deste gás. Assim, segundo a estequiometria da reação, 0,044 mols de CaO também

foram formados a partir da decomposição de 0,044 dos 0,072 mols de carbonato de cálcio inicialmente presentes. Portanto, o produto obtido imediatamente após a calcinação é formado, em percentual molar, por 61,11% de CaO e 38,89% de CaCO₃. Para validação desse resultado, o material foi submetido à análise de DRX, apresentando as linhas de difração compatíveis mostradas na Figura 4.1:

Figura 4.1: Difratomogramas do produto da calcinação de CaCO₃ e de seus componentes.



Fonte: o autor.

Todavia, como observado na Figura 4.1, todos os picos de intensidade do material obtido experimentalmente são explicados pela presença de planos estruturais apenas do hidróxido de cálcio (ICSD 202228) e do carbonato de cálcio (ICSD 190275). Isso indica que, além da presença residual de carbonato de cálcio, ocorreu a formação de hidróxido de cálcio (74,1 g/mol) a partir da hidratação espontânea do óxido de cálcio pela umidade do ar durante o período entre a calcinação e a realização da reação. Dessa forma, estima-se que o reagente utilizado nas reações hidrotermais tenha composição molar de 61,11% de Ca(OH)₂ e

38,89% por CaCO_3 . Assim, a massa molar desse composto, obtida por média ponderada, é de 84,21 g/mol.

Na primeira reação utilizando esse reagente, foram inseridos 3,03 g (0,036 mol) do mesmo em cada uma das seis autoclaves; na segunda, para avaliar os efeitos do aumento da massa, foram 5,52 g (0,066 mol).

4.2 Secagem do cloreto de magnésio

A secagem em mufla a 600 °C por 30 minutos de 7,00 g do cloreto de magnésio hexahidratado resultou em um produto sólido de 1,36 g. Dessa forma, foi adotada como base a existência de 80,57% (m/m) de umidade total no reagente.

A secagem em estufa a 150 °C por 48 horas de 151,00 g de cloreto de magnésio hexahidratado resultou em um produto sólido de 81,20 g, indicando que houve a evaporação de 69,80 g dos 121,66 g de água presentes. Assim, no reagente utilizado nas reações hidrotermais, 63,87% da massa ainda era composta por água e, por isso, a massa de 13,02 g inserida em cada autoclave possui apenas 4,7 g (cerca de 0,05 mol) de cloreto de magnésio.

4.3 Secagem do cloreto de cálcio

O procedimento de secagem aplicado ao cloreto de cálcio indicou o teor mássico remanescente de 25,17% de água nesse material. Dessa forma, dos 13,23 g de cloreto de cálcio inseridos em cada autoclave, cerca de 3,33 g eram de água.

4.4 Caracterização do verdete *in natura*

Os teores mássicos de óxidos equivalentes dos 15 grupos amostrais definidos anteriormente (três setores geográficos *versus* cinco granulometrias) de verdete *in natura* foram identificados através de FRX. Os teores maiores que 1% de óxidos equivalentes podem ser visualizados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Teores mássicos maiores que 1% de óxidos equivalentes no verdete *in natura*.

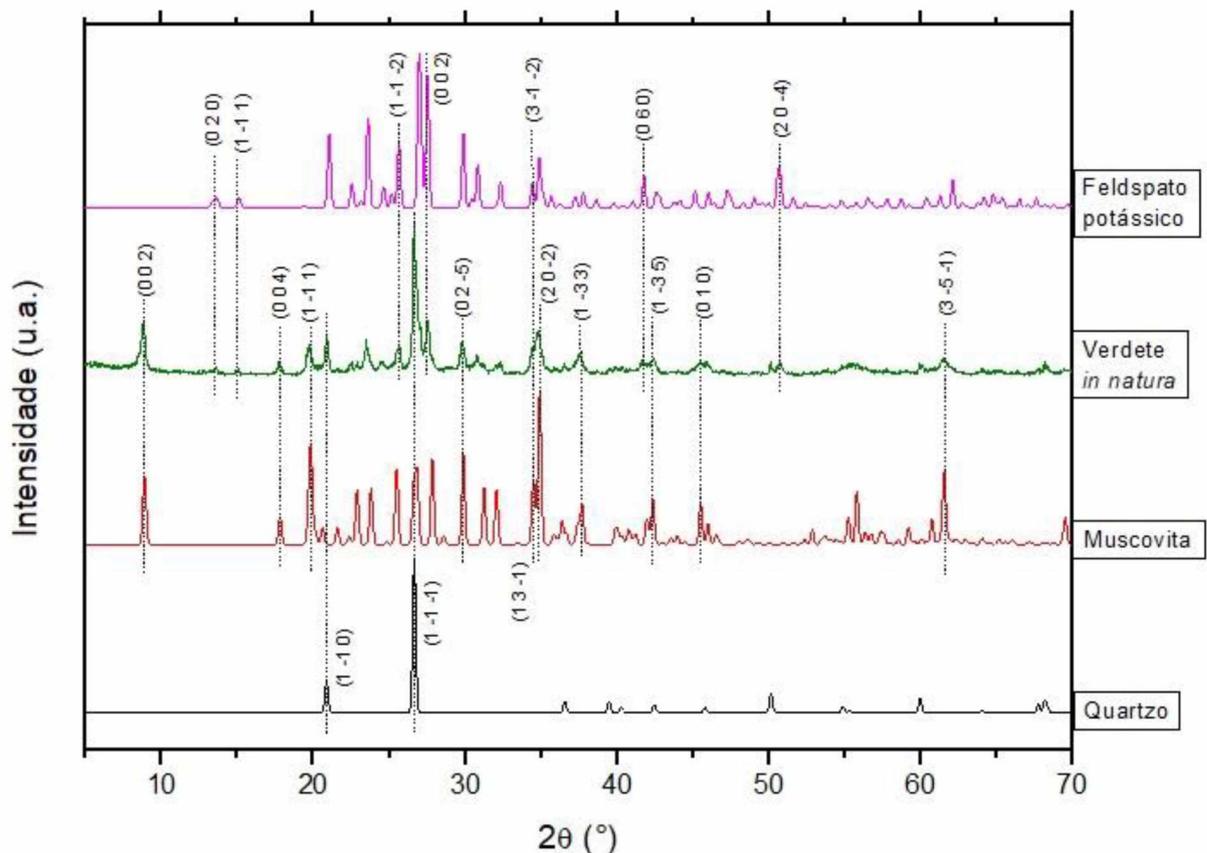
Setor de coleta	Mesh	Teor mássico %				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO
1	+35	58,48	15,87	11,40	7,87	3,13
	+60	59,32	16,51	11,45	8,00	3,15
	+100	61,66	16,43	11,85	7,88	3,38
	+200	59,89	16,32	11,46	7,66	3,18
	- 200	60,29	16,04	11,28	7,36	3,10
2	+35	59,69	15,85	10,23	7,22	2,83
	+60	62,80	16,22	10,60	7,55	3,04
	+100	63,19	16,40	10,47	7,55	2,90
	+200	62,34	15,90	10,46	7,39	2,95
	- 200	62,79	16,02	10,41	6,96	2,98
3	+35	61,46	15,85	11,50	7,52	3,07
	+60	61,91	15,80	11,41	7,60	3,11
	+100	61,54	15,74	11,34	7,34	3,01
	+200	61,18	15,70	11,41	7,49	3,06
	- 200	61,32	14,62	11,16	7,12	3,01

Fonte: o autor.

Os maiores teores identificados são de óxidos de silício e de alumínio, seguidos pelos óxidos de potássio, de ferro e de magnésio. Os teores de K_2O , maiores que 10% nos três setores de coleta, viabilizam a exploração do minério para a produção de fertilizantes.

A composição atômica majoritária de silício e alumínio sugerem que o verdete seja composto essencialmente por aluminossilicatos, e essa hipótese pôde ser comprovada pela análise de compatibilidades das linhas de difração, mostrada na Figura 4.2, em que as origens dos picos de difração do verdete são explicadas a partir de planos cristalinos presentes em feldspatos potássicos, em muscovita e em quartzo:

Figura 4.2: Difractogramas de raios X do verdete *in natura* e de seus componentes.



Fonte: o autor.

A linha de difração utilizada para representar os feldspatos potássicos pertence à ortoclase (ICSD 10270). A ortoclase ($KAlSi_3O_8$) é um tectossilicato do

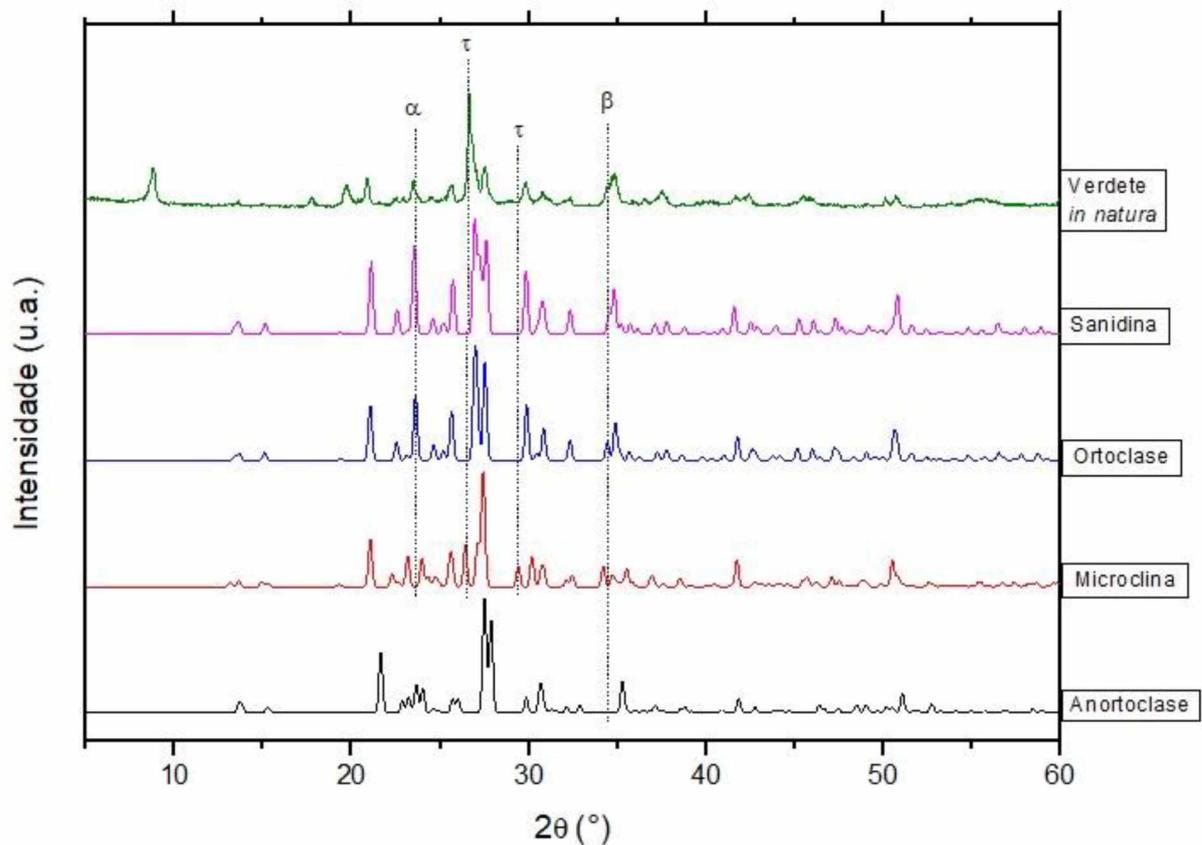
grupo dos feldspatos potássicos e apresenta estrutura tridimensional, contínua e carregada negativamente que é organizada em tetraedros de SiO_4 e AlO_4 compartilhados pelos vértices (LIRA, 2013). Na Figura 4.2, sete linhas de difração foram identificadas (em 2θ aproximadamente igual a $13,5^\circ$, $15,0^\circ$, $25,3^\circ$, $27,5^\circ$, $34,5^\circ$, $41,8^\circ$ e $50,8^\circ$) para representar os planos de difração $(0\ 2\ 0)$, $(1\ -1\ 1)$, $(1\ -1\ -2)$, $(0\ 0\ 2)$, $(3\ -1\ -2)$, $(0\ 6\ 0)$ e $(2\ 0\ -4)$, que estão evidenciados no difratograma do verdete e possivelmente originários da ortoclase, reforçando a hipótese da sua presença na composição.

A muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) é um filossilicato do grupo das micas. Seus átomos se encontram em ordenação máxima possível requerida para o grupo espacial $C2/c$, o que garante uma estrutura microscópica de folhas finíssimas, refletindo na maciez e ruptura em formas regulares delimitadas por planos de clivagem (clivagem perfeita) (RADOSLOVICH, 1960), semelhante ao que ocorre com o verdete. As altas intensidades das linhas de difração identificadas em 2θ aproximadamente igual a $8,5^\circ$, $17,8^\circ$, $20,0^\circ$, $29,8^\circ$, $35,0^\circ$, $37,0^\circ$, $42,2^\circ$, $45,5^\circ$ e $61,7^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos de difração $(0\ 0\ 2)$, $(0\ 0\ 4)$, $(1\ -1\ 1)$, $(0\ 2\ -5)$, $(2\ 0\ -2)$, $(1\ -3\ 3)$, $(1\ -3\ 5)$, $(0\ 1\ 0)$ e $(3\ -5\ -1)$ e estão presentes nas linhas de difração do verdete e da muscovita (ICSD 74608).

A presença de quartzo em estrutura cristalina trigonal (SiO_2 ; ICSD 174) na composição do verdete também deve ser considerada, tanto devido à elevada quantidade de silício detectada nos resultados de FRX quanto pelas altas intensidades que a linha de difração do verdete apresenta em 2θ aproximadamente igual a $20,7^\circ$ e $26,5^\circ$, relativas à difração de raios X nos planos $(1\ -1\ 0)$ e $(1\ -1\ -1)$.

Nessa discussão, o feldspato potássico presente na composição do verdete *in natura* foi considerado como sendo a ortoclase. Porém, é oportuno o debate sobre a estrutura e linhas de difração de outros minerais que constituem esse grupo: sanidina, microclina e anortoclase. A Figura 4.3 mostra os padrões difratométricos de raios X destas estruturas, obtidos na base de dados ICSD:

Figura 4.3: Difratomogramas de raios X de feldspatos potássicos.



