

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

**RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO DA ROCHA VERDETE VIA REAÇÃO COM
HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EM CONDIÇÕES HIDROTERMAIS**

Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto

Uberlândia - MG

2019

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

**RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO DA ROCHA VERDETE VIA REAÇÃO COM
HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EM CONDIÇÕES HIDROTERMAIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

Discente: Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto

Uberlândia, 2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

P379 Peixoto, Rodrigo de Almeida Oliveira, 1992-
2019 RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO DA ROCHA VERDETE VIA REAÇÃO
COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EM CONDIÇÕES HIDROTERMAIS
[recurso eletrônico] / Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto. - 2019.

Orientador: Cícero Naves de Ávila Neto.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2185>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Ávila Neto, Cícero Naves de, 1982-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação
em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Engenharia Química | | | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado, 14/2019, PPGEQ | | | | |
| Data: | Novo de julho de dois mil e dezoito | Hora de início: | 10:00 | Hora de encerramento: | 11:35 |
| Matrícula do Discente: | 11722EQU013 | | | | |
| Nome do Discente: | Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto | | | | |
| Título do Trabalho: | Recuperação de potássio da rocha Verdete via reação com hidróxido de cálcio em condições hidrotermais | | | | |
| Área de concentração: | Desenvolvimento de processos químicos | | | | |
| Linha de pesquisa: | Termodinâmica, Cinética Química e Reatores | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Solubilização de minerais em processos de lixiviação ácida e básica, com e sem pressão, de minérios | | | | |

Reuniu-se na sala 1K228, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: André Gustavo Sato - DEQ/UFV; Kátia Dionísio de Oliveira e Cícero Naves de Ávila Neto - PPGEQ/UFU, orientador do candidato. Ressalta-se que o Prof. Dr. André Gustavo Sato participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Viçosa/MG. Os demais membros da banca e o aluno participaram in loco.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Cícero Naves de Ávila Neto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/07/2019, às 11:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **André Gustavo Sato, Usuário Externo**, em 09/07/2019, às 11:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Katia Dionisio de Oliveira, Usuário Externo**, em 09/07/2019, às 11:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1358078** e o código CRC **1C645D71**.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar saúde e força para conseguir alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Sílvio e Cássia, e ao meu irmão Alberto, pelo amor, carinho, incentivo, apoio e sacrifício.

Ao professor Cícero Naves de Ávila Neto, pela orientação, conhecimentos transmitidos, apoio e amizade ao longo da pesquisa.

À professora Kátia Dionísio de Oliveira e ao professor Gilberto de Oliveira Mendes, pelas contribuições fundamentais para o trabalho.

Aos meus amigos, pela amizade e por me proporcionarem momentos de descontração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio e oportunidade concedida. À FAPEMIG (Processo APQ-01009-16) pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

Garantir alimento de qualidade, em quantidades necessárias, é um desafio global. Para isso, a utilização de fertilizantes é essencial, por promover o aumento do rendimento agrícola de solos pouco produtivos. O Brasil dispõe de enorme potencial agrícola, mas devido às condições do solo, necessita do emprego de grandes quantidades de fertilizante. Apesar da grande demanda, a produção interna não é suficiente para atender ao consumo, necessitando de recorrer às importações. Em relação aos fertilizantes potássicos, o país importa atualmente cerca de 90% de sua demanda total. Os depósitos evaporíticos de sais de potássio são as principais fontes de K utilizadas, mas o Brasil dispõe de poucos depósitos, sendo a mina de Taquari Vassouras/SE, a única fonte nacional de produção em larga escala. Assim, surge a necessidade de buscar fontes alternativas de potássio, como o Verdete, uma rocha silicática que possui teores consideráveis do elemento. Este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência da recuperação de potássio no Verdete a partir de reação com hidróxido de cálcio em condições hidrotermais. Os produtos sólidos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A extração de potássio foi realizada na presença de ácido cítrico e água, com posterior análise por fotometria de chama. Os produtos foram filtrados, e as frações filtrada e retida foram caracterizadas visando determinar as estruturas cristalinas que as compõem. Os resultados mostraram que a reação entre o Verdete e hidróxido de cálcio começa a ocorrer efetivamente após 2 h, e que a liberação de K^+ ocorreu principalmente devido à quebra da estrutura dos feldspatos potássicos. A fração sólida dos produtos hidrotermais é composta majoritariamente de hirschita ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$) e tobermorita ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$). Nos produtos filtrados, a fase solúvel é constituída principalmente de carbonato de cálcio, nas formas de calcita e aragonita. Por fim, os resultados mostraram que o ácido cítrico promoveu maior extração do potássio de que a água. Isto implica que, após o procedimento hidrotermal, mesmo que o elemento já tenha sido extraído da rede cristalina do feldspato, íons K^+ ainda interagem com o sólido remanescente de forma desconhecida, e o tratamento com solução ácida possibilita sua extração final para a fase líquida.

Palavras-chave: Potássio; Verdete; Tratamento hidrotermal; Hidróxido de Cálcio; Feldspato potássico.

ABSTRACT

Ensuring quality food, and in sufficient quantities, is a global challenge. The use of fertilizers is of fundamental importance, since it promotes the increase of agricultural yield of poor productive soils. Brazil has enormous agricultural potential, but due to soil conditions, it needs large amounts of fertilizer. Despite the high demand, domestic production is not sufficient to meet consumption and needs to resort to imports. Regarding potassium fertilizers, the country currently imports about 90% of its total demand. Potash evaporitic deposits are the main sources of K, but besides having few deposits, Brazil has only one mine in operation: Taquari Vassouras/SE. Verdete, a silicate rock that has considerable potassium content, is an alternative source for obtaining the element. This work aims to analyze the efficiency of K recovery from Verdete through reaction with calcium hydroxide under hydrothermal conditions. The obtained solid products were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). K extraction was performed in the presence of citric acid and water, with subsequent analysis by flame photometry. The products were filtered, and the filtered and retained fractions were characterized aiming to determine the crystalline structures that compose them. The results showed that the reaction between Verdete and calcium hydroxide begins to occur effectively after 2 h, and that release of K^+ occurred mainly due to breakdown of K-feldspar lattice. The solid fraction of hydrothermal products is composed mainly of hirschildite and tobermorite. In filtered products, the soluble phase consists mainly of calcium carbonate in calcite and aragonite forms. Finally, the results showed that citric acid promoted higher potassium extraction than water. This implies that, after the hydrothermal procedure, even if the element has already been extracted from the crystal lattice of K-feldspar, K^+ ions still interact with the remaining solid in an unknown way, but treatment with acid solution enables its final extraction into the liquid phase.

Keywords: Potassium; Verdete; Hydrothermal treatment; Calcium hydroxide; K-feldspar.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Consumo aparente em t de K_2O e preço da t de K_2O em US\$-FOB. | 21 |
| Figura 2: Relação entre o potássio não disponível, disponível lentamente e prontamente disponível no sistema solo-planta. | 22 |
| Figura 3: Localização da Serra da Saudade em Minas Gerais. | 25 |
| Figura 4: Afloramento de Verdete na região em Cedro do Abaeté. | 25 |
| Figura 5: Difratoograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté e de seus principais componentes. | 26 |
| Figura 6: Localização dos Pontos de coleta do Verdete. | 31 |
| Figura 7: A) Reator de aço e o compartimento de teflon; B) Forno; Parte interna do forno. | 33 |
| Figura 8: Sistema para filtração a vácuo. | 35 |
| Figura 9: Sistema utilizado para agitação na extração. | 36 |
| Figura 10: Fotômetro de emissão em chamas. | 37 |
| Figura 11: Imagens do difratômetro de raio X (Shimadzu XRD-6000). A) Parte externa; B) Parte interna. | 38 |
| Figura 12: Equipamento Zeiss EVO MA10. | 39 |
| Figura 13: Porcentagens de potássio recuperado (R_K) em relação ao tempo de reação nos três tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 2. A) Figura com todos os resultados; B) Ampliação da Figura nos tempos iniciais para melhor visualização. | 41 |
| Figura 14: Porcentagens de potássio recuperado (R_K) em relação ao tempo de reação nos três tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 8,5. | 42 |
| Figura 15: Porcentagens de potássio recuperado (R_K) em relação ao tempo de reação nos três tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 14,5. A) Figura com todos os resultados; B) Ampliação da Figura nos tempos iniciais para melhor visualização. | 43 |
| Figura 16: Porcentagens de R_K em relação ao tempo de reação com: A) 2,02 g $Ca(OH)_2$ e ($R_{A/C} = 8,4$); B) 3,04g de $Ca(OH)_2$ e ($R_{A/C} = 5,6$); C) 4,05g de $Ca(OH)_2$ e ($R_{A/C} = 4,2$). | 44 |
| Figura 17: Difratoograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté e difratogramas padrão do feldspato potássico (F), moscovita (M), glauconita (G) e quartzo (Q). | 46 |
| Figura 18: Difratoogramas de raios X do Verdete, do produto de 1 h da reação com 8,5 g de Verdete e 3,04 g de $Ca(OH)_2$ e do $Ca(OH)_2$ | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 19: Difratoformas de raios X dos produtos hidrotermais de 1, 2, 3, 5, 24 h de reação do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$. | 48 |
| Figura 20: Difratoformas de raios X nos produtos de 1 e 24 h de reação do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$. | 49 |
| Figura 21: Difratoformas de raios X ampliados para melhor visualização dos componentes consumidos na reação. | 50 |
| Figura 22: Difratoformas de raio X do produto hidrotermal formado após 24 h de reação e do componente formado. | 51 |
| Figura 23: Difratoformas de raios X do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$: A) Produtos retidos no filtro; B) produto hidrotermal que não passou por filtração. | 52 |
| Figura 24: Micrografia eletrônica do produto insolúvel do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$ obtido em: A e B 1 h de reação; C e D 3 h de reação; E e F 24 h de reação. | 53 |
| Figura 25: Difratoformas de raio X do produto hidrotermal solúvel após 1 e 3 h de reação do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$ e dos componentes formados. | 55 |
| Figura 26: Micrografia eletrônica do produto solúvel do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$: A e B produto obtido em 1 h de reação; C e D produto obtido em 3 h de reação. | 56 |
| Figura 27: Porcentagens de K recuperado (R_K) na extração com água e ácido cítrico no produto do Tratamento ($R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$). | 57 |
| Figura 28: Porcentagens de K recuperado (R_K) na extração com água e ácido cítrico no produto do Tratamento ($R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 4,2$). | 58 |
| Figura 29: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 8,4$. | 77 |
| Figura 30: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$. | 78 |
| Figura 31: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 4,2$. | 78 |
| Figura 32: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 8,4$. | 79 |
| Figura 33: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 5,6$. | 79 |
| Figura 34: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 4,2$. | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%)..... | 19 |
| Tabela 2: Coordenadas dos pontos de coleta do Verdete | 30 |
| Tabela 3: Teores mássicos de óxidos equivalentes no Verdete <i>in natura</i> do ponto 3, passante na peneira de 100 mesh. | 32 |
| Tabela 4: Massas de (V) Verdete, (C) Ca(OH) ₂ e (A) água destilada utilizadas em cada bateria de reações. As reações foram realizadas em diversos tempos, variando de 5 min a 24 h. A temperatura foi fixada em 453 K..... | 33 |
| Tabela 5: Condições de análise no DRX..... | 38 |
| Tabela 6: Teores de K ₂ O do Verdete calcinado em diferentes temperaturas sob extração em água e ácido cítrico..... | 59 |
| Tabela 7: Massa de Verdete, Ca(OH) ₂ e H ₂ O nos reatores..... | 70 |
| Tabela 8: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 8,4$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 70 |
| Tabela 9: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 5,6$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 71 |
| Tabela 10: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 4,2$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 71 |
| Tabela 11: Massa de Verdete, Ca(OH) ₂ e H ₂ O nos reatores..... | 72 |
| Tabela 12: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 8,4$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 72 |
| Tabela 13: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 5,6$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 73 |
| Tabela 14: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 4,2$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 73 |
| Tabela 15: Massa de Verdete, Ca(OH) ₂ e H ₂ O nos reatores..... | 74 |
| Tabela 16: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 8,4$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 74 |
| Tabela 17: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 5,6$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 75 |
| Tabela 18: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 4,2$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m)..... | 75 |

| | |
|---|----|
| Tabela 19: Teores médios de K solúvel, K alimentado em extração de 1000 mg de Verdete <i>in natura</i> com solução de ácido cítrico 2% (m/m). | 76 |
|---|----|