Fonte: o autor.

A sanidina (ICSD 9583) é o mineral polimorfo monoclínico da ortoclase e sua estabilidade em altas temperaturas, devido à formação típica nessa condição e posterior resfriamento rápido, reflete sua estrutura desordenada de silício e alumínio dentre seus tetraedros (LIRA, 2013). Pode-se observar na Figura 4.3 que os difratogramas da sanidina e da ortoclase são muito similares e, sendo assim, que qualquer um dos dois minerais possa ser o feldspato potássico presente no verdete, ou mesmo que ambos coexistam.

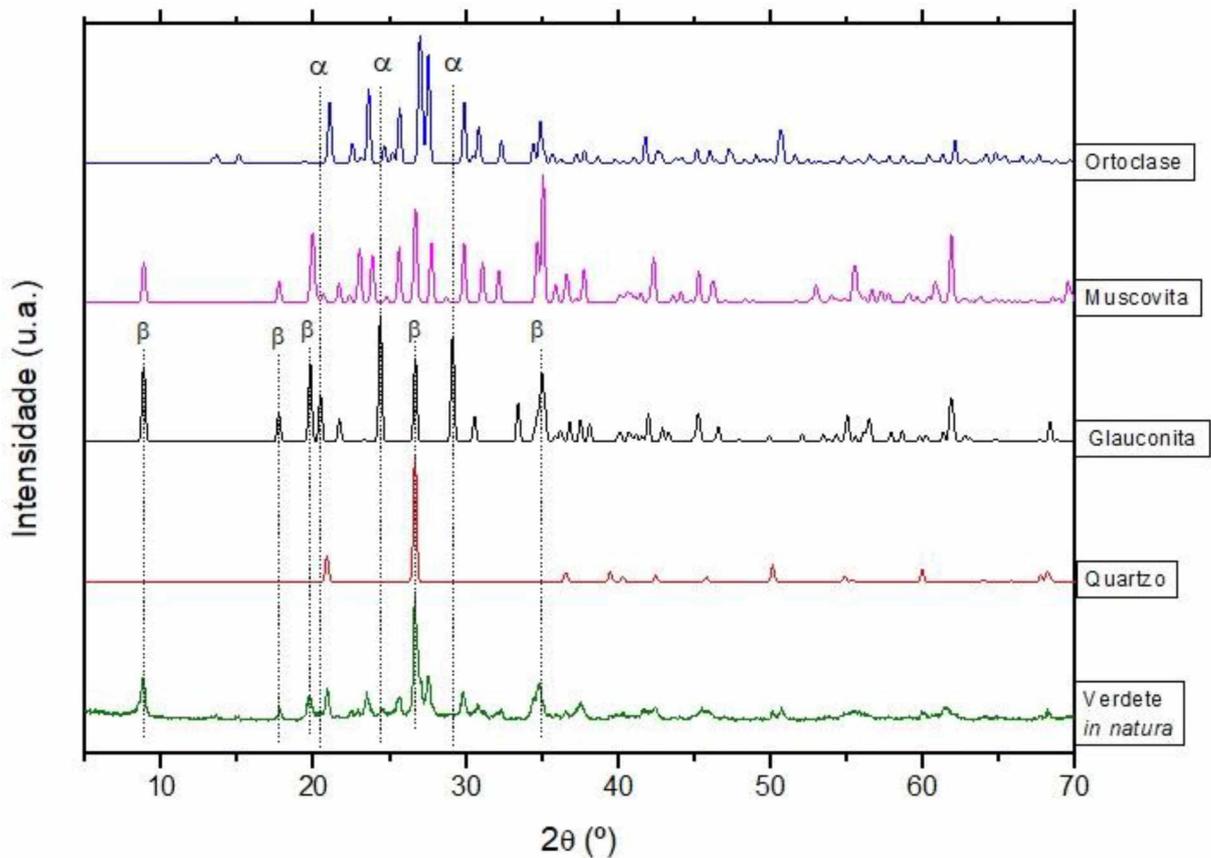
As linhas de difração da ortoclase e da microclina (ICSD 35335), por sua vez, apresentam maiores diferenças, estando as mais evidentes identificadas pelos símbolos *alpha* (α) e *tau* (τ). O pico de difração identificado por α , em 2θ aproximadamente igual a $23,5^\circ$ e correspondente ao plano (0 1 -2) da estrutura cristalina da ortoclase, não está presente na microclina; enquanto em 2θ aproximadamente igual a $26,5^\circ$ e $29,5^\circ$, o símbolo τ identifica dois picos de difração

da microclina que não estão presentes na ortoclase. Apesar da distinção nestes ângulos citados, deve-se considerar a coexistência de ambas as estruturas no verdete devido à forte semelhança entre o restante das duas linhas e ao metamorfismo possível entre a simetria monoclínica (ortoclase) e triclínica (microclina) (MACKENZIE, 1954).

A linha de difração da anortoclase (ICSD 34742) também é bastante semelhante à da ortoclase, com exceção do pico em 2θ aproximadamente igual a $34,5^\circ$, referente ao plano (3 -1 -2) da estrutura da ortoclase, indicado por *beta* (β) na Figura 4.3. Este pico na linha de difração do verdete, porém, também pode ter origem na difração no plano (1 3 -1) da estrutura da muscovita (como indicado na Figura 4.2), tornando viável considerar que o feldspato potássico presente no verdete possa ser a anortoclase. Concluindo essa análise, o termo “feldspato potássico” será utilizado de maneira genérica na identificação de composição do verdete *in natura*, podendo designar qualquer um destes quatro minerais pertencentes a esse grupo.

Outra discussão oportuna é quanto à presença de glauconita ((K,Na)(Fe,Al,Mg)₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂) na composição do verdete. Analisando-se a linha de difração desta mica monoclínica (ICSD 166961), é possível observar que nenhum pico de difração do verdete *in natura* é compatível exclusivamente a picos da glauconita, como mostrado na Figura 4.4. Além disso, os planos (0 2 -1), (1 -1 -2) e (1 -1 2) da glauconita, relativos aos picos em 2θ aproximadamente igual a $21,8^\circ$, $24,8^\circ$ e $29,0^\circ$ e identificados por *alpha* (α), não possuem manifestação intensa no difratograma do verdete. Por outro lado, a compatibilidade das linhas de difração em diversos outros ângulos (identificados na Figura 4.4 por *beta* (β)), juntamente com características macroscópicas semelhantes, como a coloração esverdeada e a maciez devido à organização estrutural laminar, são indícios de que existe determinada quantidade de glauconita no verdete *in natura*:

Figura 4.4: Análise de compatibilidade da linha de difração do verdete *in natura* e glauconita.



Fonte: o autor.

4.4.1 Uniformização do reagente

Através da análise de FRX, foi possível obter os teores mássicos de potássio dos 15 grupos amostrais definidos anteriormente (três setores de coleta *versus* cinco granulometrias), como mostrado na Tabela 4.3. Através da tabela de Limites Unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade (Anexo 1, p. 77) foi possível obter os valores teóricos de $F_{4,2}$ (relativo aos tratamentos, adotados como sendo as granulometrias) e $F_{2,4}$ (relativo aos blocos, adotados como sendo os setores de coleta), que delimitam as regiões de rejeição e de aceitação das hipóteses estabelecidas.

Tabela 4.3: Teor de potássio por setor de coleta e granulometria.

Região	Classificação (mesh)	Teor de K ₂ O (% m/m)
1	+35	11,40
	+60	11,45
	+100	11,85
	+200	11,46
	- 200	11,28
2	+35	10,23
	+60	10,60
	+100	10,47
	+200	10,46
	- 200	10,41
3	+35	11,50
	+60	11,41
	+100	11,34
	+200	11,41
	- 200	11,16

Fonte: o autor.

Os valores de $F_{4,2}$ e $F_{2,4}$ observados foram calculados a partir da soma dos quadrados dos desvios dos tratamentos (s_T^2) e da soma dos quadrados dos desvios dos blocos (s_B^2), respectivamente, divididos pelas somas dos quadrados dos resíduos (s_R^2), como indicado pelas equações 4.1 e 4.2:

$$F_{4,2} = \frac{s_T^2}{s_R^2} = 19,247 \quad (4.1)$$

$$F_{2,4} = \frac{s_B^2}{s_R^2} = 6,944 \quad (4.2)$$

A comparação entre os valores de $F_{4,2}$ e $F_{2,4}$ tabelados e observados permitiu situar os tratamentos e os blocos dentro ou fora das regiões de aceitação das hipóteses H_0 , previamente formuladas na Seção 3.1 (p. 22), como ilustrado nos gráficos de Densidade probabilística *versus* Valor F na Figura 4.5:

Figura 4.5: Aceitação e/ou rejeição das hipóteses H_0 .

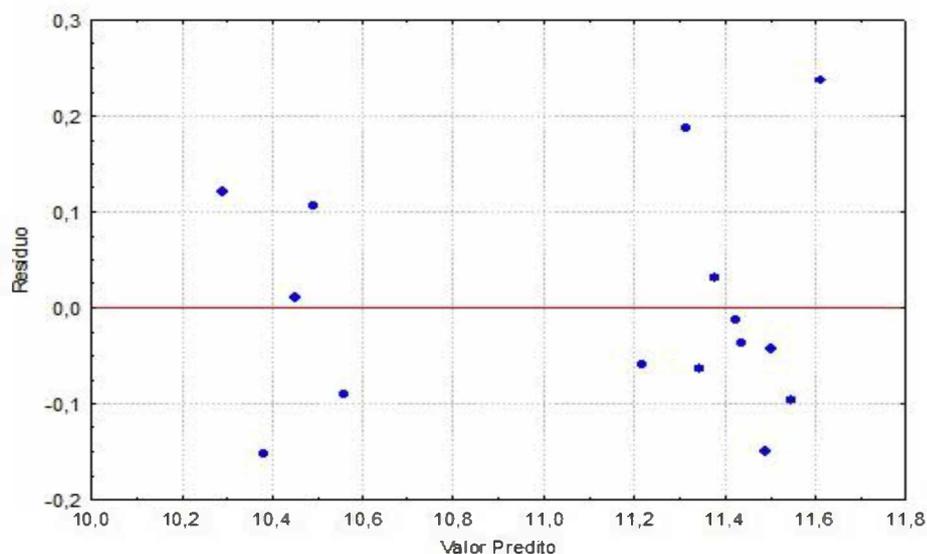


Fonte: o autor.

Dessa forma, para um teste com 95% de confiabilidade, é possível admitir que não existe alteração nos teores de potássio em função da granulometria, mas optou-se por adotar como reagentes para a sequência do trabalho apenas partículas passantes em peneira de 200 mesh (aberturas de 0,074 mm), com o intuito de evitar que os resultados de solubilidade de potássio fossem influenciados pelos diâmetros das partículas na cinética das reações sólido-fluido. Com relação aos setores de coleta, admite-se que estes influenciam os teores de potássio.

Para validação do teste, foi verificada a distribuição aleatória dos resíduos em um gráfico de Valores preditos *versus* Resíduos, apresentado na Figura 4.6:

Figura 4.6: Valores preditos x Resíduos de percentuais de K_2O .



Fonte: o autor.

A plotagem dos Valores preditos x Resíduos, exposta na Figura 4.6, mostra que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, o que indica comportamento sem tendência e conseqüente inexistência de vício sistemático. Além disso, pode-se inferir que a influência dos setores de coleta sobre os teores de K₂O amostral ocorre em função dos valores de K₂O preditos para o material coletado no setor 2, previamente especificado. Por isso, optou-se por utilizar como reagentes apenas amostras dos setores 1 e 3. O teor mássico de K₂O total das amostras de verdete *in natura* adotado para a realização dos cálculos percentuais na sequência do trabalho foi, portanto, 11,22%, valor relativo à média entre 11,16 e 11,28%.

4.5 Reações hidrotermais

Nessa seção estão detalhadas as reações hidrotermais realizadas e apresentados os resultados de solubilidade de potássio e composição dos produtos obtidos de cada uma, separadamente.

4.5.1 Verdete com água

A reação hidrotermal entre verdete e água ocorreu nas quantidades indicadas na equação 4.3:



As amostragens foram realizadas em duas, cinco, dez e vinte e quatro horas. Os teores de solubilidade de potássio obtidos por fotometria de chama nessas amostras, assim como do verdete *in natura*, para fins comparativos, podem ser visualizados na Tabela 4.4:

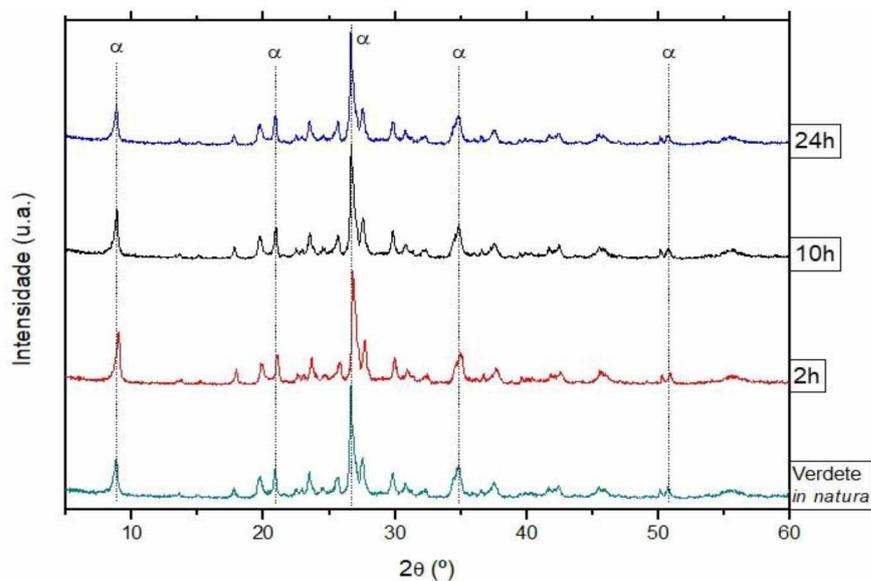
Tabela 4.4: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2% (m/m) após tratamento térmico com água.