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| ANDA | Associação Nacional para Difusão de Adubos |
| CTC | Capacidade de troca de cátions |
| DNPM | Departamento Nacional de Produção Mineral |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia |
| FRX | Fluorescência de Raios X |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| IPNI | <i>International Plant Nutrition Institute</i> |
| LAMEV | Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MAPA | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| PNA | <i>Potassium Nitrate Association</i> |
| $R_{A/C}$ | Razão entre as massas de água destilada e Ca(OH)_2 |
| $R_{A/V}$ | Razão entre as massas de água destilada e Verdete |
| UTM | Universal Transversa de Mercator |
| WGS84 | <i>World Geodetic System</i> |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 17 |
| 2.1 | FERTILIZANTES..... | 17 |
| 2.2 | POTÁSSIO..... | 18 |
| 2.2.1 | <i>Fontes alternativas de potássio.....</i> | <i>21</i> |
| 2.2.2 | <i>Potássio no solo e a importância na nutrição vegetal.....</i> | <i>22</i> |
| 2.3 | VERDETE..... | 24 |
| 2.4 | SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO NO VERDETE..... | 27 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 30 |
| 3.1 | AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DO VERDETE | 30 |
| 3.2 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS..... | 32 |
| 3.2.1 | <i>Processos hidrotermais</i> | <i>32</i> |
| 3.2.2 | <i>Filtração dos produtos hidrotermais</i> | <i>34</i> |
| 3.2.3 | <i>Extração dos produtos hidrotermais.....</i> | <i>35</i> |
| 3.2.4 | <i>Fotometria de emissão em chama.....</i> | <i>36</i> |
| 3.2.5 | <i>Caracterização mineralógica: Difração de raios X.....</i> | <i>37</i> |
| 3.2.6 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i> | <i>38</i> |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 40 |
| 4.1 | REAÇÕES COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EM CONDIÇÕES HIDROTERMAIS..... | 40 |
| 4.1.1 | <i>Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 2</i> | <i>40</i> |
| 4.1.2 | <i>Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 8,5</i> | <i>42</i> |
| 4.1.3 | <i>Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 14,5</i> | <i>43</i> |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS PRODUTOS HIDROTERMAIS..... | 45 |
| 4.2.1 | <i>Caracterização dos produtos após filtração.....</i> | <i>52</i> |
| 4.3 | POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA..... | 57 |
| 5 | CONCLUSÕES | 60 |

| | |
|--|-----------|
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 62 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 63 |
| <i>APÊNDICE A</i> | 68 |
| <i>APÊNDICE B</i> | 70 |
| <i>APÊNDICE C</i> | 77 |

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por alimentos per capita, devido ao aumento da população mundial e as mudanças nos padrões de vida, leva segundo Godfray et al. (2010), a preocupações sobre como essa demanda futura será atendida. Estima-se que o número de habitantes em 2050 alcance 9,8 bilhões e em 2100 esse número atinja os 11,2 bilhões (NAÇÕES UNIDAS, 2017). Nessa perspectiva, torna-se fundamental o aumento na produção agrícola para atender as necessidades de uma população cada vez maior e mais consumista.

Além das projeções de crescimento populacional e aumento do consumo, as restrições no uso de terras nas próximas décadas fazem mais presentes o debate sobre a incapacidade de anteder as necessidades humanas por alimentos (SAATH; FACHINELLO, 2018). Assim, para potencializar a produtividade agrícola, a adoção de inovações tecnológicas e práticas adequadas tem-se tornado essencial, dentre elas destaca-se a utilização de fertilizantes. De acordo Ciceri et al. (2017) o uso adequado de fertilizantes minerais garante os rendimentos agrícolas necessários para alimentar uma população mundial crescente promovendo a segurança alimentar nos tempos atuais.

O Brasil está totalmente inserido nesse contexto por dispor de um enorme potencial agrícola e ocupar lugar de destaque na produção de alimentos. Segundo Costa e Silva (2012), o país é um dos grandes produtores e fornecedores globais de grãos, cana-de-açúcar e produtos florestais, tendo uma das estruturas de custos mais competitivas do mundo. Diante das projeções futuras, da alta procura de alimentos e pela necessidade da utilização de biocombustíveis é fundamental que a produção agrícola do Brasil se eleve cada vez mais para acompanhar a demanda.

A grande produtividade da agricultura brasileira ocorre paralelamente com o elevado consumo de fertilizantes. Esse alto consumo está relacionado principalmente à acidez e a baixa disponibilidade de nutrientes nos solos que são bastante intemperizados. De acordo com Nascimento e Miranda (2015), o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, com quase 6% de participação, atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos.

Apesar de ser um grande demandante, a produção interna de fertilizantes não é suficiente para atender ao consumo (COSTA; SILVA, 2012). Do total de fertilizantes consumidos, mais de 70% provém de importações. Dentre eles, um grande contribuinte é o

potássio, visto que, o Brasil importa cerca de 90% da sua demanda total consumido (IPNI, 2017). De acordo com Martins et al. (2015), esse mineral é importado principalmente de países como o Canadá (31,18 %), Bielorrússia (21,96 %), Alemanha (18,93 %), Israel (10,73 %) e Rússia (9,24 %).

As mais importantes fontes potássicas de interesse econômico são os depósitos de sais evaporíticos, constituídos por cloretos e/ou sulfatos que são muito solúveis em água e podem ser processados e explorados mais facilmente. As reservas desses sais no Brasil na forma do minério silvinita e carnalita, estão localizadas nos Estados de Sergipe e Amazonas (OLIVEIRA; SOUZA, 2001). Entretanto segundo Nascimento e Miranda (2015), a produção de potássio fertilizante no Brasil está restrita apenas ao complexo de Taquari Vassouras, em Sergipe, que teve sua produção iniciada em 1985 e já se encontra em declínio.

A alta dependência por fontes externas de potássio deixa o país vulnerável a flutuações de preços e traz o risco a produtividade agrícola atual. Segundo Ciceri et al. (2017) o transporte do fertilizante de potássio em longas distâncias influencia nas emissões de CO₂ e determina seu custo elevado. Como exemplo significativo, em março de 2017, o preço do potássio era de 339 US\$ ton⁻¹ K₂O em Vancouver, e 575 US\$ ton⁻¹ K₂O para o produtor na região do Cerrado do Brasil. Por isso, é necessário diminuir a participação das importações, elevando a produção interna principalmente por fontes alternativas. Entre essas fontes, para melhorar a disponibilidade de suprimentos de potássio na agricultura nacional, autores como Moretti (2012), Silva e Lana (2015) e Santos et al. (2015) destacam o Verdete.

O Verdete é uma rocha de silicato de potássio encontrada principalmente na região de Cedro de Abaeté, Minas Gerais (SANTOS et al., 2017). Esse minério apresenta teores elevados de K₂O equivalente e é composto principalmente por feldspato potássico e micas (TOLEDO PIZA et al., 2011; MOREIRA et al., 2016; CORDEIRO, 2018). Nesse sentido, essa rocha apresenta grande potencial de exploração como fonte alternativa de potássio.

Apesar dos altos teores de K₂O encontrados nos Verdetes, estudos mostraram que o uso in natura da rocha finamente moída apresenta pequena eficiência agrônômica devido a sua baixa solubilidade (MORETTI, 2012). Segundo Leite (1985), uma das alternativas para aumentar a solubilidade de rochas ricas em potássio consiste na inserção de uma energia capaz de alterar ou até mesmo romper as estruturas cristalinas dos minerais. Assim, é

fundamental desenvolver rotas para recuperar o potássio no Verdete e tornar sua utilização na agricultura viável.

A pesquisa tem como objetivo geral analisar a eficiência da recuperação de potássio no Verdete a partir das reações com hidróxido de cálcio em condições hidrotermais. E como objetivos específicos (i) determinar os teores de K^+ dos produtos formados, (ii) caracterizar os componentes dos produtos, e (iii) identificar os minerais consumidos na reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERTILIZANTES

Fertilizantes minerais são compostos, naturais ou sintéticos, que contêm nutrientes essenciais para o crescimento e o desenvolvimento das plantas. A era dos fertilizantes iniciou com o cientista alemão Justus Von Liebig (1803-1873), que foi o primeiro a afirmar que o crescimento das plantas é determinado pelos elementos presentes no solo em quantidades adequadas (COSTA; SILVA, 2012). O seu uso como uma prática agrícola regular teve início nos países europeus, da metade para o final do século dezenove. O aumento considerável do consumo desses insumos ocorreu principalmente após a 2ª Guerra Mundial (ISHERWOOD, 2000).

De acordo com Reetz (2017):

Os fertilizantes precisam ser aplicados em todos os tipos de sistemas de culturas com a finalidade de se obter níveis adequados de produtividades que fazem com que os esforços de produção sejam vantajosos. Práticas modernas de adubação, baseadas no conceito químico da nutrição de plantas, contribuíram de modo marcante para o aumento da produção agrícola e resultou, também, em melhor qualidade dos alimentos. Além disso, os retornos econômicos obtidos pelos agricultores aumentaram substancialmente em decorrência do uso de fertilizantes na produção das culturas.

Além de promover o aumento da produtividade agrícola, a utilização de fertilizantes segundo Isherwood (2000) é importante para preservar e proteger milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim como a fauna e a flora. E seu uso adequado se tornou ferramenta indispensável na luta mundial de combate à fome e subnutrição. Por isso, para Costa e Silva (2012) o setor de fertilizantes é um segmento estratégico para o país.

No Brasil os fertilizantes são amplamente utilizados. No âmbito nacional a produção comercial de fertilizantes teve início nos anos de 1940, com a produção da mistura de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio). Mas, só a partir de 1990, a produção de fertilizantes apresentou crescimento significativo (FERNANDES et al., 2009). Apesar do aumento na produção, o país ainda é muito dependente de importações. De acordo com os dados da Associação nacional para difusão de adubos (ANDA) em 2017 a produção de fertilizantes foi

de mais de 8 milhões de toneladas enquanto as importações ultrapassaram 25 milhões de toneladas.

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes podem ser divididos em macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto). Se o solo não tiver quantidades adequadas desses nutrientes ocorre prejuízos no desenvolvimento da cultura. Do ponto de vista do processo produtivo, o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K) são os mais importantes (DIAS; FERNANDES, 2006). No trabalho, entre os nutrientes mais importantes o foco será no potássio.

2.2 POTÁSSIO

O potássio é o sétimo elemento mais comum na crosta terrestre, estando amplamente distribuído, mas devido a sua elevada eletropositividade, é um dos metais mais reativos e não ocorre na natureza em sua forma elementar (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004). Segundo Nascimento et al. (2008), esse elemento está presente em vários minerais, mas apenas um pequeno número deles, chamados minerais evaporíticos, são considerados de grande interesse econômico.

Os depósitos evaporíticos constituem as principais e mais importantes fontes de sais de potássio. Os sais derivados desses depósitos apresentam elevados teores de potássio e são muito solúveis em água, podendo ser processados e explorados com maior facilidade. Os principais minerais evaporíticos são: silvita (KCl), carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O), kainita (KCl.MgSO₄.3H₂O), e langbeinita (K₂SO₄. 2MgSO₄) (OLIVEIRA; SOUZA, 2001). Sendo a silvinita e a carnalita os mais explorados como fontes de potássio. Na tabela 1 estão apresentados os minerais de potássio e os teores equivalentes em porcentagem.

Tabela 1: Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%).

| 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 | 4 KCl.4MgSO ₄ .H ₂ O | 15,71 | 29,94 | 19,26 | - |
| Arcanita | K ₂ SO ₄ | 14,88 | - | 54,06 | 100,00 |
| Glaserita | 3 K ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ | 35,29 | - | 42,51 | 78,63 |
| Langbeinita | K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄ | 18,84 | - | 22,69 | 41,99 |
| Leonita | K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄ .4H ₂ O | 21,33 | - | 25,69 | 47,52 |
| Polyhalita | K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .2CaSO ₄ .2H ₂ O | 12,97 | - | 15,62 | 28,90 |

Fonte: Harben (1995).

O principal uso dos sais de potássio é na agricultura, fornecendo um dos três elementos essenciais para o desenvolvimento da produção agrícola. Mais de 95% da produção mundial de potássio é usada como fertilizante (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015). Os sais mais utilizados como fontes de potássio na agricultura são o cloreto de potássio (KCl) e o sulfato de potássio (K₂SO₄). Dos fertilizantes potássicos produzidos no mundo, 90% são na forma de cloreto de potássio (IBRAM, 2011).

Segundo Oliveira (2015) o Canadá, a Bielorrússia, e a Rússia são os principais países em reservas sais de potássio, e também os maiores produtores, ocupando as três primeiras posições no ranking mundial. Juntos, esses países somaram mais de 60% do total de potássio fertilizante produzido no ano. O Brasil ficou com a 11^a posição em termos de produção. No país, as reservas são restritas aos estados de Sergipe e do Amazonas que representam aproximadamente 0,22% das reservas mundiais.

Ainda de acordo com Oliveira (2015):

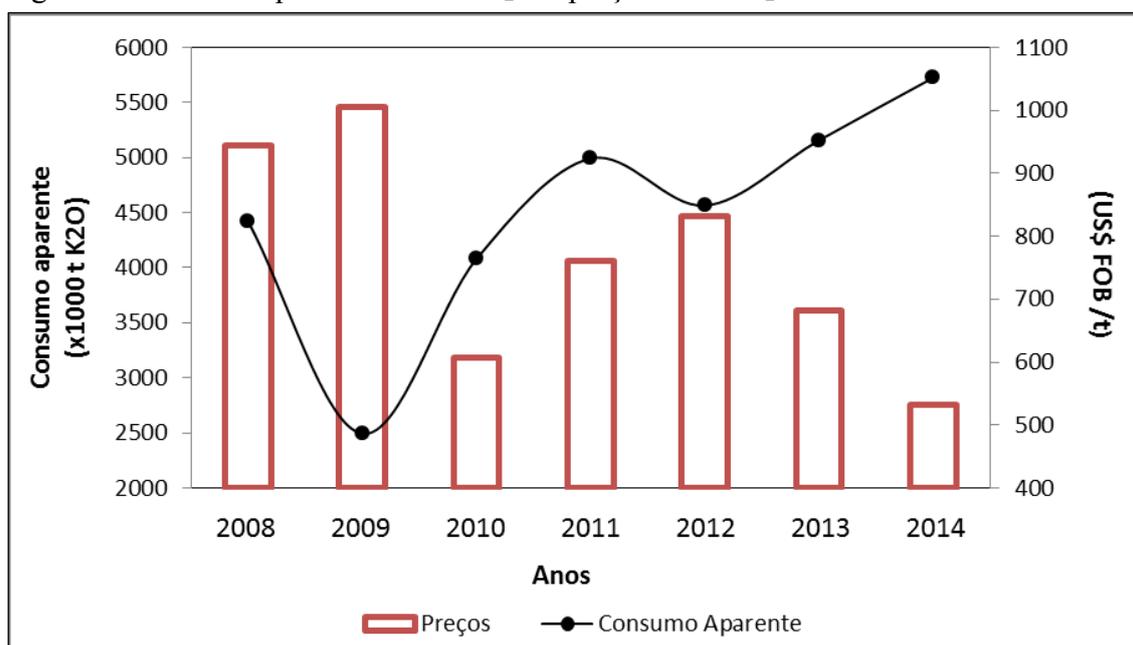
Em Sergipe, nas regiões de Taquari/Vassouras e Santa Rosa de Lima, as reservas oficiais de silvinita (KCl + NaCl) totalizam 475,4 milhões de toneladas, com teor médio de 9,3% de K₂O equivalente. Dessas, 65,8 milhões de toneladas de minério "in situ" (teor de 16,08% de K₂O), que correspondem a 10,6

milhões de toneladas de K_2O equivalente, representam a reserva lavrável em Taquari/Vassouras. Trabalhos de reavaliação de reservas de silvinita na região de Santa Rosa de Lima situada 16 km a oeste de Taquari-Vassouras dimensionaram reserva de aproximadamente 66,9 milhões de toneladas de minério "in situ" (15,48 milhões de toneladas de K_2O equivalente). Ainda em Sergipe são conhecidos importantes depósitos de carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$). As reservas totais de carnalita (medida + indicada + inferida), reavaliadas, com teor médio de 10,40% de KCl, alcançam cerca de 14,4 bilhões de toneladas. No Amazonas, as reservas oficiais de silvinita (medidas) são da ordem de 493 milhões de toneladas.

Os depósitos na Amazônia foram descobertos em 1955 durante o programa de pesquisa de petróleo pela PETROBRAS. Mas a única mina de potássio em operação é a de Taquari-Vassouras, em Sergipe. A produção, iniciada em 1985 pela extinta PETROMISA em seguida realizada pela Vale Fertilizantes S.A (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015). Atualmente, a produção é feita pela Mosaic Fertilizantes S.A através de lavra subterrânea convencional.

O desenvolvimento de pesquisas sobre a exploração de fontes minerais alternativas de potássio com matéria prima nacional tem ganhado importância, devido ao crescente consumo de fertilizantes e as incertezas sobre a oferta futura do mercado de potássio em países como Brasil (SANTOS et al., 2016). Além disso, Cara et al. (2012) cita os problemas relacionados a variações dos preços de importação e o consumo aparente, como mostrado na Figura 1. Nesse cenário os silicatos de potássio surgem como fontes potenciais de potássio.

Figura 1: Consumo aparente em t de K₂O e preço da t de K₂O em US\$-FOB.



Fonte: Adaptado do DNPM (2015).

2.2.1 Fontes alternativas de potássio

As rochas portadoras de quantidades consideráveis de potássio que ocorrem no Brasil vêm sendo estudadas há décadas por vários pesquisadores como alternativa para o fornecimento do nutriente às plantas ou em rotas para obtenção de fertilizantes. Entre os anos de 70 e 80 as pesquisas sobre o uso de fontes alternativas de K foram enfatizadas (COELHO, 2005 apud MARTINS et al., 2008). Nos dias atuais, essas pesquisas são muito importantes, e a utilização das rochas silicáticas como fonte de potássio para a agricultura tem ganhado destaque.

Segundo Ribeiro et al. (2010) diversos nutrientes para o desenvolvimento de plantas podem ser encontrados em rochas silicáticas, mas em função dos minerais presentes em cada rocha a disponibilidade desses nutrientes podem apresentar variação considerável. Por isso, essas rochas têm sido estudadas por diversos pesquisadores visando avaliar seus potenciais como fontes alternativas para o suprimento nutricional às plantas.

O Brasil dispõe de grandes quantidades de reservas de minerais na forma de rochas silicáticas, com teores relativamente altos de potássio (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004; MARTINS et al., 2010). Entretanto, a utilização dessas fontes demanda o desenvolvimento de rotas tecnológicas de transformação capazes de torná-las fontes eficientes de fertilizantes

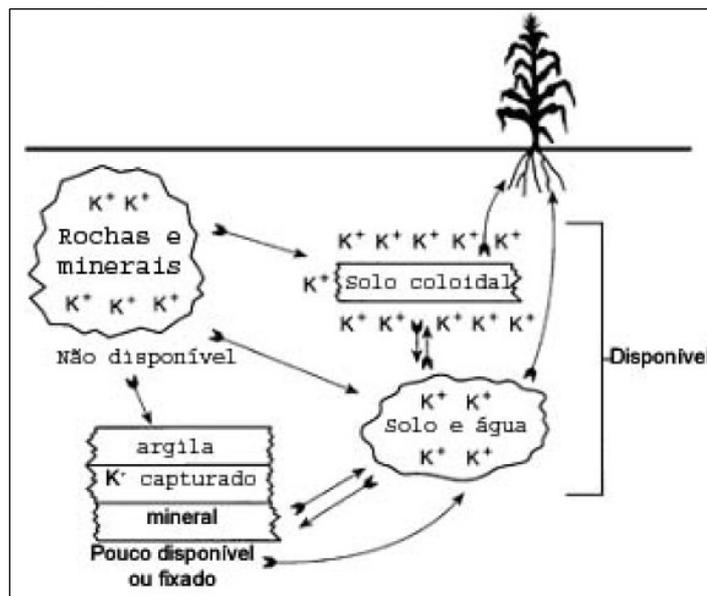
(LUZ et al., 2010). Pois, a maioria dos minerais, apresentam potássio insolúvel ou pouco solúvel em suas estruturas cristalinas, havendo dificuldade na obtenção desse elemento. Dentre as rochas, destaca-se o Verdete por apresentar alguns minerais com teores significativos de potássio, como feldspatos e alguns grupos de mica.

2.2.2 Potássio no solo e a importância na nutrição vegetal

Nos solos, o potássio está presente nas formas estrutural, não-trocável, trocável e em solução, diferindo principalmente na disponibilidade para as plantas. A maior parte constitui de potássio retido nas estruturas de minerais no solo, tais como os feldspatos potássico e as micas. Nessa forma, o nutriente não está prontamente disponível para a planta (PRAJAPATI; MODI, 2012). Apesar da maioria dos solos apresentarem elevadas concentrações de potássio, somente cerca de 1 a 2% desse potássio estão disponíveis nas formas trocável ou solúvel (NASCIMENTO et al., 2008).