TRATAMENTO	TEMPO (h)	K _{SOLÚVEL} (mg)	K _{SOLÚVEL} / /massa total (%)	K _{SOLÚVEL} / K _{ALIMENTADO} (%)
H ₂ O	2	16,86	0,20	2,14
	5	18,64	0,22	2,37
	10	19,52	0,23	2,48
	24	15,09	0,18	1,92
Verdete <i>in natura</i>	-	10,65	0,13	1,35

Fonte: o autor.

Os percentuais mássicos de potássio solúvel obtidos após a reação sugerem que o tratamento térmico com água não foi efetivo, observado que o resultado obtido após 24 horas de tratamento é ainda muito próximo ao valor detectado no material sem tratamento. Isso sugere que não houve rompimento de estruturas cristalinas presentes no verdete e, com o intuito de verificar essa hipótese, foram realizadas análises de DRX das amostras, mostradas abaixo na Figura 4.7.

Figura 4.7: DRX dos produtos da reação entre verdete *in natura* e água.

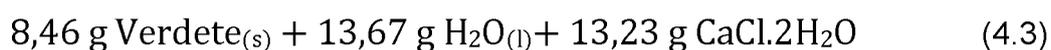


Fonte: o autor.

Os difratogramas de raios X das amostras são praticamente idênticos ao do verdete *in natura*. Cinco ângulos, identificados por α na Figura 4.7, auxiliam na visualização de que não houve modificação em picos do padrão difratométrico inicial. Assim, confirma-se que o tratamento térmico apenas com água não foi eficiente e as estruturas minerais foram mantidas.

4.5.2 Verdete com cloreto de cálcio

A reação hidrotermal entre verdete e cloreto de cálcio ocorreu nas quantidades indicadas na equação 4.3:



As amostragens foram realizadas em duas, cinco e dez horas. Os teores de solubilidade de potássio obtidos por fotometria de chama nestas amostras podem ser visualizados na Tabela 4.5:

Tabela 4.5: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2 % (m/m) após tratamento térmico com cloreto de cálcio.

TRATAMENTO	TEMPO (h)	K _{SOLÚVEL} (mg)	K _{SOLÚVEL} / /massa total (%)	K _{SOLÚVEL} / K _{ALIMENTADO} (%)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2	10,67	0,058	1,35
	5	9,15	0,050	1,16
	10	9,15	0,050	1,16

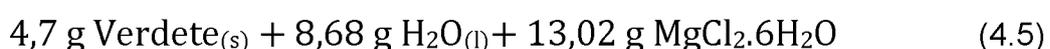
Fonte: o autor.

Os teores mássicos de potássio solúvel não foram satisfatórios já que os valores detectados são muito próximos aos obtidos no verdete *in natura*. Esses resultados podem ter relação com a temperatura relativamente baixa aplicada no

tratamento, já que a temperatura de fusão dos agentes lixiviadores (no caso: $T_{\text{FUSÃO}}(\text{CaCl}_2) = 775 \text{ }^\circ\text{C}$) é um fator determinante para a eficiência da lixiviação de potássio (SANTOS et al., 2015).

4.5.3 Verdete com cloreto de magnésio

A reação hidrotermal entre verdete e cloreto de magnésio ocorreu nas quantidades indicadas na equação 4.5:



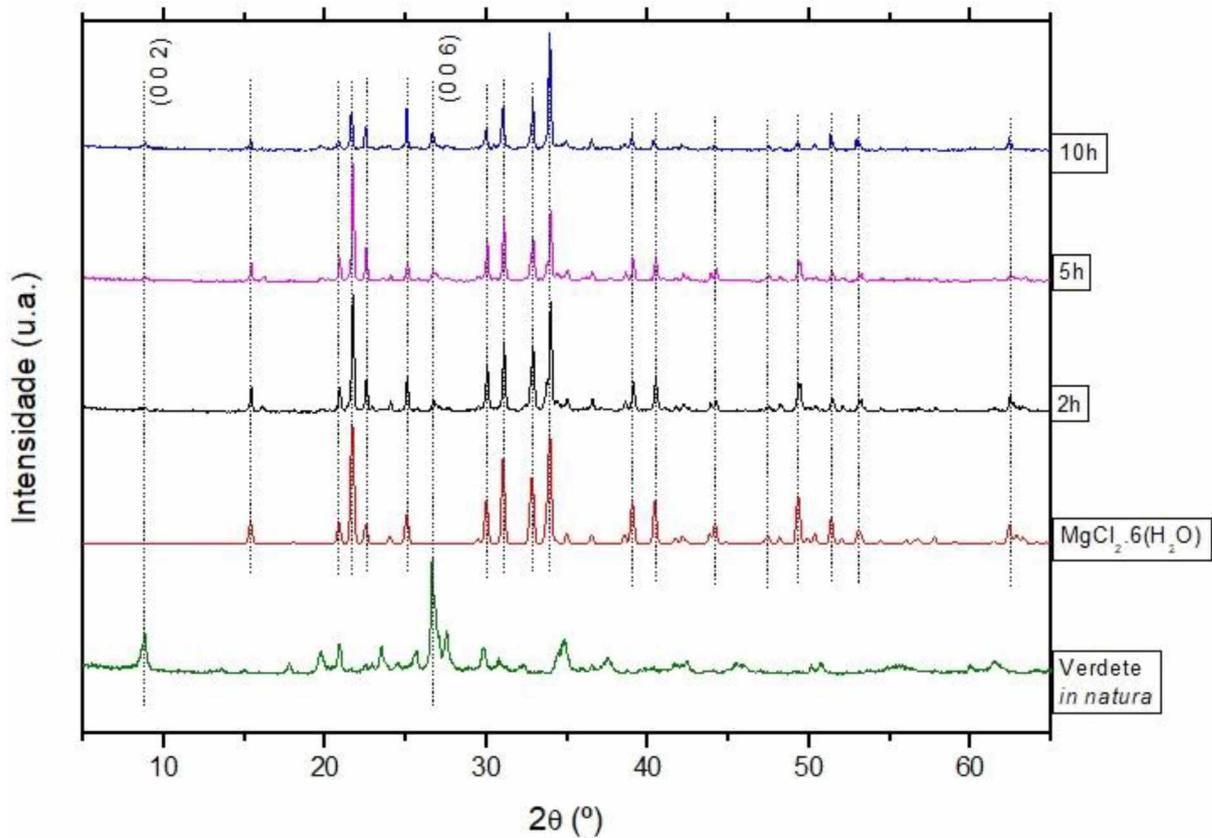
As amostragens foram realizadas em duas, cinco e dez horas. Os teores de solubilidade de potássio obtidos por fotometria de chama nestas amostras podem ser visualizados na Tabela 4.6. Em sequência, estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras na Figura 4.8:

Tabela 4.6: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2% (m/m) após tratamento térmico com cloreto de magnésio.

TRATAMENTO	TEMPO (h)	$K_{\text{SOLÚVEL}}$ (mg)	$K_{\text{SOLÚVEL}}$ / /massa total (%)	$K_{\text{SOLÚVEL}}$ / $K_{\text{ALIMENTADO}}$ (%)
MgCl ₂ ·2H ₂ O	2	19,72	0,21	4,51
	5	19,72	0,21	4,51
	10	24,65	0,26	5,63

Fonte: o autor.

Figura 4.8: DRX dos produtos da reação entre verdete *in natura* e cloreto de magnésio.

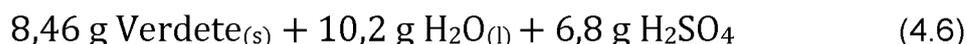


Fonte: o autor.

Como é possível observar na Figura 4.8, os três difratogramas amostrais são muito similares entre si e também com relação ao cloreto de magnésio hexahidratado (ICSD 34694), com exceção da manifestação de dois picos de difração (referentes planos cristalinos (0 0 2) e (0 0 6)), provenientes da composição do verdete. Isso indica que os dois reagentes não interagiram de forma suficiente para modificar as estruturas presentes inicialmente nas autoclaves, o que é corroborado pelos resultados expostos na Tabela 4.6, em que um máximo de 5,63 % do K foi extraído após 24 horas.

4.5.4 Verdete com ácido sulfúrico

A reação hidrotermal entre verdete e solução aquosa de ácido sulfúrico 40 % (m/m) ocorreu nas quantidades indicadas na equação 4.6:



Foram realizadas seis amostragens: uma, duas, três e meia, cinco, dez e vinte e quatro horas após o início da reação. Os teores de solubilidade de potássio obtidos por fotometria de chama nestas amostras podem ser visualizados na Tabela 4.7:

Tabela 4.7: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2% (m/m) após tratamento térmico com ácido sulfúrico.

TRATAMENTO	TEMPO (h)	K _{SOLÚVEL} (mg)	K _{SOLÚVEL} / massa total (%)	K _{SOLÚVEL} / K _{ALIMENTADO} (%)
H ₂ SO ₄	1	176,08	1,15	22,36
	2	184,08	1,21	23,37
	3,5	168,07	1,10	21,34
	5	152,07	1,00	19,31
	10	152,07	1,00	19,31
	24	176,08	1,15	22,36

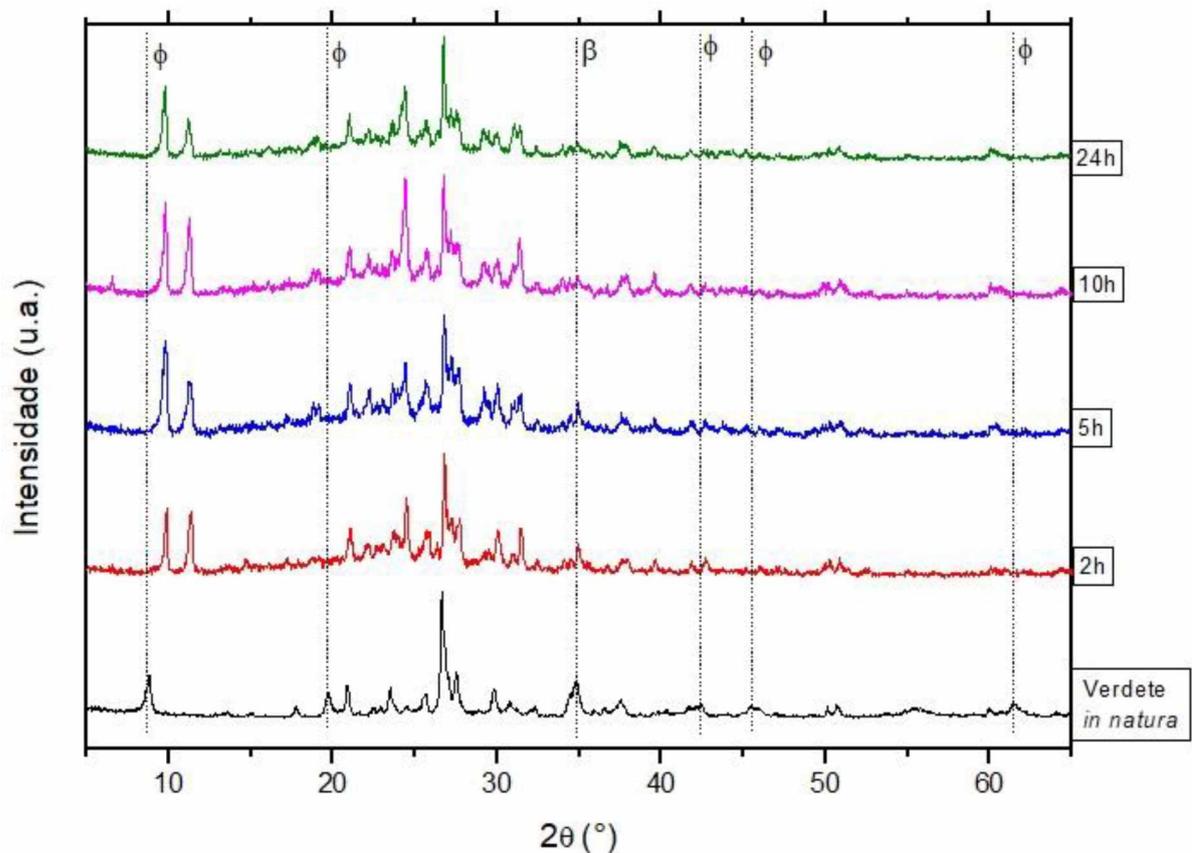
Fonte: o autor.

Como pode ser visto na Tabela 4.7, as extrações obtidas através do tratamento com ácido sulfúrico foram muito mais eficazes do que as dos tratamentos anteriores, chegando a ter 23,37% do K total da amostra de duas horas solubilizado. A comparação dos teores obtidos nos seis tempos reacionais sugere que a reação entre verdete *in natura* e ácido sulfúrico ocorre, principalmente, durante a primeira

hora já que, após esse tempo, os percentuais de K solúvel/K alimentado ficam estáveis e são estatisticamente similares no intervalo entre 1 h e 24 h.