As formas trocáveis, não-trocáveis e solúveis estão em equilíbrio dinâmico. Assim, qualquer variação nos teores de potássio na solução do solo, implicará na alteração de potássio nas demais formas desse elemento (MEDEIROS et al., 2014). As relações gerais das formas de potássio no solo esta ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Relação entre o potássio não disponível, disponível lentamente e prontamente disponível no sistema solo-planta.



Fonte: Rehm e Schmitt (2002) apud Rajapati e Modi (2012).

Em geral, os solos brasileiros são ácidos e apresentam carência de potássio, pois a forma solúvel do nutriente disponível para a planta é facilmente lixiviada no perfil do solo. Além disso, a baixa capacidade de troca de cátion (CTC) nesses solos implica na pequena capacidade de armazenamento de K (KINPARA, 2003). Em consequência, segundo Costa e Silva (2012), milhares de toneladas de fertilizantes potássicos são aplicados nos solos nacionais para alcançar os valores desejados de produtividade agrícola.

No Brasil a proporção de potássio necessária à fertilização dos solos, é bem superior à de outros grandes produtores agrícolas (LOUREIRO; NASCIMENTO, 2003). Em 2004, enquanto a proporção média brasileira de consumo de fertilizantes NPK foi de [1 : 1,5 : 1,7], a proporção média mundial foi de [1 : 0,4 : 0,6] (MALAVOLTA; MORAES, 2008 apud NASCIMENTO et al., 2008). O elevado consumo de adubos potássicos, é essencial para atender a demanda agrícola brasileira, não apenas pela baixa disponibilidade no solo, mas também pela elevada importância, necessidade e exigência desse nutriente na nutrição vegetal.

O potássio é um macronutriente, devido à sua essencialidade e à quantidade exigida pelas plantas (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2009). Segundo Van Straaten (2007) esse elemento é fundamental para todos os organismos vivos. E na fisiologia vegetal, em particular, desempenha diversas funções importantes. Assim, em sua ausência, as plantas exibem sintomas de deficiência nutricional, anomalias de crescimento e, frequentemente, não se reproduzem normalmente (DALCIN, 2008).

De acordo com a Potassium Nitrate Association – PNA (2018), o potássio, sob a forma de cátion K^+ , apesar de não possuir função estrutural, tem funções como:

- Promover a produção de proteínas (conversão mais rápida de nitrogênio inorgânico para proteínas).
- Promover a fotossíntese (maior assimilação de CO_2 , que irá resultar em maior produção de açúcar).
- Intensificar o transporte e armazenamento de assimilados (de folha para os frutos).
- Prolongar e intensificar o período de assimilação (o que resulta em maior qualidade de frutas).
- Melhorar a eficiência dos fertilizantes nitrogenados.

- Melhorar a eficiência no uso da água (menos água é necessário por kg de biomassa produzida).
- Regular a abertura e fechamento dos estômatos (célula guarda).

Além disso, a assimilação desse elemento, em quantidades adequadas, tem como principais consequências uma maior resistência a pragas e doenças (VAN STRAATEN, 2007). A deficiência desse elemento provoca acúmulo de aminoácidos solúveis, que são nutrientes de patógenos. A glutamina, por exemplo, retarda a cicatrização de feridas, favorecendo a penetração de patógenos. A falta de potássio na planta influencia na perda no turgor celular e facilitar a entrada de fungos (YAMADA, 2004). Segundo Lopes-Assad et al. (2006), todas essas funções o torna um macronutriente importante para elevação de produtividade e produção de produtos de boa qualidade.

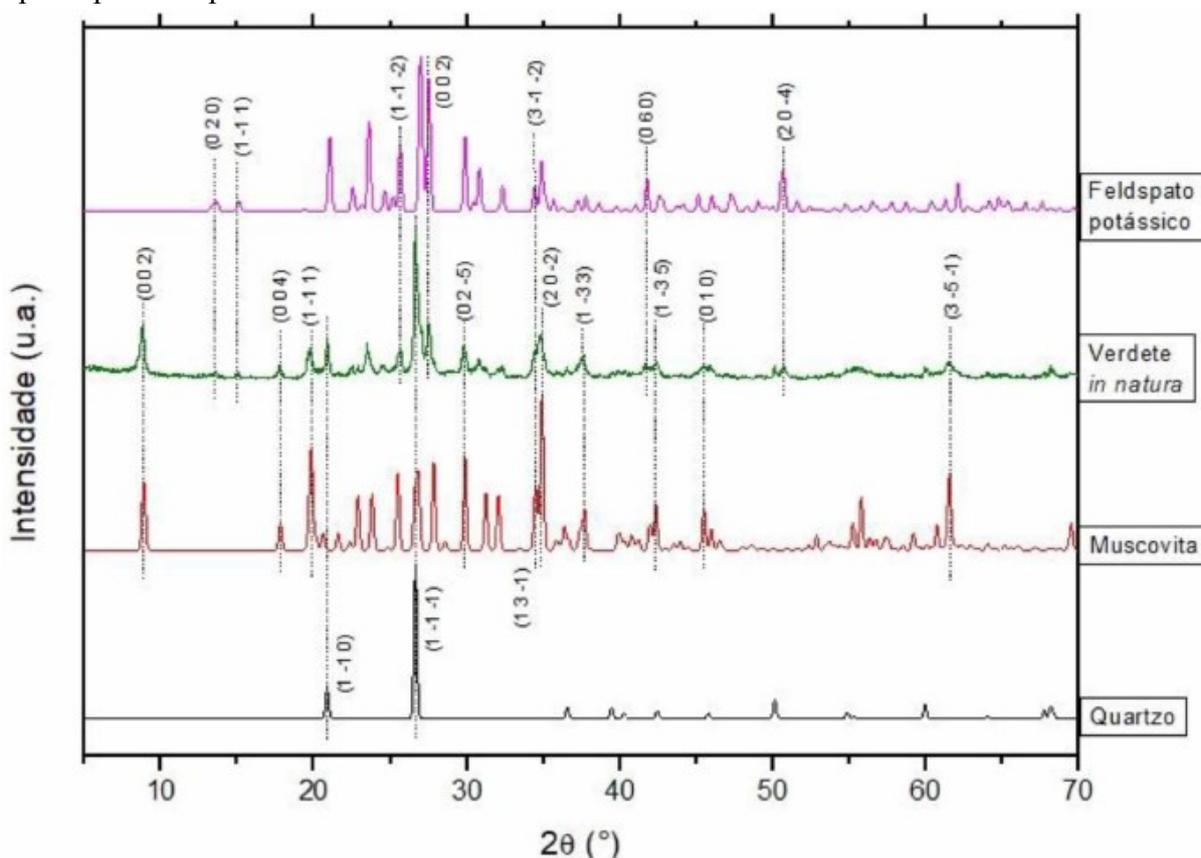
O potássio tem alta mobilidade no solo e sua absorção nas plantas é muito seletiva (CHEN; GABELMAN, 2000). A condição obrigatória de absorção de K^+ é através do contato com a raiz. A difusão é o principal mecanismo de transporte até a raiz, no qual, o cátion se movimenta no sentido da região de menor concentração. Contudo, o fluxo de massa pode ter contribuição significativa no processo quando a concentração de K na solução do solo é elevada (RUIZ et al., 1999).

2.3 VERDETE

Os siltitos verdes (Verdetes) são as mais abundantes rochas de silicato de potássio presentes no Brasil. É uma rocha metassedimentar formada durante a era Neoproterozóica (SANTOS et al., 2016). Segundo Lima et al. (2007), os Verdetes estão presentes na Formação da Serra da Saudade, principalmente nas cidades de Cedro do Abaeté-MG e Quartel São João-MG, no alto da Serra da Saudade. A Serra da Saudade compõe o domínio elevado que seguem os interflúvios das bacias hidrográficas do alto rio São Francisco e do rio Indaiá. A Figura 3 ilustra a localização da Serra da Saudade.

O Verdete exibe na sua composição minérios de potássio como a glauconita e o feldspato (TOLEDO PIZA et al., 2011; SANTOS et al., 2016). De acordo com Moreira et al. (2016), nessa composição, 40 a 80% são de glauconita, 10 a 15% são feldspato potássico, 5% de muscovita e quartzo podendo variar de 10 a 60%. Saflate (2018) e Cordeiro (2018) em estudos com amostras de Verdete da mesma região dessa pesquisa, mostraram que esse Verdete é composto por quartzo (SiO_2), micas, sendo elas glauconita ($\text{K}_2(\text{MgFe})_2\text{A}_{16}(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12}$) e muscovita ($\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) e feldspato potássico (KAlSi_3O_8). A Figura 5 representa um difratograma do Verdete de Cedro do Abaete, e a compatibilidade das linhas de difração indicam os principais compostos presentes nessa rocha.

Figura 5: Difratoograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté e de seus principais componentes.



Fonte: Saflate (2018).

Os estudos com o Verdete já ocorrem há décadas e ainda é tema de pesquisas recentes. Em 1983, Eichler e Lopes conduziram um experimento em casa de vegetação para avaliar, em 3 cultivos da cultura de milho, os efeitos de proporções de Verdete + calcário, submetidos a tratamentos térmicos, na solubilização de potássio. Os testes foram feitos em três proporções

diferentes de Verdete e calcário. Os resultados mostraram que a mistura de Verdete e calcário em proporções iguais, calcinada a 1373 K é uma fonte alternativa de potássio para a cultura do milho.

Moreira et al. (2016) realizaram estudos com os Verdetes que ocorrem associados a Formação Serra da Saudade. Nesse trabalho, os autores apresentaram os principais aspectos estratigráficos, petrográficos e mineralógicos dos Verdetes, além de analisarem a distribuição de K_2O em profundidade ao longo da área estudada e proporem uma origem autigênica para os minerais potássicos. Os resultados mostraram que os Verdetes perfazem cerca de 70 m de espessura e são muito homogêneos, tanto em termos texturais e mineralógicos, quanto na distribuição de potássio.

2.4 SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO NO VERDETE

A adubação por fertilizantes potássicos a partir dos depósitos evaporíticos de elevada solubilidade é realizada simplesmente pela aplicação direta da rocha em pó (Rochagem). Isso não é possível com o Verdete devido a sua baixa solubilidade. De acordo com Leite (1985) os silicatos de liberação muito lenta apresentam utilização limitada, necessitando de processos de beneficiamento mais energéticos para aumentar sua solubilidade.

Segundo Moretti (2012) o processo térmico para a solubilização de rochas potássicas tem sido pesquisado há décadas, devido à possibilidade de se misturar diferentes materiais e à sua facilidade e simplicidade operacional, resultando em produtos mais solúveis e viáveis para utilização na agricultura. Em relação à solubilização de potássio no Verdete, existem inúmeros trabalhos que aplicam os processos térmicos a partir de calcinação via reação com óxido de cálcio ou calcário.

Silva et al. (2012) por exemplo, realizaram o tratamento térmico do Verdete de Cedro do Abaeté, com ou sem a adição de CaO , visando a solubilização do potássio presente na rocha. Nessa pesquisa, as amostras foram calcinadas por 2 h a uma temperatura de $1200^{\circ}C$. Além de amostras do Verdete *in natura*, foram feitas misturas de Verdete com CaO a 10, 20 e 30% em massa. As reações com CaO , permitiram a extração de 7,7 % de K_2O solúvel em ácido cítrico.

Moretti (2012) realizou um trabalho com o objetivo de avaliar os efeitos da calcinação do Verdete e da sua mistura com corretivos calcínicos e dolomíticos na eficiência como fonte

de potássio para a cultura do milho. Na pesquisa o autor concluiu que a temperatura de calcinação alterou a solubilidade do potássio constituinte do Verdete. E que a faixa de temperatura entre 600 e 800 °C foi a que proporcionou maior liberação de potássio do Verdete e, conseqüente, aproveitamento pelo milho.

Martins et al. (2015) realizaram um estudo com o objetivo de obter novas rotas tecnológicas para a produção de fontes alternativas de potássio, a partir do Verdete. Para isso, as misturas de Verdete e calcário foram tratadas termoquimicamente em proporções variadas. No estudo, a mistura de 75% de Verdete e 25% de calcário, submetida à calcinação liberou maior quantidade de K para a solução, representando um aumento de 3,7 vezes em relação ao Verdete *in natura*.

Além dos vários trabalhos realizados com amostras calcinadas, existem algumas pesquisas que aplicaram processos via reação com solução alcalina em condições hidrotermais. A síntese de um produto em condições hidrotermais refere-se ao uso de reações químicas que são realizadas em autoclaves com ambiente pressurizado, fluidos em estado supercrítico e fortemente reativos (SHAO et al., 2012). Segundo Safatle (2018) 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. De acordo com Hongwen et al. (2015) esse tipo de processo tem sido considerado uma abordagem com menor consumo de recursos minerais descartáveis e energia, maior utilização dos recursos de minério de potássio e produções limpas.

Ciceri et al. (2017) desenvolveram um trabalho com objetivo de sintetizar de acordo com Princípios da Química Verde, um novo material contendo potássio, cuja liberação mineralógica e elementar têm o potencial de superar as limitações do cloreto de potássio em regiões com solos muito intemperizados. Para isso, os autores processaram em condições hidrotermais o minério de feldspato potássico juntamente com hidróxido de cálcio. Os resultados mostraram que após a lixiviação, a solubilidade de K no material hidrotérmico é melhorada, ficando duas vezes mais disponíveis do que no pó de rocha.

Uma pesquisa mais recente realizada por Safatle (2018) teve como objetivo estudar a solubilização de íons potássio (K^+) presentes nos Verdetes através de tratamentos térmicos pressurizados com água. Nesse trabalho a amostra de Verdete + água + carbonato de cálcio (calcinado) foi submetida à condição hidrotermal. A partir dos resultados obtidos o autor

concluiu que os tratamentos hidrotermais de Verdete com carbonato de cálcio calcinado são eficazes no aumento dos teores de potássio solúvel.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DO VERDETE

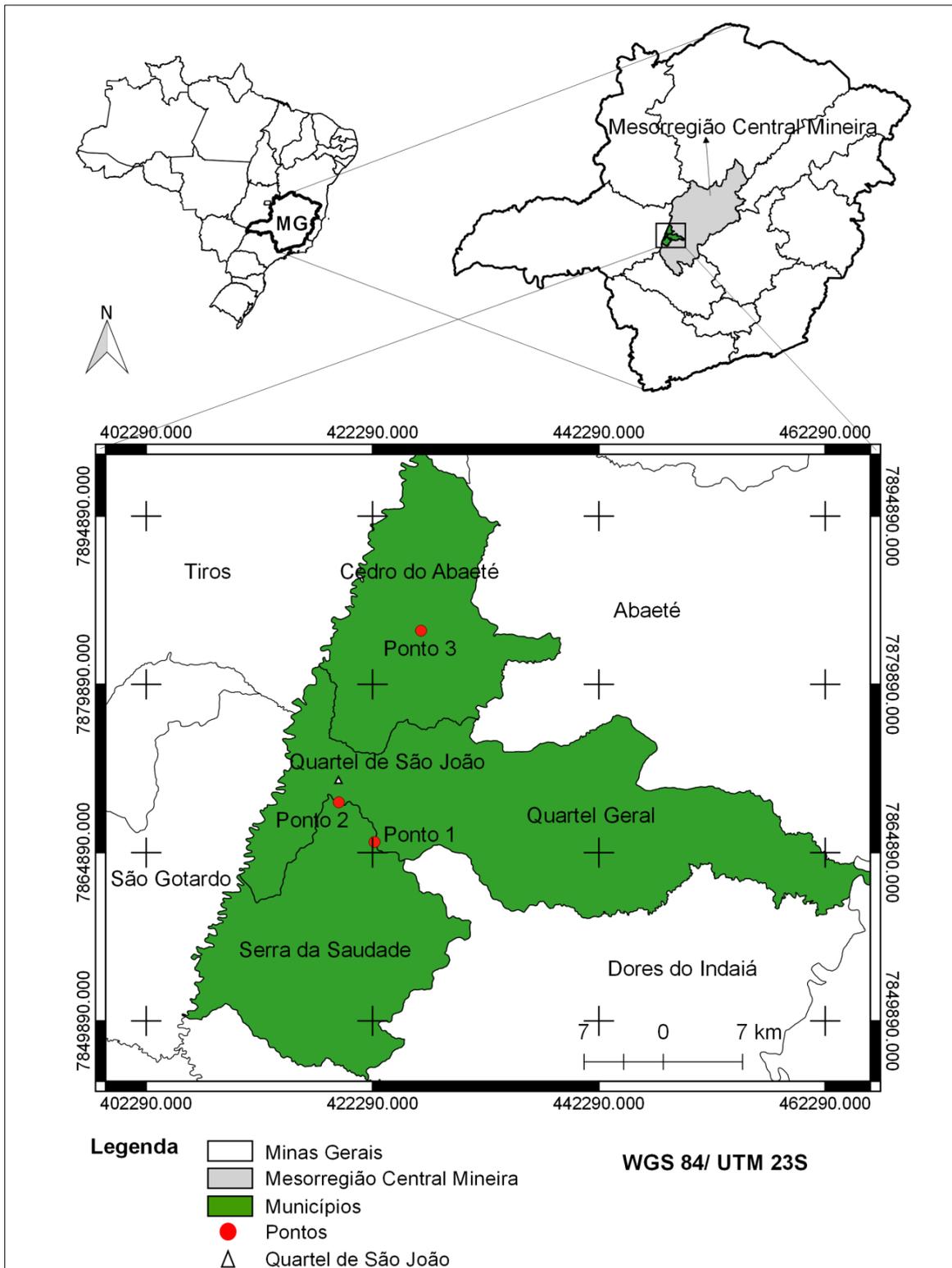
O Verdete utilizado para realização da pesquisa foi coletado em três pontos na mesorregião central de Minas Gerais. As coletas foram feitas na divisa entre os municípios Serra da Saudade e Quartel Geral (Ponto 1), próximo a cidade Quartel de São João (Ponto 2) e no município de Cedro do Abaeté (Ponto 3), como ilustrado na Figura 6. As coordenadas em UTM de cada ponto estão apresentadas na Tabela 2.

Em cada ponto, foram coletadas amostras representativas de aproximadamente 10 kg de Verdete. A coleta foi realizada manualmente a partir do afloramento da rocha na superfície, com o auxílio de picareta. As rochas foram quebradas no local e acondicionadas em sacos plásticos.

Tabela 2: Coordenadas dos pontos de coleta do Verdete

| Pontos | Coordenadas UTM | |
|---------------|--------------------------|-----------------------|
| | Longitude (Oeste) | Latitude (Sul) |
| 1 | 422460 | 7865844 |
| 2 | 419306 | 7869386 |
| 3 | 426568 | 7884678 |

Figura 6: Localização dos Pontos de coleta do Verdete



Fonte: Autor.

As amostras coletadas foram cominuídas utilizando moinho de martelos do Laboratório de Automação Industrial, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O produto da moagem foi peneirado a seco, com o conjunto de

peneiras da serie de Tyler, em 6 frações granulométricas distintas: 0,500 mm, 0,250 mm, 0,149 mm, 0,074 mm, 0,074 mm e 0,044 mm. As frações obtidas foram utilizadas para a etapa de caracterização do minério (CORDEIRO, 2018; SAFATLE, 2018).

Não existe diferença na composição química e nos teores de K_2O entre os três pontos de coleta, e também não tem alteração nos teores de potássio em função da granulometria. Dessa forma, o Verdete utilizado na pesquisa, foi o do ponto 3 com granulométrica da fração passante em 100# (0,149 mm).

A composição química do Verdete foi avaliada pela técnica analítica de Fluorescência de Raios X (FRX). Os teores de óxidos equivalentes com percentuais mais relevantes do Verdete *in natura* do ponto 3 de coleta estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Teores mássicos de óxidos equivalentes no Verdete *in natura* do ponto 3, passante na peneira de 100 mesh.

| Ponto | Granulometria | Teor mássico (%) | | | | |
|-------|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MgO |
| 3 | < 0,149 mm | 60,29 | 16,04 | 11,28 | 7,36 | 3,10 |

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Processos hidrotermais

Para o processamento hidrotermal, os reatores do tipo autoclave de aço inoxidável com compartimento interno de teflon (Figura 7A) foram alimentados com Verdete, $Ca(OH)_2$ (Dinâmica, P.A.) e água destilada. Em cada reação, os reatores foram inseridos em um forno (Figura 7B e C), para submeter o material a ambiente pressurizado com temperatura controlada. As condições operacionais e massas de Verdete, $Ca(OH)_2$ e água destilada, utilizadas em cada bateria de reações são apresentadas na Tabela 4.

Figura 7: A) Reator de aço e o compartimento de teflon; B) Forno; Parte interna do forno.



Fonte: Autor.

Na primeira batelada de reações, a massa de Verdete e Ca(OH)_2 alimentada nos reatores foi definida a partir dos melhores resultados obtidos no trabalho realizado por Safatle (2018). Nesse trabalho incipiente, o autor conseguiu os melhores resultados alimentando os reatores com:



O carbonato de cálcio calcinado apresentava aproximadamente 55% de Ca(OH)_2 sendo basicamente 3,04 g. Por isso, as primeiras reações foram realizadas com:

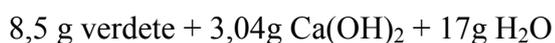


Tabela 4: Massas de (V) Verdete, (C) Ca(OH)_2 e (A) água destilada utilizadas em cada bateria de reações. As reações foram realizadas em diversos tempos, variando de 5 min a 24 h. A temperatura foi fixada em 453 K.

| $R_{A/V}$ (g/g) | $R_{A/C}$ (g/g) | Massa (g) | | |
|-----------------|-----------------|-----------|-------------------|----------------------|
| | | Verdete | Ca(OH)_2 | H_2O |
| 2,0 | 8,4 | | 2,02 | |
| | 5,6 | 8,5 | 3,04 | 17 |
| | 4,2 | | 4,05 | |
| 8,5 | 8,4 | | 2,02 | |
| | 5,6 | 2,0 | 3,04 | 17 |
| | 4,2 | | 4,05 | |
| 14,5 | 8,4 | | 2,02 | |
| | 5,6 | 1,17 | 3,04 | 17 |
| | 4,2 | | 4,05 | |

$R_{A/V}$ é a razão entre as massas de água destilada e Verdete.