Para efeito de comparação da evolução da reação com o tempo, as linhas de difração das amostras foram plotadas na Figura 4.9:

Figura 4.9: DRX dos produtos da reação entre verdete *in natura* e ácido sulfúrico



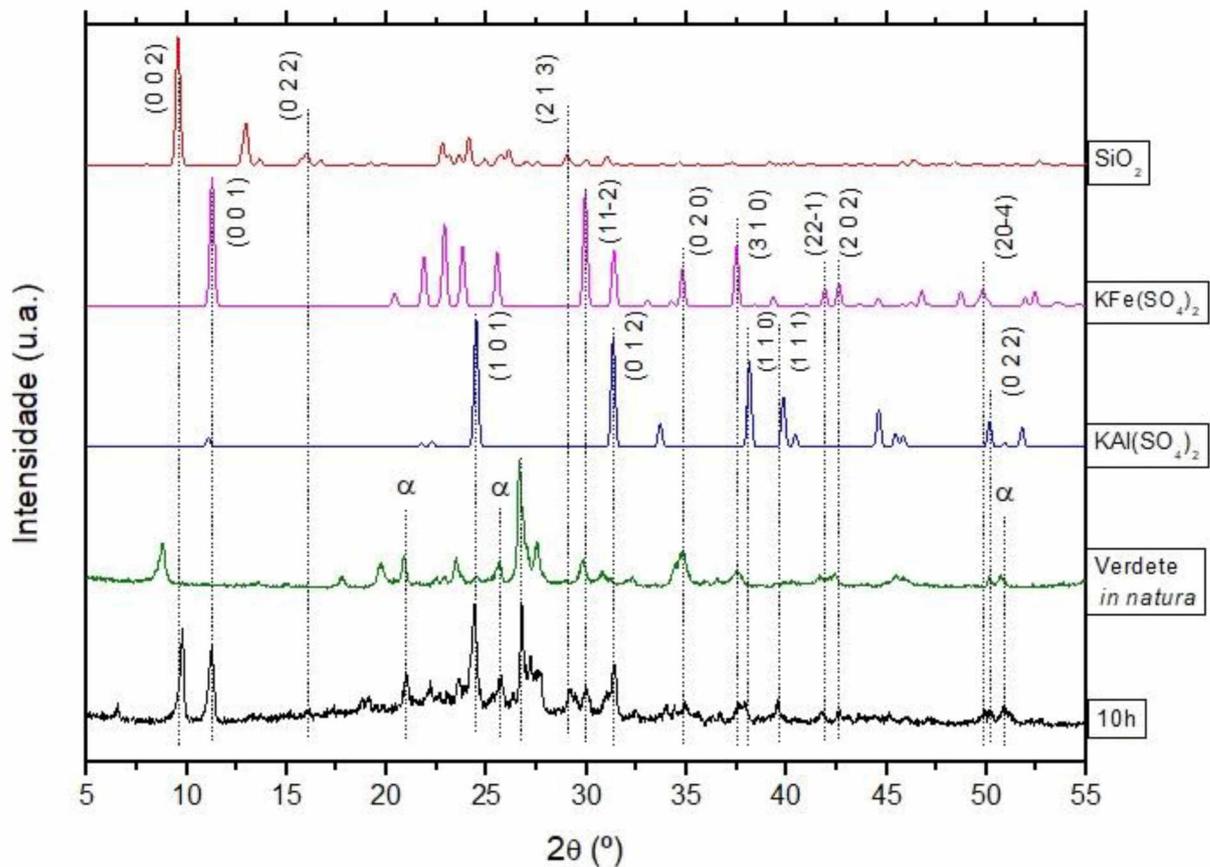
Fonte: o autor.

A análise da Figura 4.9 vem a corroborar com a hipótese de que a reação entre verdete e ácido sulfúrico ocorre durante a primeira hora. Os picos de difração do verdete que não estão manifestados nos produtos, já não o estão desde a primeira amostra (de uma hora de reação), e isso indica que os minerais aos quais pertenciam os planos cristalográficos foram consumidos nesse tempo. Alguns exemplos desse comportamento são os picos identificados na Figura 4.9 por *phi* (ϕ). O único pico que destoa desse comportamento está identificado por β em 2θ

aproximadamente igual a $34,9^\circ$: este desaparece gradualmente com a evolução no tempo, ainda apresentando intensidade branda após dez horas de reação.

Com o intuito de identificar os componentes do produto formado, foi realizada a análise de compatibilidade das linhas de difração da amostra obtida após dez horas de reação com linhas obtidas na base de dados ICSD. A amostra obtida após dez horas de reação foi adotada pois, como explanado anteriormente, a maior parte da reação já havia ocorrido antes mesmo da primeira hora, e mesmo o pico identificado por β na Figura 4.9 estava bastante abaulado na linha difratométrica dessa amostra. Os componentes identificados nessa amostra estão apresentados na Figura 4.10:

Figura 4.10: DRX do produto de 10 horas da reação entre verdete e ácido sulfúrico e de seus componentes.



Fonte: o autor.

Os dados apresentados na Figura 4.10 sugerem que dois sulfatos foram formados durante a reação: sulfato de ferro e potássio ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$) e sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$). A presença da sílica (SiO_2), agora em estrutura ortorrômbica, pode ser considerada, em função dos picos de difração em 2θ aproximadamente igual a $9,0^\circ$, $15,5^\circ$ e $28,5^\circ$ no difratograma da amostra, resultantes da difração dos raios X nos planos (0 0 2), (0 2 2) e (2 1 3) da estrutura, respectivamente. Essa substância pode ter tido origem tanto do polimorfismo do quartzo, presente inicialmente no verdete, quanto da ruptura de cadeias de silício de algum mineral componente do verdete.

A compatibilidade em alguns picos que a linha de difração da amostra apresenta exclusivamente com o sulfato de potássio e ferro em alguns ângulos e com o sulfato de potássio alumínio em outros, reforça a hipótese de que ambas as estruturas sejam suas componentes. Começando pelo $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (ICSD 26004), os planos (0 0 1), (1 1 -2), (0 2 0), (3 1 0), (2 2 -1), (2 0 2) e (2 0 -4) de sua estrutura são responsáveis pelas altas intensidades na linha de difração em 2θ aproximadamente igual a $11,8^\circ$, $30,0^\circ$, $34,8^\circ$, $37,5^\circ$, $41,7^\circ$, $42,7^\circ$ e $49,5^\circ$, respectivamente, e essas podem ser identificadas também na linha de difração da amostra. O $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (ICSD 60170), por sua vez, apresenta evidências de ser o responsável pelos picos de difração apresentados no produto quando da incidência dos raios X em 2θ aproximadamente igual a $24,5^\circ$, $31,8^\circ$, $38,0^\circ$, $39,5^\circ$ e $50,2^\circ$, respectivamente, nos planos (1 0 1), (0 1 2), (1 1 0), (1 1 1) e (0 2 2).

Remetendo ao objetivo inicial do trabalho, a existência dos dois sulfatos no produto reacional apresenta tanto a vantagem da presença de potássio em uma forma iônica solúvel e absorvível pelas plantas, quanto a desvantagem do íon alumínio, por este ser nocivo às formas vegetais se ofertado em grandes quantidades (MIGUEL et al., 2010), o que exigiria verificação experimental sobre o real saldo resultante da adubação vegetal com o produto obtido. O ferro, apesar de micronutriente essencial, quando em excesso pode causar redução no crescimento e, conseqüentemente, na produtividade das plantas (JUCOSKI, 2016), reforçando a necessidade de testes de adubação com o produto.

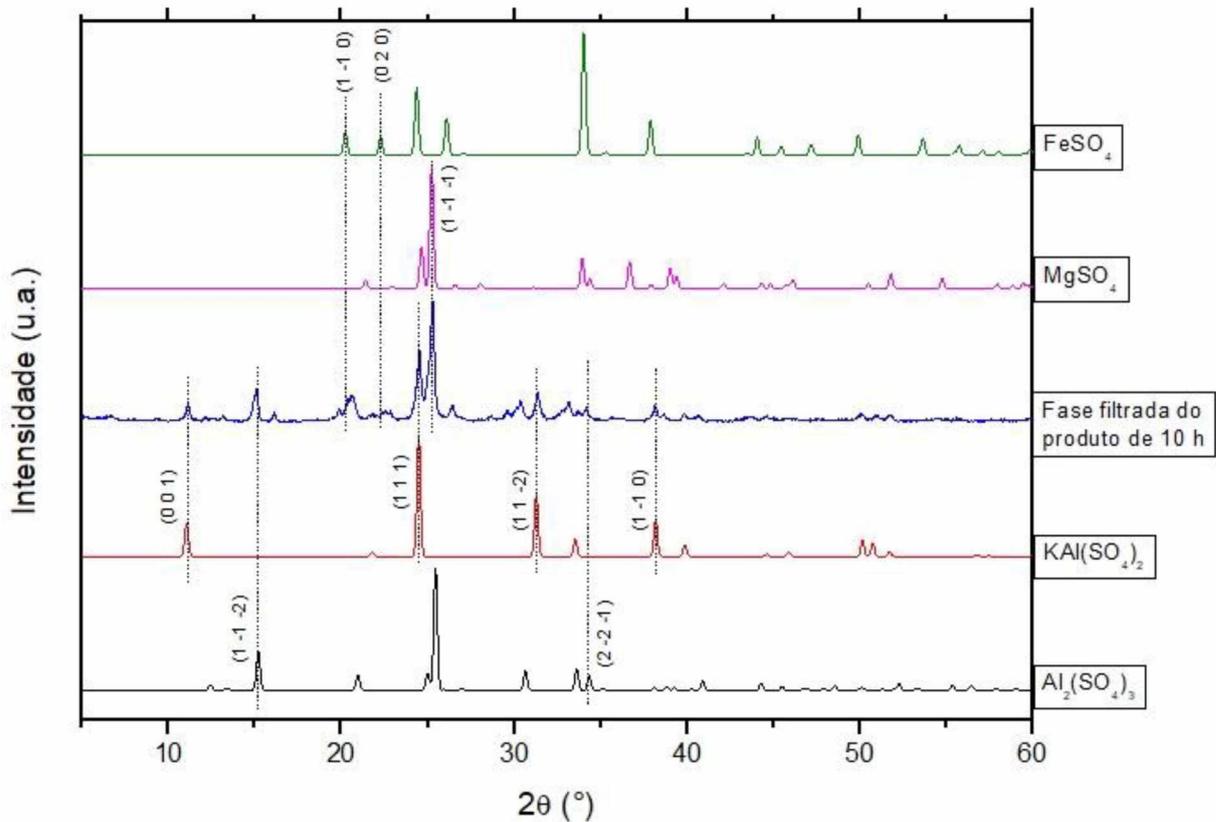
Outras linhas de difração do produto obtido apresentaram explicação plausível de sua existência na presença de estrutura do verdete *in natura* não reagido, e estas estão identificadas por α , tendo sido seus respectivos planos de

referência mencionados anteriormente, quando avaliadas as compatibilidades do verdete *in natura* na Figura 4.2 (p. 33).

4.5.4.1 Filtração de produto

Com o intuito de verificar com maior rigor os componentes solúveis e insolúveis em água dessa mesma amostra, obtida após dez horas de reação, ela foi filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo e lixiviada com adição contínua de água. A linha de difração da fase filtrada e as de seus componentes podem ser visualizadas na Figura 4.11:

Figura 4.11: DRX da fase filtrada do produto de 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico, e de seus componentes.



Fonte: o autor.

As linhas de difração apresentadas na Figura 4.11 indicam a possível formação de diversos sulfatos na fase filtrada do produto: sulfato de ferro (FeSO_4), sulfato de magnésio (MgSO_4), sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). As correspondências entre os planos cristalográficos e os picos nas linhas de difração que sugerem a presença das substâncias formadas estão especificadas na Tabela 4.8:

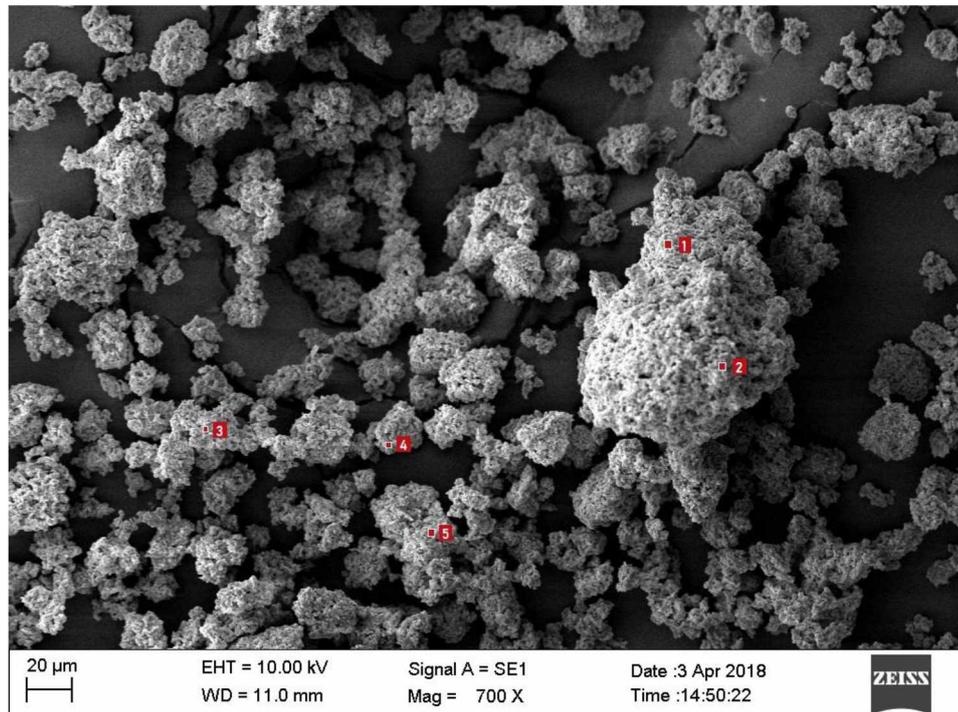
Tabela 4.8: Ângulos e planos estruturais correspondentes aos componentes do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.

COMPONENTE	ÂNGULO (°)	PLANO CRISTALOGRAFICO
FeSO_4	20,5	(1 -1 0)
(ICSD 23507)	22,5	(0 2 0)
MgSO_4	25,0	(1 -1 -1)
(ICSD 27130)	11,5	(0 0 1)
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	24,8	(1 1 1)
(ICSD 6305)	31,5	(1 1 -2)
	37,8	(1 -1 0)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	15,3	(1 -1 -2)
(ICSD 32589)	34,0	(2 -2 -1)

Fonte: o autor.

A composição elementar da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação foi determinada aplicando-se análise EDS em cinco pontos escolhidos da micrografia eletrônica de varredura desse material. Os pontos analisados e os teores obtidos estão apresentados, respectivamente, na Figura 4.12 e na Tabela 4.9, em sequência:

Figura 4.12: Micrografia eletrônica da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.



Fonte: o autor.

Tabela 4.9: EDS de cinco pontos da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.

PONTOS	ELEMENTOS (%)						
	O	S	Al	K	Fe	Mg	Au*
1	49,60	18,18	5,61	1,47	1,05	1,9	22,19
2	40,14	20,68	3,81	2,75	2,48	0,8	25,73
3	46,91	20,52	5,86	4,78	1,04	1,63	18,79
4	40,72	13,20	6,26	1,25	0,66	2,16	32,31
5	46,83	30,90	6,50	2,97	3,03	1,32	5,93

*utilizado para metalização da amostra.