$R_{A/C}$ é a razão entre as massas de água destilada e Ca(OH)_2 .

Os procedimentos para realizar as reações:

Primeiramente o Ca(OH)_2 , o Verdete e a água destilada foram pesados em balança de precisão de acordo com o tratamento a ser realizado. Após a pesagem, os reagentes foram misturados e colocados no compartimento de teflon que fica na parte interna do reator. O reator foi fechado com o auxílio de uma chave própria e uma morsa de bancada.

Os reatores com os reagentes foram inseridos no forno que já foi previamente ligado com temperatura de 453 K. Como não foi possível medir a temperatura interna dos reatores, considerou-se um tempo de 10 min para estabilização térmica antes do início da contagem do tempo estipulado na reação. Finalizado o tempo, os reatores foram retirados do forno e resfriados com água corrente, com o objetivo de interromper o avanço da reação.

Os produtos formados, compostos por frações sólidas e líquidas, foram transferidos para um almofariz de porcelana e levado a estufa a 373 ± 5 K por 24 h, até secagem completa. O sólido seco foi homogeneizado e macerado com um almofariz e pilão para obter um pó, que aqui será chamado de produto hidrotermal.

Para analisar se o processo reacional estava perdendo massa com o tempo, o compartimento de teflon com o material foi pesado antes e após a reação. Todas as reações foram realizadas em triplicata.

3.2.2 *Filtração dos produtos hidrotermais*

Foram pesados 4 g dos produtos hidrotermais e utilizados 100 mL de água destilada para filtração no funil de Buchner, através do sistema de filtração a vácuo com a utilização de uma bomba, papel filtro quantitativo de filtração lenta (1500 s) e de kitassato, como ilustrado na Figura 8. Esse procedimento foi realizado para separar os componentes solúveis e insolúveis em água. O material retido no papel filtro constitui a parte insolúvel, enquanto o filtrado, passante no papel, representa a parte solúvel em água. Tanto o material retido e o filtrado foram secados em estufa a 373 ± 5 K até a secagem completa antes da caracterização por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Figura 8: Sistema para filtração a vácuo.



Fonte: Autor.

3.2.3 *Extração dos produtos hidrotermais*

O procedimento de extração de potássio solúvel em ácido cítrico foi aplicado a partir de uma adaptação da metodologia descrita pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (2014). O mesmo procedimento também foi utilizado para extração de potássio solúvel em água destilada.

O ácido cítrico é uma solução extratora não-padrão para os fertilizantes potássicos, mas vem mostrando grande potencial para ser utilizado como metodologia para determinar o teor disponível de potássio. Em vários estudos, a correlação entre potássio extraído pelo ácido e absorvido pela planta é bastante evidente (MORETTI, 2012). Um fator que explica a capacidade desse extrator é fato de que o ácido cítrico é frequentemente excretado em grande quantidade na rizosfera das plantas (SANTOS et al., 2016). Assim, espera-se que esse extrator represente com maior confiabilidade o teor de potássio disponível para absorção pelas plantas.

Procedimento para extração (MAPA, 2014):

Foi pesado 1,0 g do produto hidrotermal, com precisão de 0,1 mg, e transferido para o erlenmeyer de 250 mL seco. Na sequência, juntou-se exatamente 100 mL de solução de ácido cítrico com 20 g L⁻¹. A amostra de produto hidrotermal mais a solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético durante 30 min a 30-40 rpm. Imediatamente após os 30 minutos de agitação foi realizada a filtração através de papel de filtro de porosidade média e espessura de 205 µm. Os primeiros 20 mL foram desprezados e separou-se um volume de

filtrado límpido, suficiente para a determinação. A concentração de K em todos os extratos foi determinada em triplicata por fotometria de emissão de chama. O sistema utilizado para agitação está ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Sistema utilizado para agitação na extração.



Fonte: Autor.

3.2.4 Fotometria de emissão em chama

A fotometria de chamas é um método utilizado para determinar a composição elementar de uma amostra, baseado na excitação eletrônica de átomos neutros através da energia das chamas. (OKUMURA et al., 2004). Na pesquisa, foi utilizado o fotômetro de chamas Analyzer 910MS para determinar a concentração do potássio nas amostras. Na determinação, os extratos obtidos da extração foram diluídos em 10 vezes com água destilada e o fotômetro foi calibrado para 100 ppm. Em todas as leituras realizadas, as curvas de calibração com os padrões pré-estabelecidos de KCl, com concentrações entre 5 e 100 ppm, foram construídas para estimativa da leitura real. A leitura real, que indica a concentração de potássio (ppm) é convertida em recuperação ou conversão de K.

Figura 10: Fotômetro de emissão em chamas.



Fonte: Autor.

A concentração de potássio obtida por fotometria de chama é convertida em recuperação de K (R_K) a partir da equação 1:

$$R_K(\%) = 100 \times \left[\frac{\left(\frac{C_K}{1000000} \right) \times 100 \times 10}{1 \times \left(\frac{1}{1 + R_{A/V}/R_{A/C}} \right) \times \frac{9,36}{100}} \right] \quad (1)$$

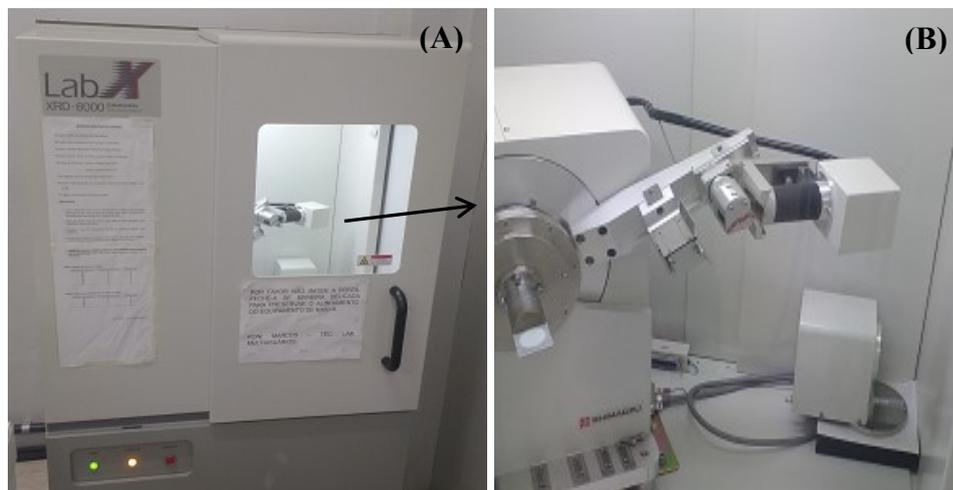
Na qual: C_K é a concentração de potássio em ppm; 100 é o volume da solução de ácido cítrico usado na extração em mL; 10 é o fator de diluição; 1 é a massa da amostra usada na extração em g; $R_{A/V}$ é a razão entre a massa de água e Verdete alimentada nos reatores; $R_{A/C}$ é a razão entre a massa de água e $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 9,36% é a fração mássica do elemento potássio no Verdete utilizado na pesquisa.

Todos os procedimentos listados anteriormente foram realizados no Laboratório de cinética de reações sólido-fluido da Universidade Federal de Uberlândia - UFU.

3.2.5 Caracterização mineralógica: Difração de raios X

A caracterização mineralógica das amostras foi feita por difração de raios X (DRX). As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando difratômetro de raios X de fabricação Shimadzu, modelo XRD 6000, ilustrado na Figura 11. No equipamento as condições ajustadas estão apresentadas na Tabela 5 Os resultados obtidos das linhas de difração foram identificados por comparação com linhas padrões obtidas no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Figura 11: Imagens do difratômetro de raio X (Shimadzu XRD-6000). A) Parte externa; B) Parte interna.



Fonte: Autor

Tabela 5: Condições de análise no DRX.

| Tubos de Raio X | |
|-----------------------------------|--|
| Alvo | Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) |
| Voltagem | 40 kV |
| Corrente | 30 mA |
| Condições de digitalização | |
| Modo de varredura | Contínua |
| Eixo de movimentação | Theta-2theta |
| Faixa de varredura | 5.0000 - 55.0000 |
| Velocidade de varredura | 2° min^{-1} |
| Passo de amostragem | $0,02^\circ$ |
| Tempo predefinido | 0,6 s |
| Condições de fendas | |
| Fenda de divergência | 1° |
| Dispersão | 1° |
| Fenda de recebimento | 0,3 mm |

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de alta energia e pequeno diâmetro para a geração de sinais na superfície de amostras sólidas. A amostra é analisada ponto a ponto, por linhas sucessivas. Os sinais gerados são coletados por detectores e revelam informações de interesse.

Na pesquisa, as amostras a serem analisadas foram fixadas em 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, procedimento esse, chamado de metalização. Foi utilizado um equipamento da marca Zeiss EVO, modelo MA10 que opera em alto vácuo ou no modo VP (pressão variável), equipado com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSD) e um detector de espectroscopia de energia dispersiva por Raio-X (EDS) da marca Oxford modelo 51-ADD0048. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV). A Figura 12 ilustra o equipamento utilizado no trabalho.

Figura 12: Equipamento Zeiss EVO MA10.

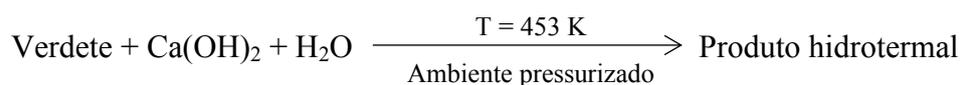


Fonte: LAMEV (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 REAÇÕES COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EM CONDIÇÕES HIDROTERMAIS

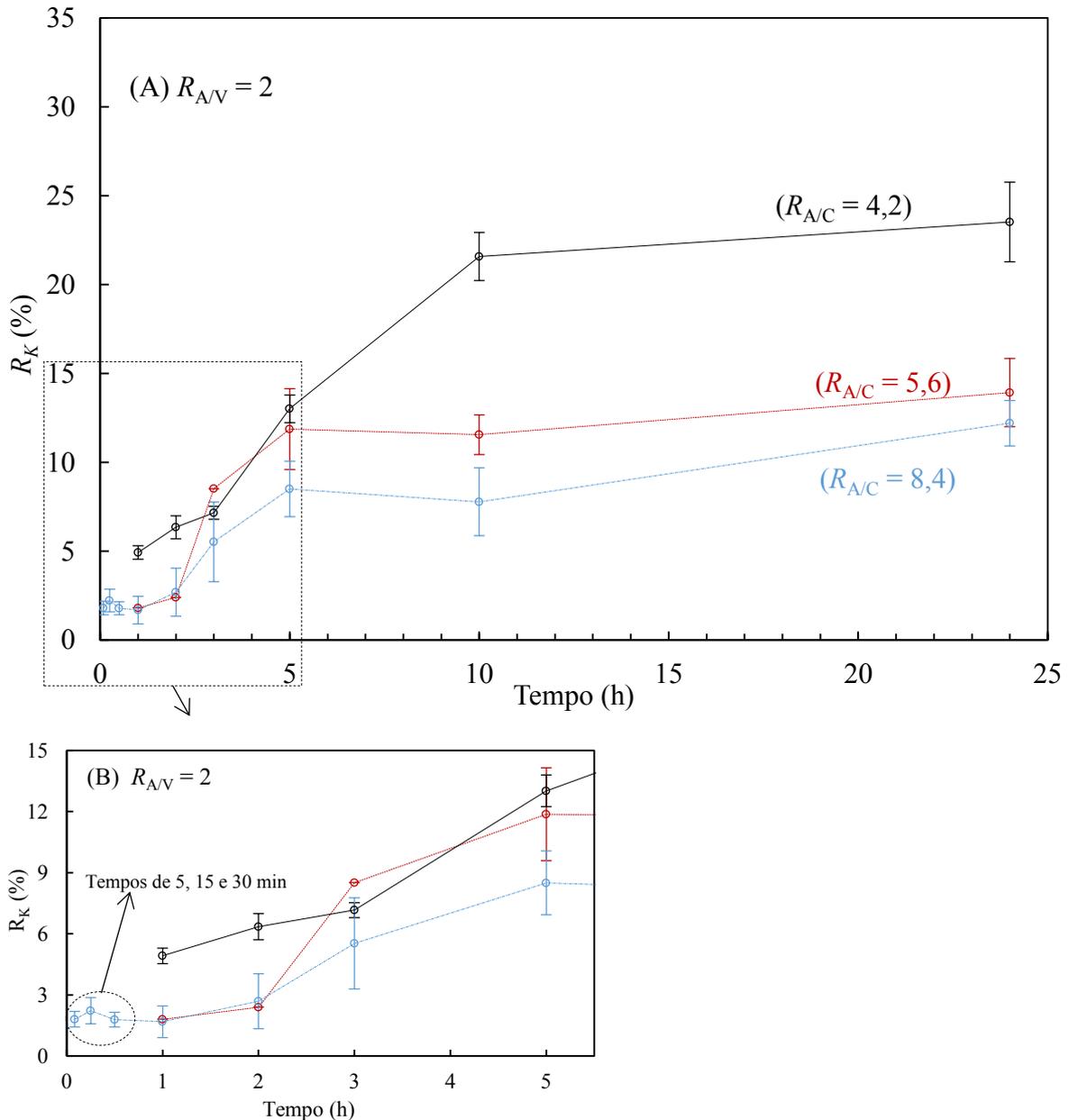
Nesses resultados serão apresentados todos os tratamentos realizados ao longo da pesquisa. Todas as reações ocorrem basicamente como indicado a seguir.



4.1.1 *Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 2*

Os percentuais de recuperação de potássio obtidos nas reações a partir dos tratamentos com $R_{A/V}$ de 2, estão ilustrados na Figura 13.

Figura 13: Porcentagens de potássio recuperado (R_K) em relação ao tempo de reação nos três tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 2. A) Figura com todos os resultados; B) Ampliação da Figura nos tempos iniciais para melhor visualização.



Na Figura 13, os pontos indicam as porcentagens de recuperação de potássio obtidas em cada tempo de reação. Em todos os tratamentos as recuperações de potássio aumentam entre os tempos de 1 h e 5 h. Nos tratamentos com $R_{A/C}$ de 5,6 e 8,4 ocorre estagnação na taxa de recuperação após 5 h, indicando um pequeno aumento do percentual de potássio extraído entre 5 e 24 h de reação. O mesmo não ocorre para o tratamento com $R_{A/C}$ igual a 4,2, visto que, entre 5 e 10 h de reação, a porcentagem de recuperação ainda continua aumentando, e

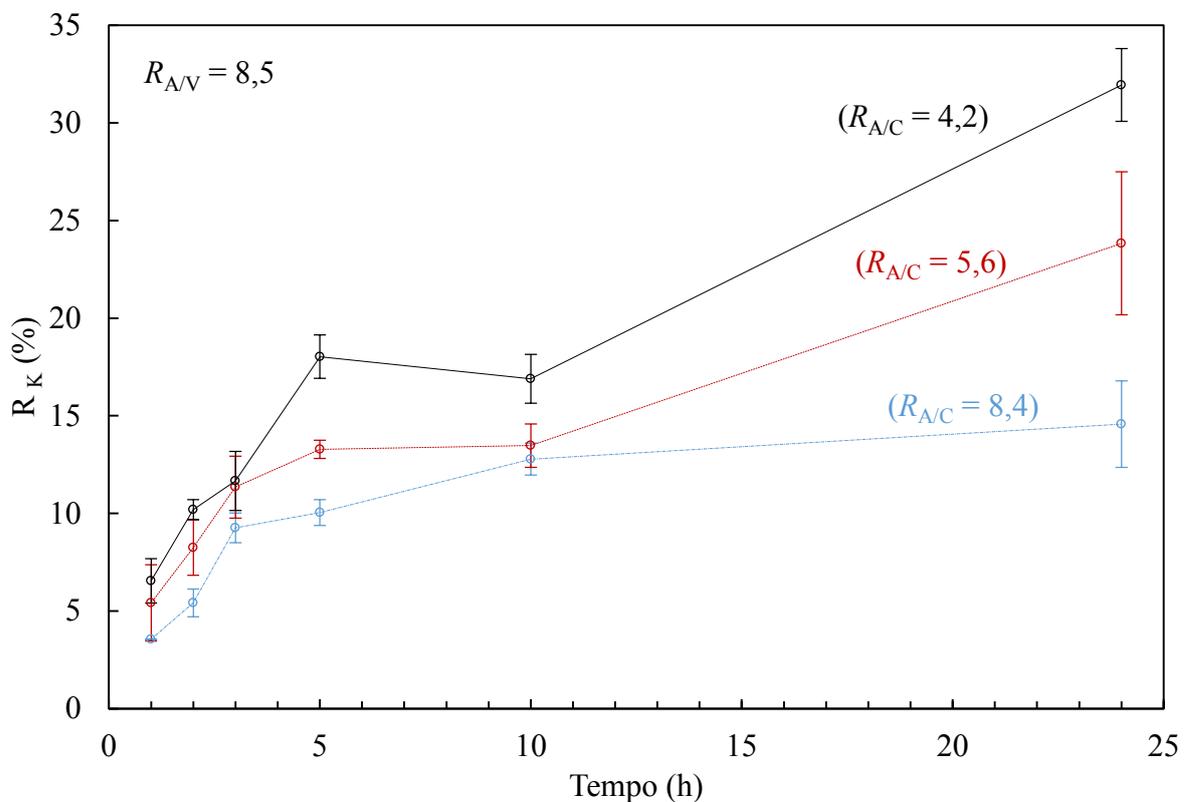
após esse tempo a linha se aproxima de uma constante. As reações com 5, 15 e 30 min na $R_{A/C}$ de 8,4 não apresentaram valores de recuperação relevantes.

É interessante notar, quando se compara os três tratamentos, que a razão entre a água e o hidróxido de cálcio ($R_{A/C}$) alimentado nos reatores está influenciando diretamente na recuperação de potássio, já que o tratamento com menor $R_{A/C}$, geralmente apresentou maiores percentuais de potássio recuperado com o tempo de reação, de forma que em 24 h mais de 23 % de potássio foi convertido, já nos outros tratamentos as porcentagens de potássio não alcançaram 14 %.

4.1.2 Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 8,5

Os percentuais de recuperação de potássio obtidos nas reações a partir dos tratamentos com $R_{A/V}$ de 8,5, estão apresentados na Figura 14.

Figura 14: Porcentagens de potássio recuperado (R_K) em relação ao tempo de reação nos três tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 8,5.



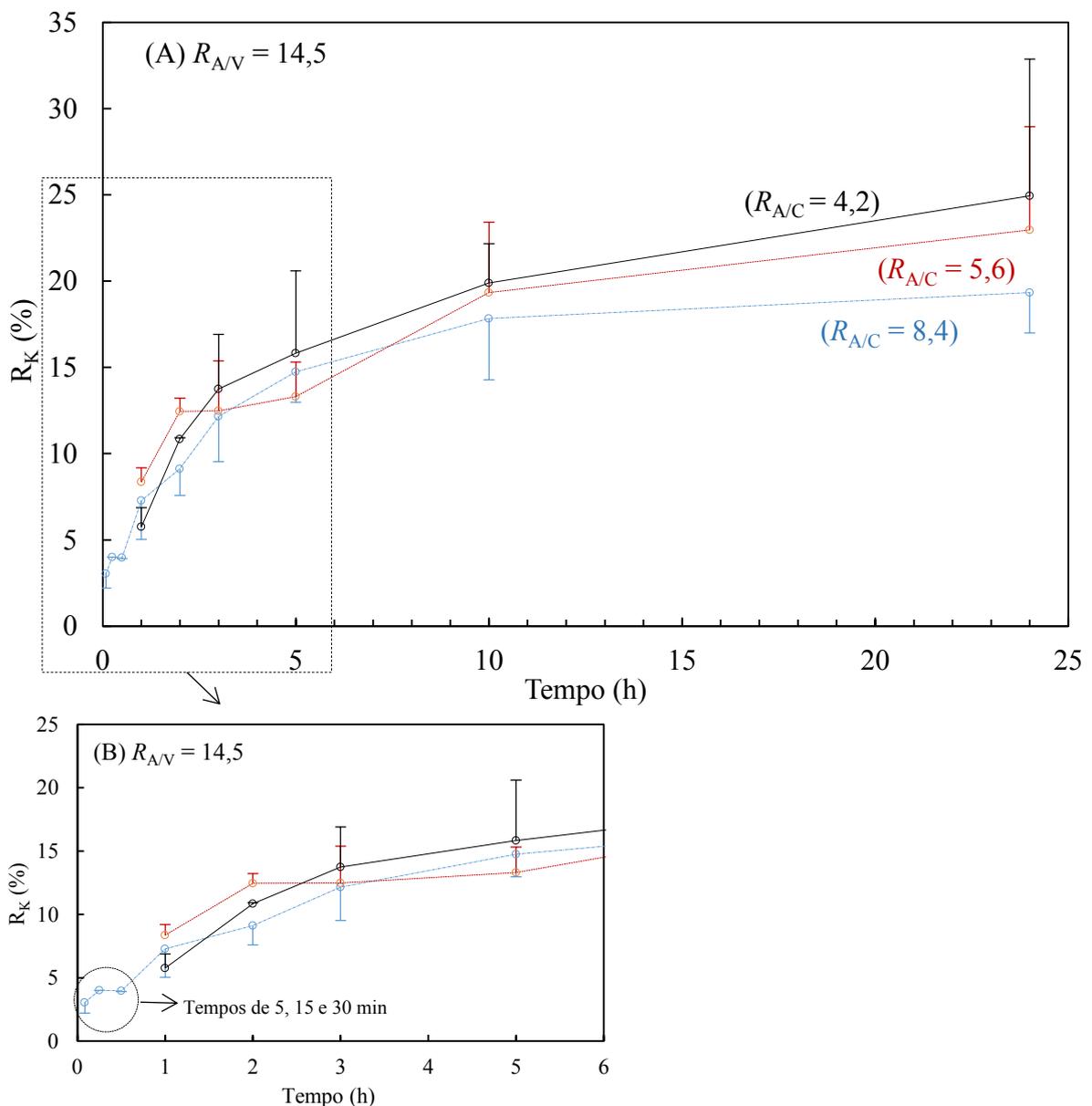
Analisando a Figura 14, fica claro que o Tratamento com $R_{A/C}$ de 8,4 apresenta os menores percentuais de recuperação do potássio na $R_{A/V}$ de 8,5. Para os tratamentos com $R_{A/C}$ iguais a 5,6 e 4,2, entre 10 e 24 h as recuperações aumentaram consideravelmente, sendo que,

na $R_{A/C}$ de 4,2 o percentual de potássio solúvel quase dobrou entre esses tempos de reação. Em todos os outros Tratamentos realizados na pesquisa essa característica não foi identificada, pois normalmente após 10 h a linha de recuperação se aproximava de uma constante.