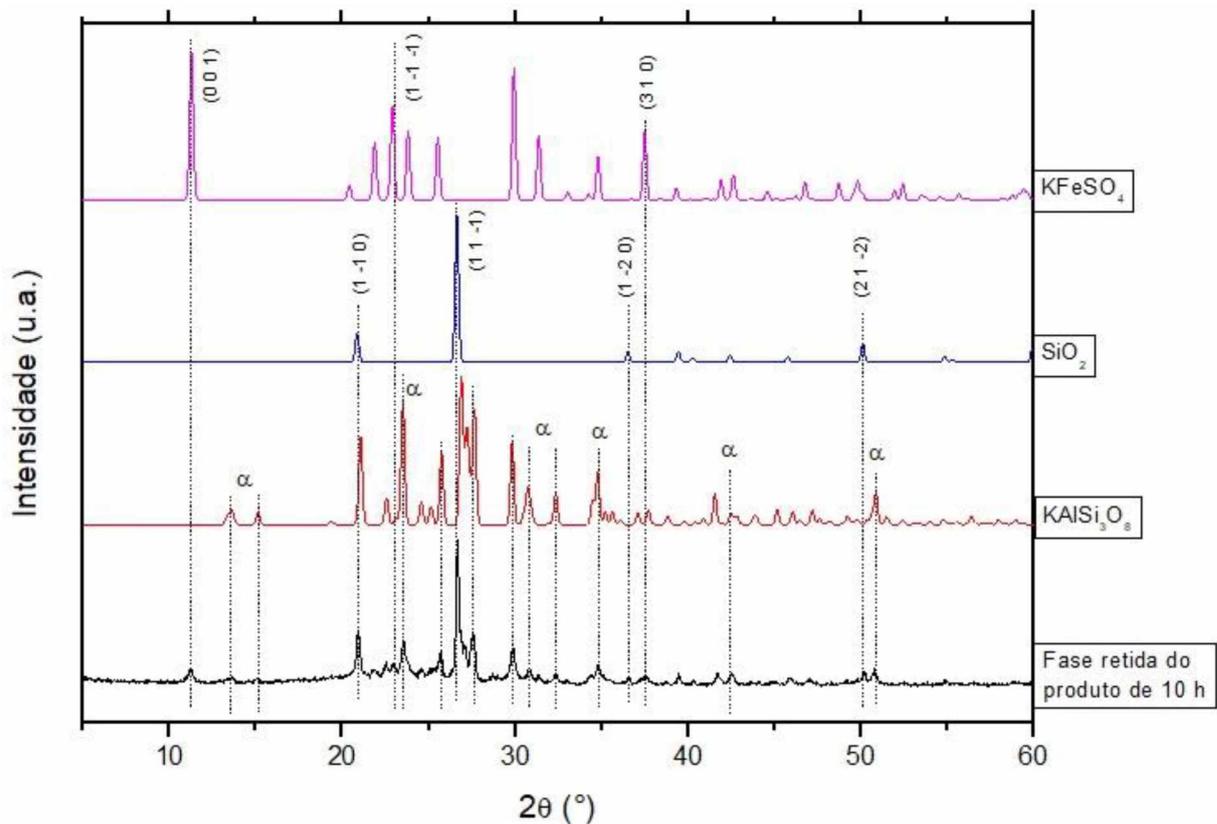
Fonte: o autor.

Os resultados apresentados na Tabela 4.9 corroboram com os encontrados por meio da análise de compatibilidade das linhas de difração (Figura 4.11. p. 49), pois os elementos detectados nos cinco pontos escolhidos (Oxigênio, Enxofre,

Alumínio, Potássio, Ferro, Magnésio) são os necessários para formação dos componentes FeSO_4 , MgSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

A fase retida durante a filtração do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico também foi submetida à análise de DRX para identificação de seus componentes. As linhas de difração compatíveis obtidas dessa análise estão apresentadas na Figura 4.13:

Figura 4.13: DRX da fase retida do produto de 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico, e de seus componentes.



Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 4.13, a fração não solúvel do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico é constituída basicamente de sulfato de ferro e potássio (KFeSO_4 ; ICSD 26004), sanidina (KAlSi_3O_8 ; ICSD 95832) e dióxido de silício (SiO_2 ; ICSD 174).

O dióxido de silício (SiO_2 ; 174) aparentemente é remanescente do quartzo presente na composição do verdete *in natura*, já que está identificado na mesma

estrutura cristalina que inicialmente. Sua forma triclinica foi evidenciada pelos picos de difração em 2θ aproximadamente igual a $21,0^\circ$, $26,0^\circ$, $36,5^\circ$ e $50,5^\circ$, resultantes da difração dos raios X nos planos (1 -1 0), (1 -1 -1), (1 -2 0) e (2 1 -2), respectivamente.

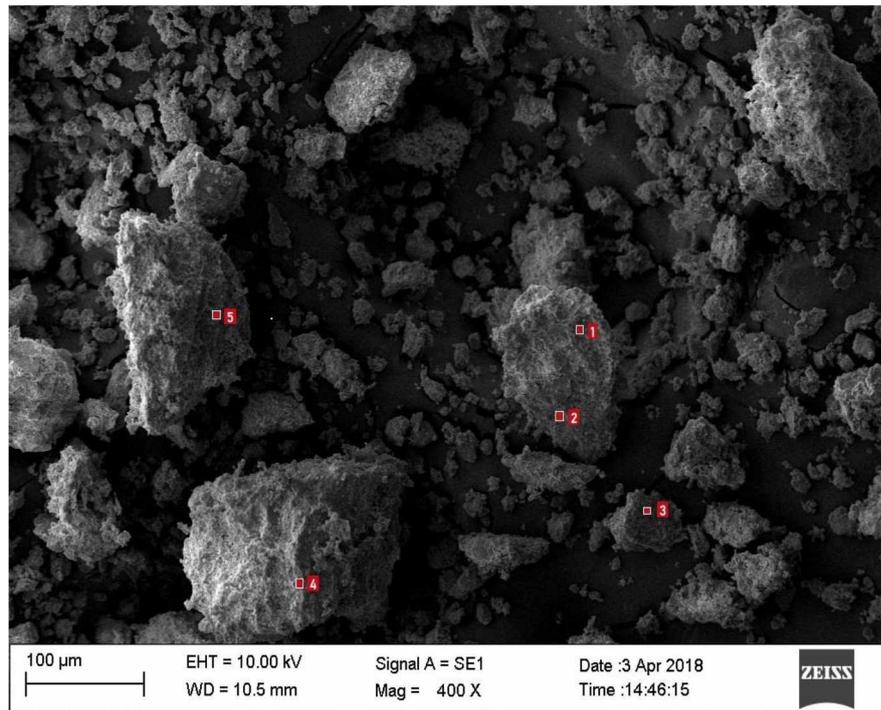
Em seguida, a presença de sanidina (KAlSi_3O_8) está evidenciada pelos picos de difração identificados por α , especificados anteriormente na Figura 4.2, quando estudada a compatibilidade das linhas de difração do verdete *in natura*. É provável que essa espécie seja remanescente da estrutura inicial do verdete *in natura* e que o tratamento térmico utilizado com ácido sulfúrico não tenha sido suficiente para romper sua rede cristalina – como o fez com as micas, que não foram detectadas nessa análise. Além disso, é importante ressaltar que, mesmo que representada apenas a sanidina, tanto ela quanto seus isômeros ortoclase, microclina e anortoclase podem estar coexistindo nesse material retido.

Por último, há evidências de que haja uma pequena quantidade remanescente de KFeSO_4 na fase retida. Ainda que de baixa intensidade, são observados picos compatíveis a essa substância nos ângulos 2θ aproximadamente igual a $11,5^\circ$, $23,5^\circ$ e $37,5^\circ$, referentes à difração dos raios X nos planos (0 0 1), (1 -1 -1) e (3 1 0), respectivamente. Devido à solubilidade desse composto em água, é provável que sua presença residual tenha ocorrido em função de baixo volume de água utilizado para lixiviação durante a filtração.

A composição elementar da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação foi determinada aplicando-se análise EDS em cinco pontos escolhidos da micrografia eletrônica de varredura deste material. Os pontos analisados e os teores obtidos estão apresentados, respectivamente, na Figura 4.14 e na Tabela 4.10, em sequência.

Os resultados apresentados na Tabela 4.10 corroboram com os encontrados por meio da análise de compatibilidade das linhas de difração (Figura 4.13, p.52), pois os elementos detectados nos cinco pontos escolhidos (Oxigênio, Silício, Potássio, Alumínio, Ferro e Enxofre) são os necessários para formação dos componentes SiO_2 , KAlSi_3O_8 e KFeSO_4 . A presença de enxofre em apenas um dos pontos e os baixos teores de ferro reforçam a hipótese exposta anteriormente sobre a existência de pouca quantidade de KFeSO_4 nesse sólido.

Figura 4.14: Micrografia eletrônica da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.



Fonte: o autor.

Tabela 4.10: EDS de cinco pontos da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e ácido sulfúrico.

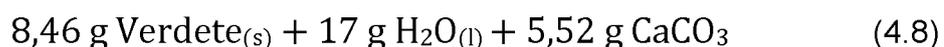
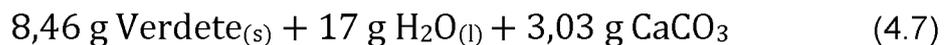
PONTOS	ELEMENTOS (%)						
	O	Si	K	Al	Fe	S	Au*
1	44,84	23,38	4,11	1,71	2,14	3,88	18,57
2	40,69	23,39	3,47	2,90	0,58	-	28,97
3	33,61	26,84	4,75	2,15	1,47	-	26,12
4	29,80	26,02	4,97	2,31	1,65	-	35,01
5	36,76	22,20	6,92	2,94	3,69	-	23,75

*utilizado para metalização da amostra.

Fonte: o autor.

4.4.5 Verdete com carbonato de cálcio calcinado

A reação hidrotermal entre verdete e carbonato de cálcio calcinado ocorreu nas quantidades indicadas nas equações 4.7 e 4.8:



Foram realizadas seis amostragens: uma, duas, três e meia, cinco, dez e vinte e quatro horas após o início da reação. Os teores de solubilidade de potássio obtidos por fotometria de chama nestas amostras podem ser visualizados na Tabela 4.11. Em seguida, na Figura 4.15, um compilado das conversões obtidas com todos os tratamentos, para fins comparativos:

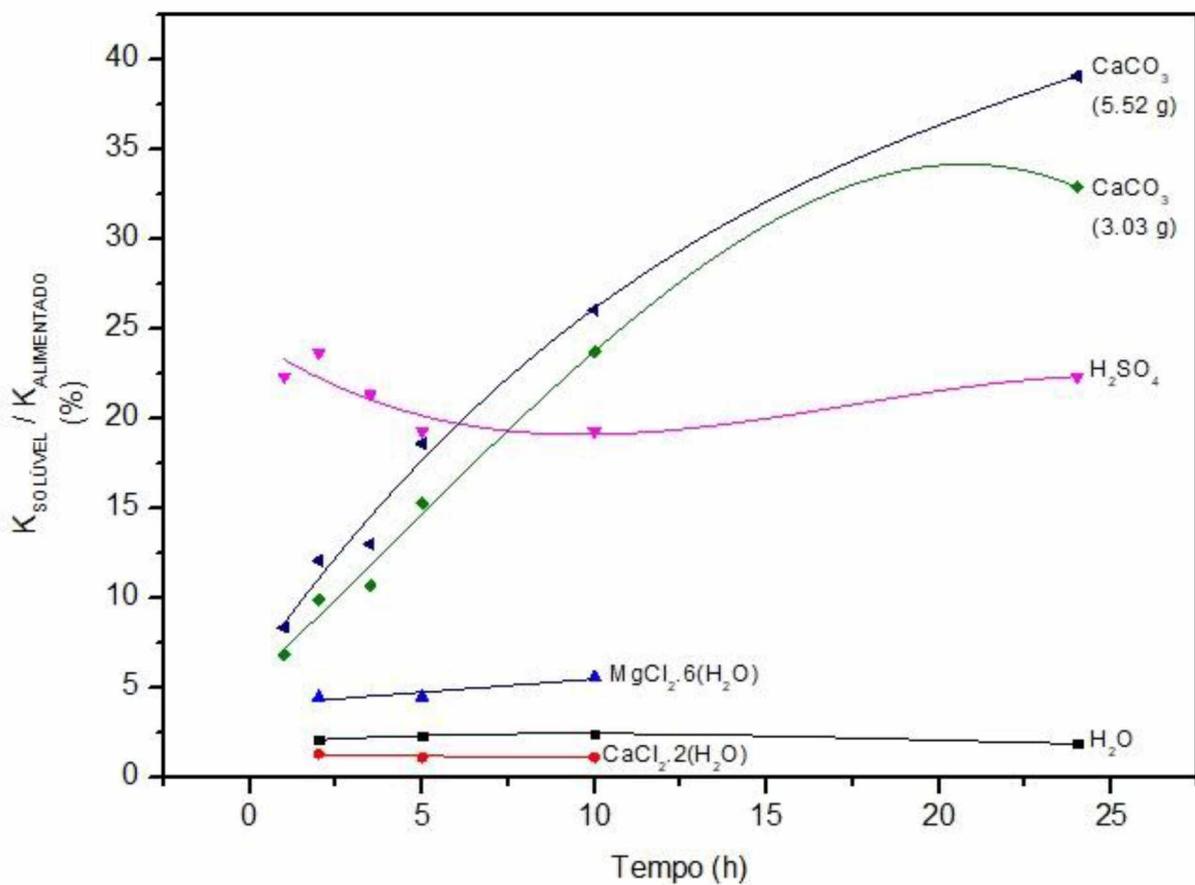
Tabela 4.11: Teores de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2% (m/m) após tratamento térmico com carbonato de cálcio calcinado.

TRATAMENTO	TEMPO (h)	K _{SOLÚVEL} (mg)	K _{SOLÚVEL} / /massa total (%)	K _{SOLÚVEL} / K _{ALIMENTADO} (%)
	1	0,054	0,47	6,89
CaCO ₃	2	0,078	0,68	9,95
calcinado	3,5	0,084	0,73	10,71
(3,03 g)	5	0,121	1,05	15,30
	10	0,187	1,63	23,72
	24	0,259	2,26	32,90

TRATAMENTO	TEMPO (h)	$K_{\text{SOLÚVEL}}$ (mg)	$K_{\text{SOLÚVEL}} / \text{massa total}$ (%)	$K_{\text{SOLÚVEL}} / K_{\text{ALIMENTADO}}$ (%)
CaCO ₃ calcinado (5,52 g)	1	0,066	0,47	8,38
	2	0,095	0,68	12,10
	3,5	0,103	0,73	13,03
	5	0,147	1,05	18,62
	10	0,205	1,47	26,07
	24	0,308	2,20	39,10

Fonte: o autor.

Figura 4.15: Percentuais de K extraído/ $K_{\text{ALIMENTADO}}$ após os tratamentos térmicos aplicados nesse trabalho.



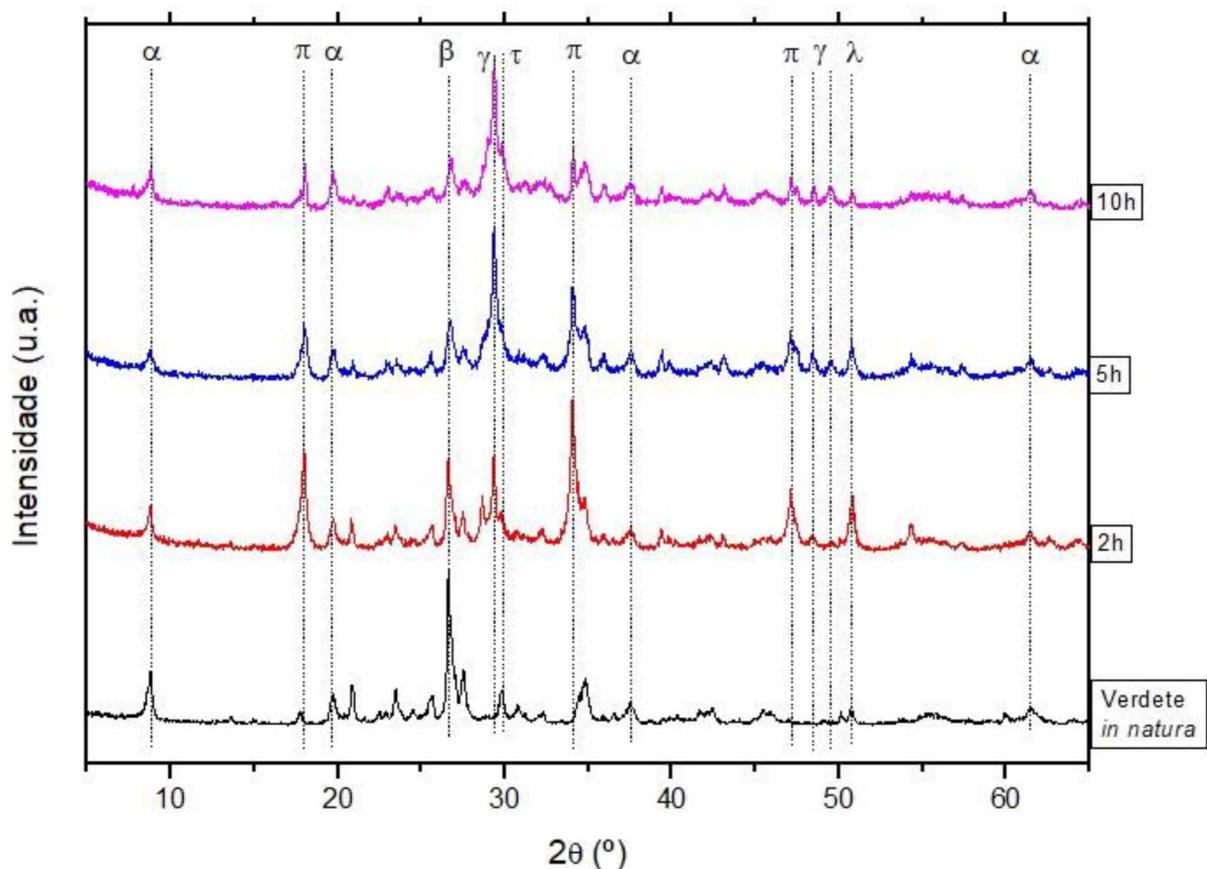
Fonte: o autor.

Dados apresentados na Tabela 4.11 indicam que o tratamento hidrotermal realizado com carbonato de cálcio calcinado resulta em extração elevada do potássio presente no verdete em comparação com os outros tratamentos. Apesar de apresentarem avanço similar na reação, a diferença entre as quantidades de CaCO_3 adicionadas influenciaram nas conversões obtidas, de forma que a reação realizada com 3,03 g deste reagente resultou em conversões menores em todas as amostragens.

Ao contrário da reação realizada com ácido sulfúrico, que atingiu um patamar de conversão máxima já na primeira hora, as reações realizadas com carbonato de cálcio calcinado apresentaram aumento do percentual mássico de K solúvel até 24 horas e, ao final da reação, os teores obtidos foram significativamente superiores.

Com o intuito de avaliar o avanço da reação ocorrida entre verdete *in natura* e 5,52 g de carbonato de cálcio calcinado, as linhas de difração das amostras obtidas em duas, cinco, dez e vinte e quatro horas estão expostas na Figura 4.16:

Figura 4.16: DRX dos produtos da reação entre verdete *in natura* e carbonato de cálcio calcinado.



Fonte: o autor.

Identificados por α na Figura 4.16, estão picos de difração manifestos na linha de difração do verdete *in natura* que ocorrem em função da presença de muscovita (vide Figura 4.2, p. 33). Pode-se notar que esses picos não sofreram abaulamento e permaneceram com intensidade praticamente idêntica com o passar do tempo de reação, o que leva a crer que a muscovita não foi consumida de forma significativa durante esse tratamento térmico. Comportamento semelhante ocorre com a linha identificada por β , referente ao quartzo.

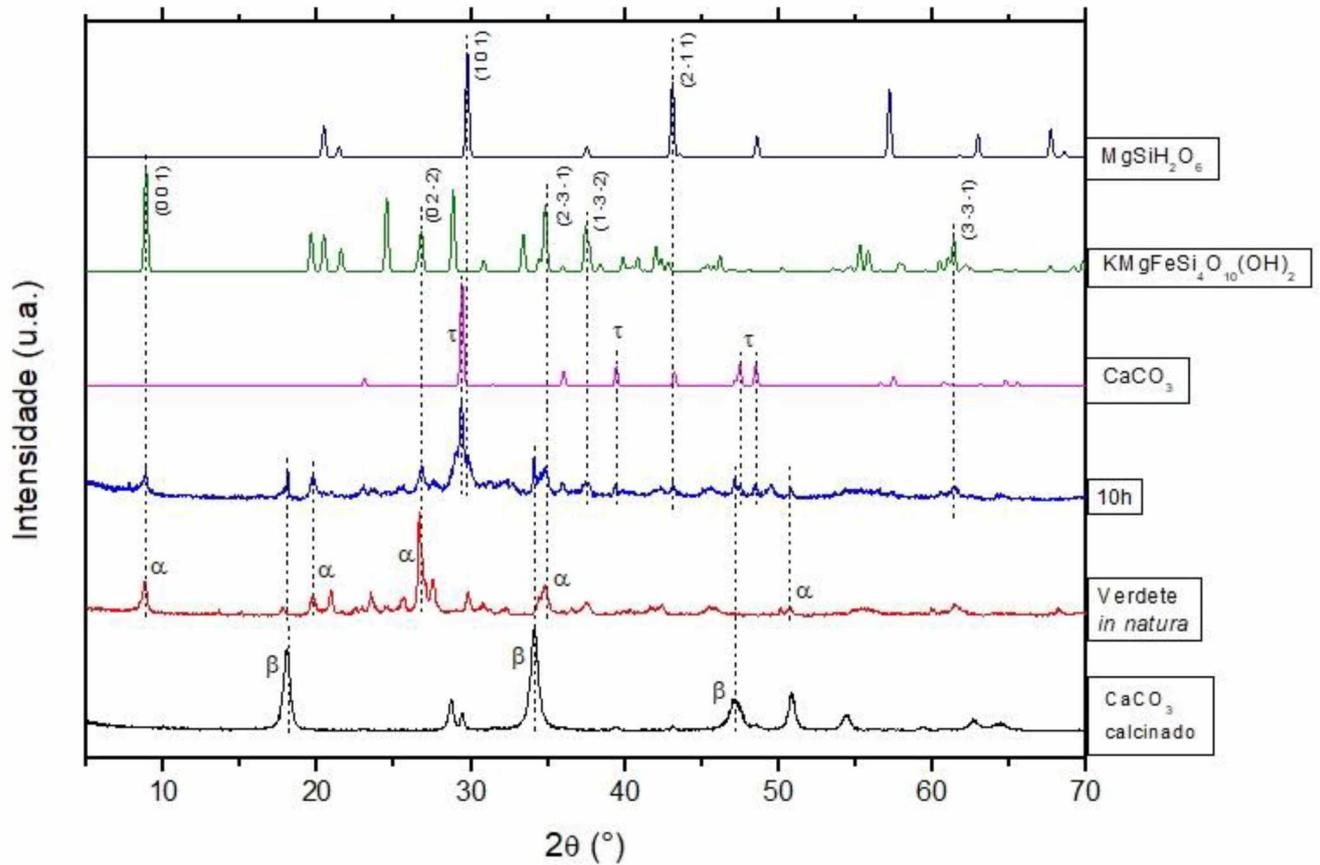
Os três picos de difração identificados por *gamma* (γ) são referentes à presença de CaCO_3 (vide Figura 4.1, p. 30). Entre cinco e dez horas de reação, quando a conversão passou de 18,62% para 26,07% (como indicado na Tabela 4.10), não houve redução de intensidade destes picos, sugerindo que o carbonato de cálcio também não é consumido durante a reação.

Os picos identificados por *lambda* (λ), referente ao feldspato potássico (vide Figura 4.1, p. 30), e *pi* (π), referentes ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vide Figura 4.1, p. 30), são os que apresentaram maior abaulamento com o avanço da reação. Além disso, houve o gradual aumento de intensidade do pico identificado por *tau* (τ), referente à presença de silicato de magnésio (MgSiH_2O_6) (que será justificada posteriormente, na Figura 4.17, p. 61). Essas evidências sugerem que a reação que efetivamente ocorreu nas autoclaves foi entre o hidróxido de cálcio e os feldspatos potássicos e a glauconita, já que apenas esta última, dentre os componentes do verdete *in natura*, possui magnésio em sua composição.

A fim de identificar as substâncias formadas, o produto obtido após dez horas de reação³ entre verdete e carbonato de cálcio calcinado foi submetido à análise de compatibilidade das linhas de difração, apresentadas na Figura 4.17:

³ Essa amostra foi selecionada para que fosse seguido o mesmo procedimento usado na Seção 4.5.4, quando analisados os produtos gerados da reação entre verdete e ácido sulfúrico.

Figura 4.17: DRX do produto de 10 horas da reação entre verdete e ácido sulfúrico e de seus componentes.



Fonte: o autor.

Identificados por α na Figura 4.17, estão picos de difração relacionados à estrutura do verdete *in natura* residual; por β , designam-se picos provenientes da difração em planos do outro reagente utilizado: o carbonato de cálcio calcinado, cuja linha de difração foi obtida experimentalmente. Sendo τ os picos referentes ao CaCO_3 (ICSD 190275), logo os picos em β são referentes a planos do Ca(OH)_2 , o outro componente do reagente utilizado (como visto anteriormente na Figura 4.1, p. 30).

Além dos reagentes iniciais, a análise das linhas de difração sugere que foram formados duas novas substância durante a reação: silicato de magnésio (MgSiH_2O_6) e celadonita ($\text{KMgFeSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). O MgSiH_2O_6 (ICSD 83606) pôde ser identificado graças aos picos de intensidade em 2θ aproximadamente igual a $29,5^\circ$ e $43,0^\circ$ na linha de difração do produto obtido, referentes, respectivamente, aos planos

(1 0 1) e (2 -1 1) da estrutura do silicato. Já a celadonita (ICSD 155204), mineral do grupo das micas, apresenta diversos picos compatíveis com o produto reacional, mas que podem estar “mascarados” por também serem compatíveis aos picos α da linha de difração do verdete. Ou seja: nenhum pico da linha de difração do produto é explicado exclusivamente em picos da linha de difração da celadonita, mas a presença desse mineral não pode ser descartada devido às semelhanças entre as duas linhas. Outra observação é que na composição de ambas as novas substâncias detectadas existem átomos de magnésio, com origem provável na estrutura da glauconita do verdete.

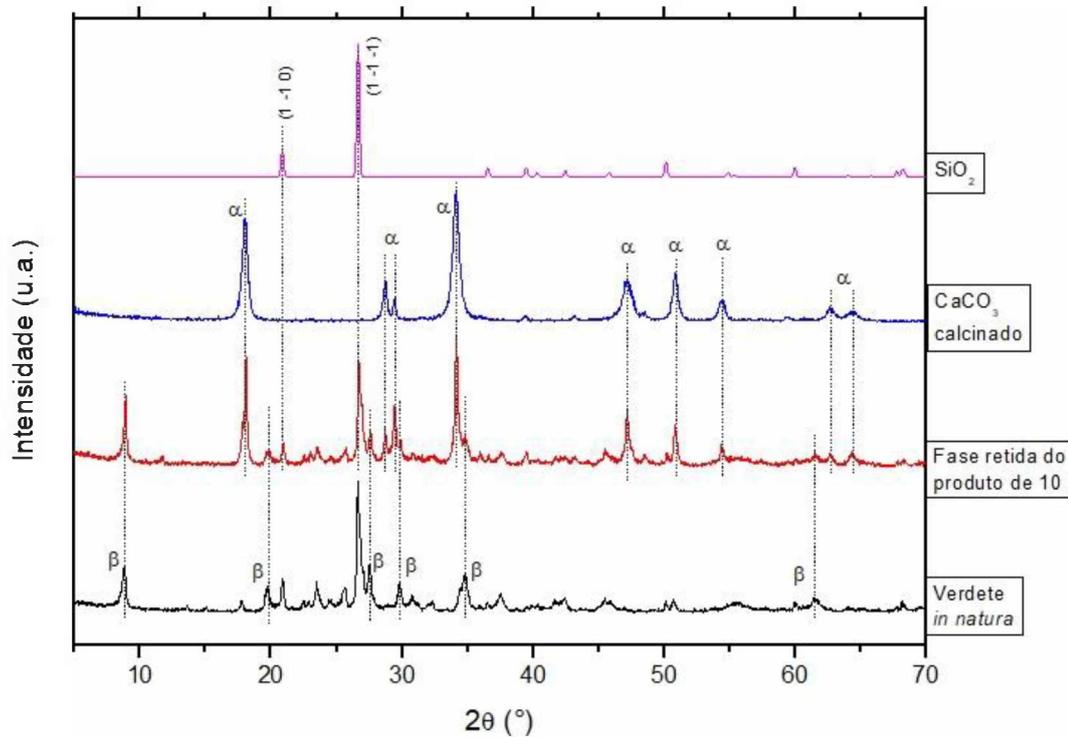
4.5.5.1 Filtração de produto

O produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado passou pelo mesmo procedimento de filtração realizado na Seção 4.5.4.1 (p. 49), com objetivo de se identificar os componentes solúveis e insolúveis em água nas fases filtrada e retida, respectivamente. Os componentes da fase retida, identificados por análise das linhas de difração, estão expostos na Figura 4.18.

As linhas de difração apresentadas na Figura 4.18 indicam que a fase retida é composta principalmente pelos dois reagentes sólidos utilizados: o carbonato de cálcio calcinado, cujas compatibilidades do DRX estão identificadas por α , e o verdete, identificado por β . Além disso, a presença de dióxido de silício ocorre sob a mesma estrutura cristalina em que é encontrada inicialmente (SiO_2 ; ICSD 174), sugerindo que seja um resíduo do mineral não solubilizado, assim como ocorreu na reação com ácido sulfúrico. Essa dedução foi feita considerando-se os picos da linha de difração do produto em 2θ aproximadamente igual a $20,9^\circ$ e em $26,8^\circ$, referentes aos planos (1 -1 0) e (1 -1 -1), respectivamente.

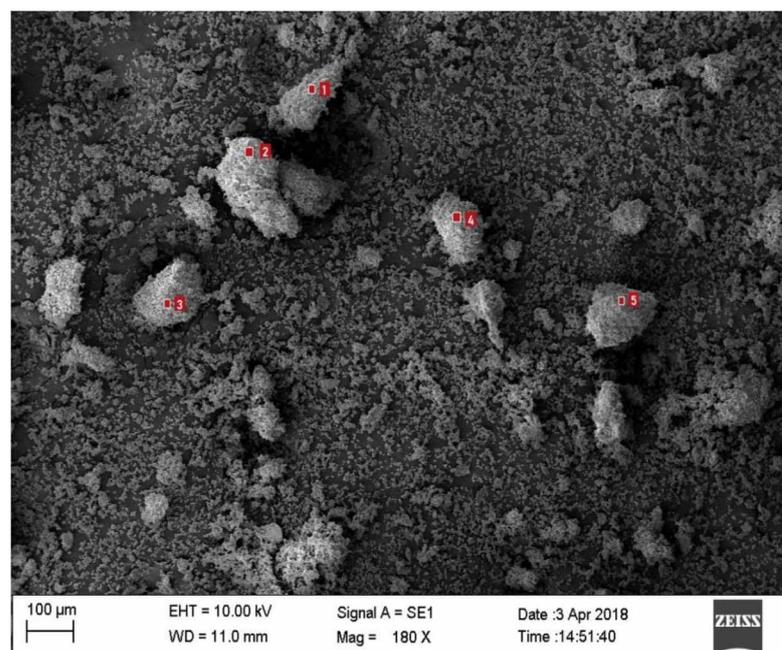
A composição elementar da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação foi determinada aplicando-se análise EDS em cinco pontos escolhidos da micrografia eletrônica de varredura deste material. Os pontos analisados e os teores obtidos estão apresentados, respectivamente, na Figura 4.19 e na Tabela 4.12, em sequência:

Figura 4.18: DRX da fase retida do produto de 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado, e de seus componentes.



Fonte: o autor.

Figura 4.19: Micrografia eletrônica da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.



Fonte: o autor.

Tabela 4.12: EDS de cinco pontos da fase retida do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.

PONTOS	ELEMENTOS (%)								
	O	Ca	Si	C	K	Al	Fe	Mg	Au*
1	32,73	21,59	9,10	6,29	3,37	2,26	2,03	0,64	21,99
2	43,04	24,11	3,83	6,35	0,93	1,35	0,73	0,31	19,35
3	34,18	24,47	5,62	6,07	1,12	1,12	0,73	0,30	26,39
4	37,59	12,06	9,79	6,70	3,21	3,42	1,71	0,84	24,67
5	32,41	29,53	5,66	5,18	2,07	1,39	1,38	0,41	21,96

*utilizado para metalização da amostra.

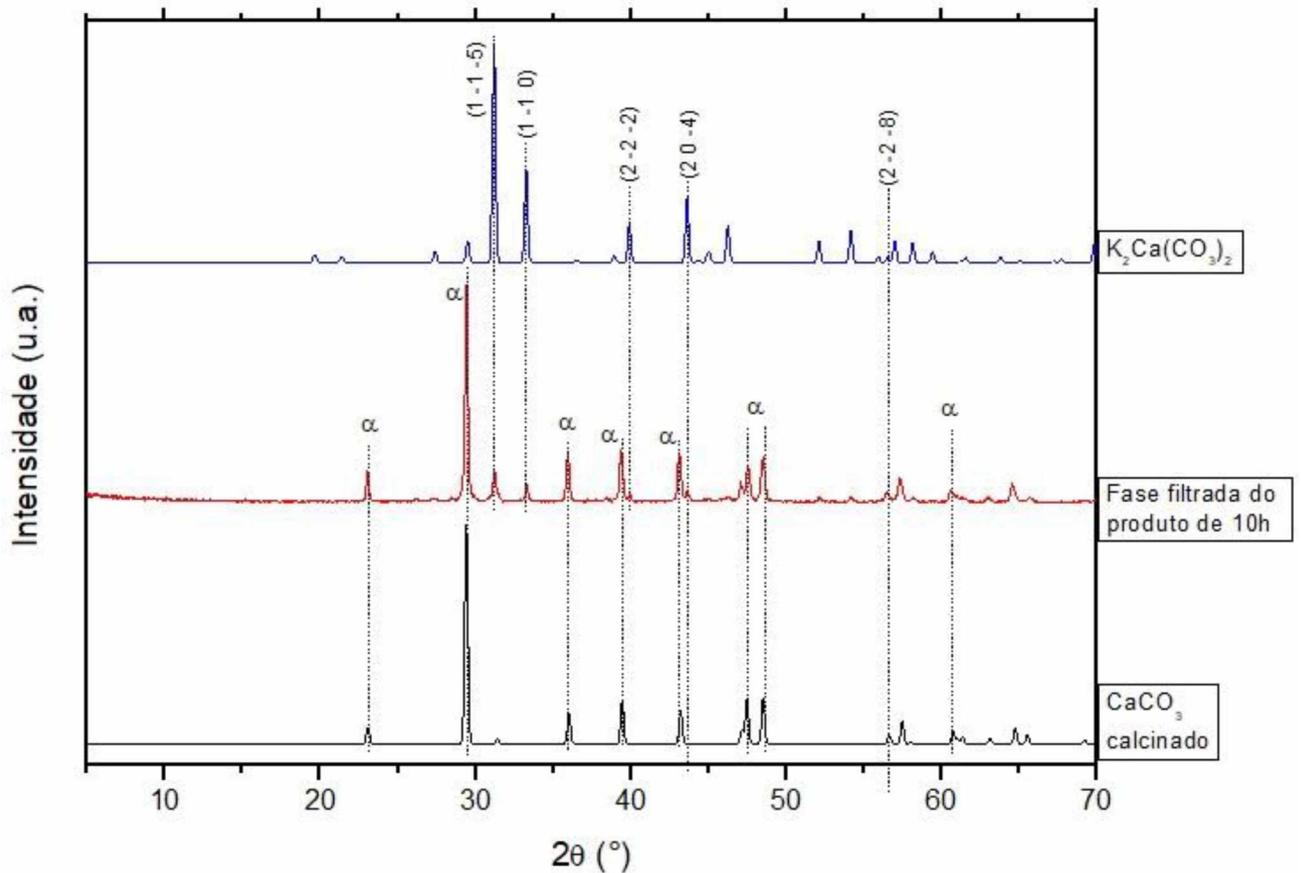
Fonte: o autor.

Os resultados apresentados na Tabela 4.12 corroboram com os encontrados por meio da análise de compatibilidade das linhas de difração (Figura 4.18, p. 61), pois os elementos detectados nos cinco pontos escolhidos (Oxigênio, Cálcio, Silício, Carbono, Potássio, Alumínio, Ferro e Magnésio) são os necessários para formação dos componentes CaCO_3 (carbonato de cálcio utilizado como reagente), $\text{KMgFeSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (celadonita), $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}$ (muscovita, responsável pelos picos de difração relacionados ao verdete) e SiO_2 (quartzo).

O mesmo procedimento foi aplicado à fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado. A linha de difração do produto e as de seus componentes estão apresentadas na Figura 4.20.

A análise dos difratogramas da Figura 4.20 permite inferir na presença de carbonato de cálcio (CaCO_3 ; ICSD 190275), provavelmente formado após a secagem prévia realizada do material para análise, além de carbonato de cálcio e potássio ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; ICSD 29442). Popularmente conhecido como buetschiliite, essa substância pôde ser reconhecida através da compatibilidade dos picos nas linhas em 2θ aproximadamente igual a $31,0^\circ$, $33,5^\circ$, $39,8^\circ$, $44,0^\circ$ e $56,5^\circ$, em função da difração dos raios X nos planos (1 -1 -5), (1 -1 0), (2 -2 -2), (2 0 -4) e (2 -2 -8), respectivamente.

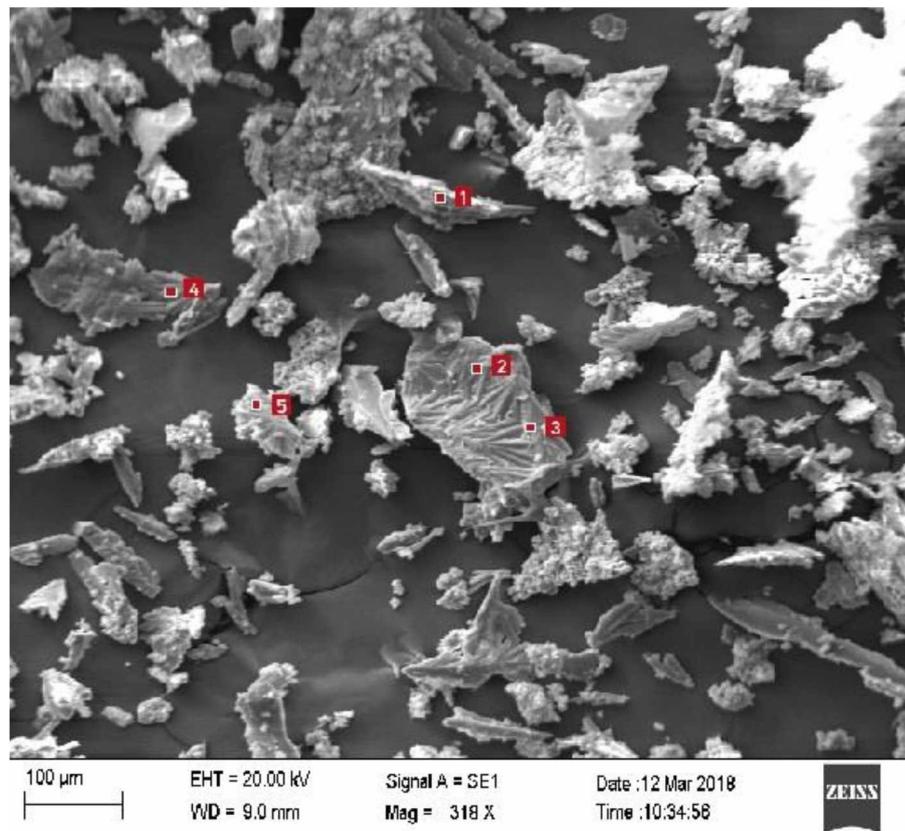
Figura 4.20: DRX da fase filtrada do produto de 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado, e de seus componentes.



Fonte: o autor.

A composição elemental da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação também foi determinada aplicando-se análise EDS em cinco pontos escolhidos da micrografia eletrônica de varredura deste material. Os pontos analisados e os teores obtidos estão apresentados, respectivamente, na Figura 4.21 e na Tabela 4.13, em sequência:

Figura 4.21: Micrografia eletrônica da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.



Fonte: o autor.

Tabela 4.13: EDS de cinco pontos da fase filtrada do produto obtido após 10 horas de reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.

PONTOS	ELEMENTOS (%)				
	O	Ca	C	K	Au*
1	35,16	29,64	10,74	3,33	20,55
2	34,42	22,67	12,94	2,48	25,69
3	22,1	16,20	8,79	21,30	24,34
4	30,18	24,86	8,79	1,08	22,76
5	18,86	29,79	6,11	1,76	29,06

*utilizado para metalização da amostra.

Fonte: o autor.

A micrografia eletrônica obtida da fase filtrada foi mais reveladora e proveitosa para dedução de resultados, de forma que reforçou a hipótese da presença de buetschiliite ($K_2Ca(CO_3)_2$) na composição do material: na Figura 4.21 é

possível visualizar alguns “cristais microscópicos em forma de barril alongados”, como essa substância é caracterizada na literatura (MILTON, 1947).

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 também corroboram com os encontrados por meio da análise de compatibilidade das linhas de difração (Figura 4.20), pois os elementos detectados nos cinco pontos escolhidos (Oxigênio, Cálcio, Carbono e Potássio) são os necessários para formação dos componentes CaCO_3 calcinado e $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

Com o objetivo de determinar os teores de potássio solúvel, tanto a fase filtrada quanto a retida foram submetidas à fotometria de chama. Os resultados, em percentuais mássicos, estão expostos na Tabela 4.14:

Tabela 4.14: Percentuais de K solúvel em solução aquosa de ácido cítrico 2% (m/m) após filtração.

TRATAMENTO	TEMPO (h)	FASE	K_{TOTAL} (%)	$\text{K}_{\text{SOLÚVEL}} /$ massa total (%)	$\text{K}_{\text{SOLÚVEL}} /$ K_{TOTAL} (%)
CaCO_3	10 h	Retida	4,89	0,70	14,36
calcinado (5,52 g)		Filtrada	13,77	11,53	83,74

Fonte: o autor.

Considerando-se os dados apresentados na Tabela 4.14, o potássio solúvel em solução de ácido cítrico a 2% (m/m), extraído durante a reação hidrotermal com carbonato de cálcio calcinado, foi concentrado na fase filtrada, mais especificamente no componente $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ já que esta apresenta teor mássico de 11,53% de K solúvel com relação à massa total e, a fase retida, apenas 0,70%. A fase filtrada, com 83,74% de seu potássio estando presente sob forma solúvel, demonstra que o procedimento de filtração foi eficiente para obtenção de um material rico em K^+ .

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesse capítulo são expostas as conclusões sobre a caracterização do verdete de Cedro do Abaeté/MG e da solubilização do potássio presente em sua composição. Além disso, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

5.1 Conclusões

- Verdetes coletados na região de Cedro do Abaeté, município de Minas Gerais, são misturas de quartzo, micas e feldspatos potássicos, e podem ser utilizados como fontes alternativas de potássio fertilizante.
- Os tratamentos hidrotermais de verdetes com ácido sulfúrico e com carbonato de cálcio calcinado são eficazes no aumento dos teores de potássio solúvel do material; já os tratamentos com cloreto de cálcio dihidratado e com cloreto de magnésio hexahidratado não proporcionaram extração significativa de potássio.
- O equilíbrio na reação entre verdete *in natura* e ácido sulfúrico é atingido em menos de uma hora.
- A reação entre verdete *in natura* e carbonato de cálcio calcinado continua a avançar no sentido positivo mesmo após 24 horas do início, em maior intensidade na reação com proporção mássica 1 : 0,65.
- A reação entre glauconita e hidróxido de cálcio é responsável pelo aumento dos teores de potássio solúvel quando aplicado o tratamento térmico envolvendo verdete *in natura* e carbonato de cálcio calcinado.

- A lixiviação do produto obtido da reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado com água é eficaz na obtenção de uma fase mais concentrada em potássio solúvel.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros, é sugerido o estudo aprofundado da cinética das reações realizadas no presente trabalho, principalmente as que utilizaram ácido sulfúrico e carbonato de cálcio calcinado como reagentes com o verdete *in natura*. Recomenda-se fazer amostragens em tempos menores que uma hora na reação entre verdete e ácido sulfúrico, e que sejam coletadas amostras em tempos maiores que 24 horas na reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado.

Para a determinação das taxas de reação, sugere-se o modelo teórico abordado em (LEVENSPIEL, 1975), em que uma de três etapas pode ser a controladora de uma reação sólido-líquido: i) a difusão do líquido reagente pelo filme que circunda a partícula, ii) a penetração do líquido reagente pelo material sólido até a superfície não reagida ou iii) a reação, propriamente, do líquido com o sólido em sua superfície. A natureza dessa etapa controladora e os parâmetros cinéticos podem ser determinados plotando-se a curva $(1-X_B)$ versus (t/τ) , em que B é será a partícula de verdete, X_B é a fração do reagente B convertida em produto nos tempos t , e τ é o tempo necessário para a conversão completa do reagente B. Esse modelo poderá ser utilizado para determinação de parâmetros cinéticos das reações com verdete, assim como aplicado por Varadachari (1997) no estudo da cinética da reação entre biotita e ácido clorídrico (HCl).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Organização das Nações Unidas - ONU. Disponível em <https://esa.un.org/unpd/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/>. Acesso em 10 de julho de 2018.

SCOLARI, D. D. G. Produção agrícola mundial: o potencial do Brasil, 2006. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/417182/producao-agricola-mundial-o-potencial-do-brasil>. Acesso em 10 de julho de 2018.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 2017. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/30972114/nasa-confirma-dados-da-embrapa-sobre-area-plantada-no-brasil>. Acesso em 29 de Agosto de 2018.

Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil – CNA, 2018. Disponível em <http://www.cnabrazil.org.br/boletins/agronegocio-fecha-2017-com-alta-producao-e-precos-em-baixa-refletindo-em-menor-renda-no>. Acesso em 29 de Agosto de 2018.

International Plant Nutrition Institute – IPNI. Disponível em <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#aparente>. Acesso 11 de julho de 2018.

NASCIMENTO, R. L., MIRANDA, L. A. Exploração de potássio no Brasil. Estudo, Consultoria Legislativa do Brasil, Brasília, 2015.

NASCIMENTO, M., MONTE, M. B. M., LOUREIRO, F. E. L. Rochas e Minerais Industriais – Capítulo 8: Agrominerais – Potássio. CETEM, 2ª edição. 2008. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/08-agrominerais-potassio.pdf>.

BOWER, W. R., PEARCE, C. I., SMITH, A. D., PIMBLOTT, S. M., MOSSELMANS, J. F. W., HAIGH, S. J., MCKINLEY, J. P., PATTRICK, R. A. D. Radiation damage in biotite mica by accelerated α -particles: A synchrotron microfocus X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy study. American Mineralogist, v. 101, p. 928-942, 2016. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5280CCBYNCND>

MOREIRA, D. S., UHLEIN, A., FERNANDES, M. L. S., MIZUSAKI, A. M., GALÉRY, R., DELBEM, I. D. Estratigrafia, petrografia e mineralização de potássio em siltitos verdes do grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. *Geociências* (São Paulo), v. 35, n. 2, p. 157-171, 2016.

PIZA, P. A. T., FRANÇA, S. C. A., BERTOLINO, L. C., SILVA, A. D. A. S, SAMPAIO, J. A. Verdete da região de Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. *Geociências* (São Paulo), v. 30, n. 3, p. 345-356, 2011.

OLIVEIRA, L. E. M. de. Temas em Fisiologia Vegetal, 2015. Disponível em <http://www.ledson.ufra.br/nutricao-e-metabolismo-mineral/metabolismo-dos-nutrientes-minerais/>. Acesso em 10 de julho de 2018.

SANTOS, V. S. dos. Mecanismo de abertura e fechamento do estômato. Disponível em <http://brasilecola.uol.com.br/biologia/mecanismo-abertura-fechamento-estomato.htm>. Acesso em 11 de julho de 2018.

PES, L. Z., ARENHARDT, M. H. Fisiologia Vegetal. Rede e-Tec Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

SILVEIRA, R. L. V. de A. Efeito do potássio no crescimento, nas concentrações dos nutrientes e nas características da madeira juvenil de progênies de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden cultivadas em solução nutritiva. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

International Potash Institute. Potássio, o Elemento da Qualidade na Produção Agrícola. Disponível em https://www.ipipotash.org/udocs/419-kquality_booklet_portuegese_web.pdf.

NACHTIGALL, G. R., RAIJ, B. van. Análise do potássio no solo e interpretação. Simpósio sobre potássio na agricultura brasileira, São Pedro, 2004.

KINPARA, D. I. A Importância Estratégica de Potássio para o Brasil. Embrapa Cerrados, Documentos, Planaltina, 2003.

CRESTANA, S., ALVES, E. A Embrapa e o agronegócio. XVII Fórum 2005 – China e Índia como desafio e exemplo e a reação do Brasil...para cima, 2005.

KORNDORFER, G. H., PEREIRA, H. S. Fertilizantes potássicos. Disponível em <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/6%20-%20Fertilizantes%20potassicos%20e%20adubacao.pdf>.

OLIVEIRA, L. A. M. de. Potássio. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2015. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/7-3-potassio>.

BENEDUZZI, E. B. Rochagem: agregação das rochas como alternativa sustentável para a fertilização e adubação dos solos. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, Porto Alegre, 2011.

FAQUIN, V., KINJO, T., MALAVOLTA, E. Efeito do tratamento térmico e da adição de calcário dolomítico na cinética de liberação de potássio do sienito nefelínico de Poços de Caldas. Anais da E.S.A "Luiz de Queiroz", v. XLIII, p. 497-515, 1986. <https://doi.org/10.1590/S0071-12761986000200008>

SILVA, A. A. S., MEDEIROS, M. E., SAMPAIO, J. A., GARRIDO, F. M. S. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. Revista Matéria, v. 17, p. 1061-1073, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762012000300004>

MARTINS, V., GONÇALVES, A. S. F., MARCHI, G., GUILHERME, L. R. G., MARTINS, E. S. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. Pesquisa Agropecuária Tropical, v. 45, p. 66-72, 2015. <https://doi.org/10.1590/1983-40632015v4527917>

SHEKHAR, S., MISHRA, D., AGRAWAL, A., SAHU, K. K. Physical and chemical characterization and recovery of potash fertilizer from glauconitic clay for agricultural application. Applied Clay Science, v. 143, p. 50-56, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.016>

VARADACHARI, C. An investigation on the reaction of phosphoric acid with mica at elevated temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 357-364, 1992. <https://doi.org/10.1021/ie00001a048>

VARADACHARI, C. Potash fertilizer from biotite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 4768-4773, 1997. <https://doi.org/10.1021/ie970220u>

SANTOS, W. O., MATTIELLO, E. M., COSTA, L. M. da, ABRAHÃO, W. A. P., NOVAIS, R. F. de, CANTARUTTI, R. B. Thermal and chemical solubilization of verdete for use as potassium fertilizer. *International Journal of Mineral Processing*, v. 140, p. 72-78, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.05.003>

FREITAS, L. R. de, NASCIMENTO, M., ALMENDRA, E. R. A process for recovery of potassium values contained in verdete slates. World International Property Organization, Patente, WO 2007/137381 A1, 2007.

SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

PARREIRA, P; S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. Universidade Estadual de Londrina, Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 10, 2006.

GOBBO, L. de A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, CEMM, Porto Alegre, 2007.

OKUMURA, F., CAVALHEIRO, E. T. G. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de Química Analítica. *Química Nova*, v. 27, p. 832-836, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500026>

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Brasília, 2014.

LIRA, H. L., NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8.3, p. 110-117, 2013.

RADOSLOVICH, E. W. The Structure of Muscovite, $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$. *Acta Crystallographica*, v. 13, p. 919-932, 1960. <https://doi.org/10.1107/S0365110X60002259>

MACKENZIE, W. S. The orthoclase-microcline inversion. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, v. 30, n. 225, p. 354-366, 1954.

MIGUEL, P. S. B., GOMES, F. T., ROCHA, W. S. D. da, MARTINS, C. E., CARVALHO, C. A. de, OLIVEIRA, A. V. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. *Revista CES*, v. 24, p. 13-29, 2010.

JUCOSKI, G. de O., CAMBRAIA, J., RIBEIRO, C., OLIVEIRA, J. A. de. Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora* L. *Revista Ciência Agronômica*, v. 47, p. 720-728, 2016.

MILTON, C., AXELROD, J. Fused wood-ash stones: Fairchildite (n. sp.) $K_2CO_3.CaCO_3$, Buetschliite (n. sp.) $3K_2CO_3.2CaCO_3.6H_2O$ and calcite, $CaCO_3$, their essential components. *American Mineralogist*, v. 32, p. 607-624, 1947.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. Wiley Eastern, Nova Iorque, 1975.

APÊNDICE

Como as reações realizadas visam à liberação de íons potássio, foram estimadas as seguintes reações globais e, por consequência, as estequiometrias:

1. Reação entre verdete e cloreto de cálcio dihidratado após secagem (teor de 25,17 % de umidade):

	Verdete	Reagente		Produto 1	Produto 2
Reação global	K ₂ O	CaCl ₂	→	2KCl	CaO
Massas molares (u)	94,2	111,1		-	-
Massas usadas (g)	8,46	13,23		-	-
Massas secas (g)	8,46	9,90		-	-
Mols usados	0,09	0,09		-	-

2. Reação entre verdete e cloreto de magnésio hexahidratado após secagem (teor de 63,87 % de umidade):

	Verdete	Reagente		Produto 1	Produto 2
Reação global	K ₂ O	MgCl ₂	→	2KCl	MgO
Massas molares (u)	94,2	94,3		-	-
Massas usadas (g)	4,7	13,02		-	-
Massas secas (g)	4,7	4,7		-	-
Mols usados	0,05	0,05		-	-

3. Reação entre verdete e ácido sulfúrico:

	Verdete	Reagente		Produto 1	Produto 2
Reação global	K ₂ O	H ₂ SO ₄	→	K ₂ SO ₄	H ₂ O
Massas molares (u)	94,2	98,1		-	-
Massas usadas (g)	8,46	6,8		-	-
Mols usados	0,09	0,07		-	-

4. Primeira reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado:



	Verdete	Reagente		Produto 1	Produto 2
Reação global	K ₂ O	Ca(OH) ₂	→	2 KOH	CaO
Massas molares (u)	94,2	74,1		-	-
Massa obtida com calcinação* (g)	8,46	1,63		-	-
Mols usados	0,09	0,02		-	-

* A conversão de CaCO₃ em CaO obtida na calcinação foi de 61,57%. A massa de CaO, pesada logo após a calcinação, absorveu umidade do ar espontaneamente até que fosse aplicada na reação com verdete, o que significa que o reagente utilizado continha teores mássicos de 53,77% de Ca(OH)₂ e 46,23% de CaCO₃.

5. Segunda reação entre verdete e carbonato de cálcio calcinado:



	Verdete	Reagente		Produto 1	Produto 2
Reação global	K ₂ O	Ca(OH) ₂	→	2 KOH	CaO
Massas molares (u)	94,2	74,1		-	-
Massa obtida com calcinação (g)	8,46	2,97		-	-
Mols usados	0,09	0,04		-	-

ANEXO

Tabela de limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5 % de probabilidade:

GL V2	V1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180

Fonte: <http://www.est.ufmg.br/~edna/Tabela-F.pdf>