4.1.3 Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 14,5

Os percentuais de recuperação de potássio obtidos nas reações a partir dos tratamentos com $R_{A/V}$ de 14,5, estão apresentados na Figura 15.

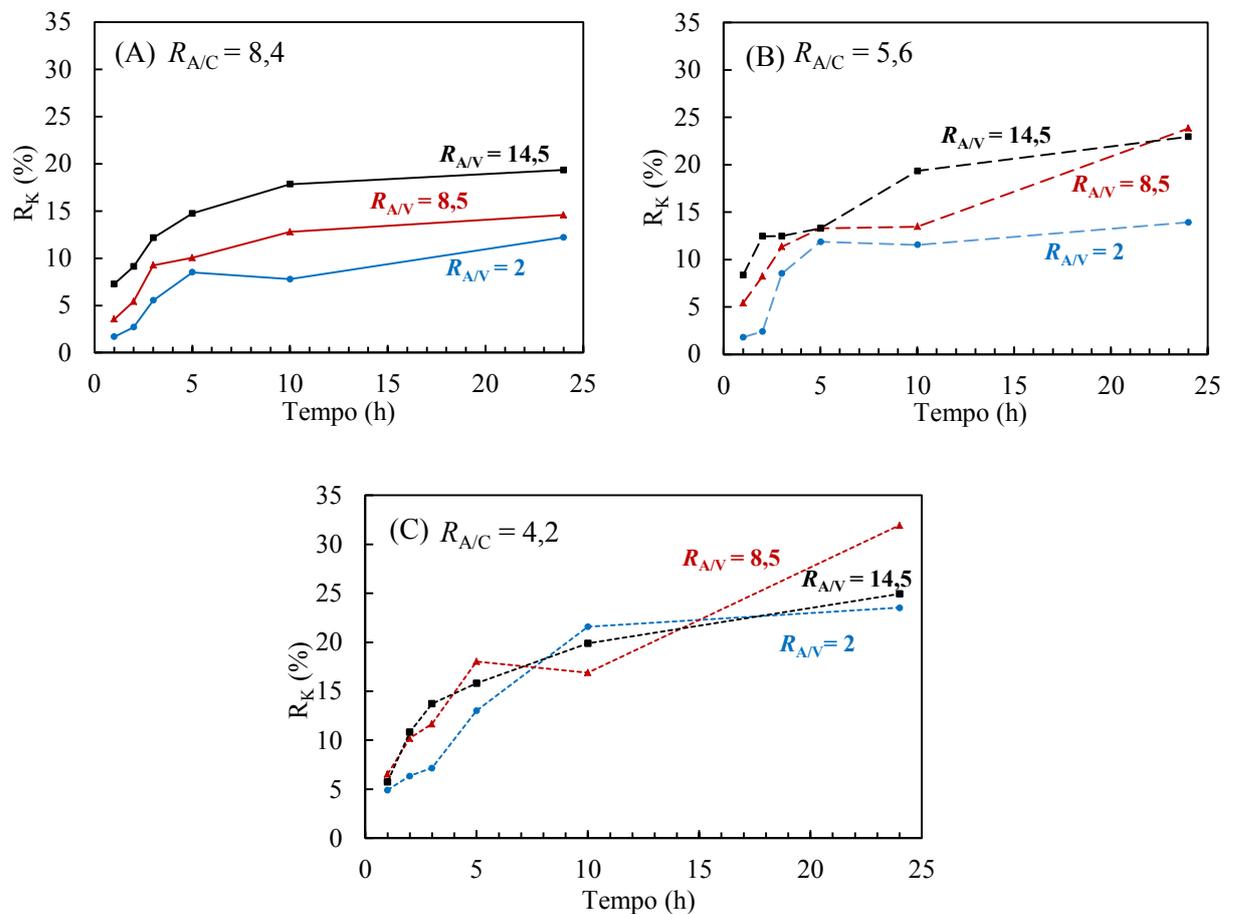
Figura 15: Porcentagens de potássio recuperado (R_K) em relação ao tempo de reação nos três tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 14,5. A) Figura com todos os resultados; B) Ampliação da Figura nos tempos iniciais para melhor visualização.



Para os tratamentos com $R_{A/V}$ de 14,5 observa-se que todos eles apresentam valores próximos de recuperação. Em 3 h de reação, por exemplo, as porcentagens de recuperação de K ficaram entre 13,74 e 12,15%, indicando pouca variação quando comparado com os tratamentos realizados em outra $R_{A/V}$.

Para todos os tratamentos apresentados com $R_{A/V}$ de 2; 8,5 e 14,5, fica evidente que a massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alimentado nos reatores interfere na recuperação de potássio, visto que, os maiores percentuais de recuperação ocorrem nos tratamentos com $R_{A/C}$ de 4,2 que corresponde a alimentação de 4,05 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Outro fator que influencia nas porcentagens de potássio solúvel é o tempo de reação, geralmente os maiores tempos apresentam as porcentagens mais elevadas de recuperação. Na sequência, as linhas de recuperação do potássio de cada tratamento com diferentes $R_{A/V}$ e massas iguais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alimentadas nos reatores também foram plotadas, Figura 16.

Figura 16: Porcentagens de R_K em relação ao tempo de reação com: A) 2,02 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e ($R_{A/C} = 8,4$); B) 3,04g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e ($R_{A/C} = 5,6$); C) 4,05g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e ($R_{A/C} = 4,2$).



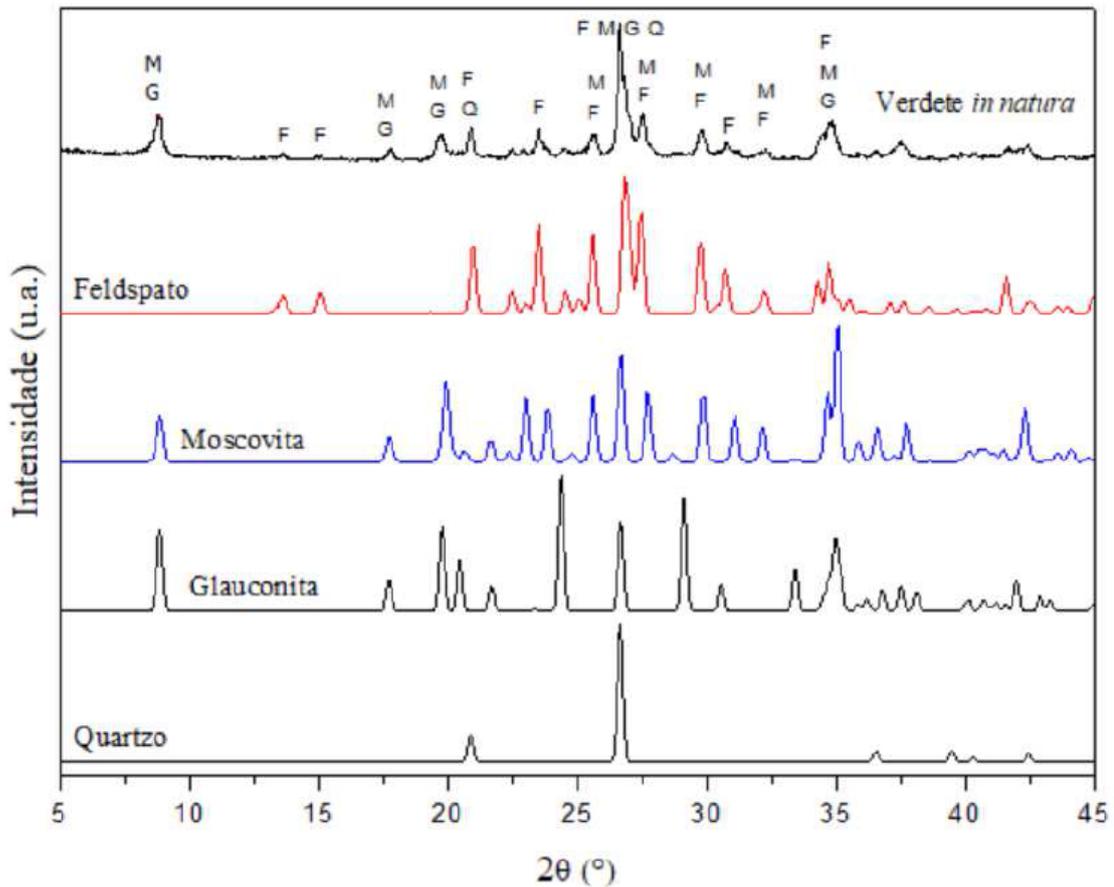
Para as reações com $R_{A/C}$ igual a 8,4 (Figura 16A), as $R_{A/V}$ maiores indicam percentuais mais elevados de R_K . Isso fica evidente, pois na $R_{A/V}$ de 2 as recuperações foram as menores em todos os tempos de amostragem, enquanto a $R_{A/V}$ de 14,5 indicou as maiores porcentagens de potássio recuperado. Nas reações com $R_{A/C}$ igual a 5,6 (Figura 16B) observa-se a mesma característica, porém, apenas em 24 h o percentual de potássio recuperado em $R_{A/V}$ de 14,5 foi menor do que na reação com $R_{A/V}$ de 8,5. O mesmo não ocorre nas reações com $R_{A/C}$ de 4,2 (Figura 16C), já que no tempo de 10 h de amostragem a maior recuperação ocorreu na reação com $R_{A/V}$ de 2, nos tempos de 5 e 24 h os maiores percentuais ocorreram nas reações com $R_{A/V}$ de 8,5. Para essas reações a $R_{A/V}$ não está influenciando as conversões de potássio solúvel.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS PRODUTOS HIDROTERMAIS

O Verdete utilizado no estudo apresenta teor mássico de K_2O maior que 11%, o que evidencia o potencial dessa rocha na produção de fertilizantes potássicos. De acordo com Prada Gamero et al. (2004) o potássio presente na composição química do Verdete está relacionado à ocorrência da glauconita, caracterizada por ser um silicato lamelar hidratado de K e Fe. Além da glauconita, o potássio no Verdete está relacionado com a presença dos feldspatos potássicos na composição dessa rocha.

Na sequência, a figura 17 ilustra o difratograma de raios X do Verdete *in natura* do ponto 3, de um feldspato potássico (neste caso uma ortoclase, ICSD 31134), da muscovita (ICSD 25803), da glauconita (ICSD 166961) e do quartzo (ICSD 174), obtidos na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) (CORDEIRO, 2018).

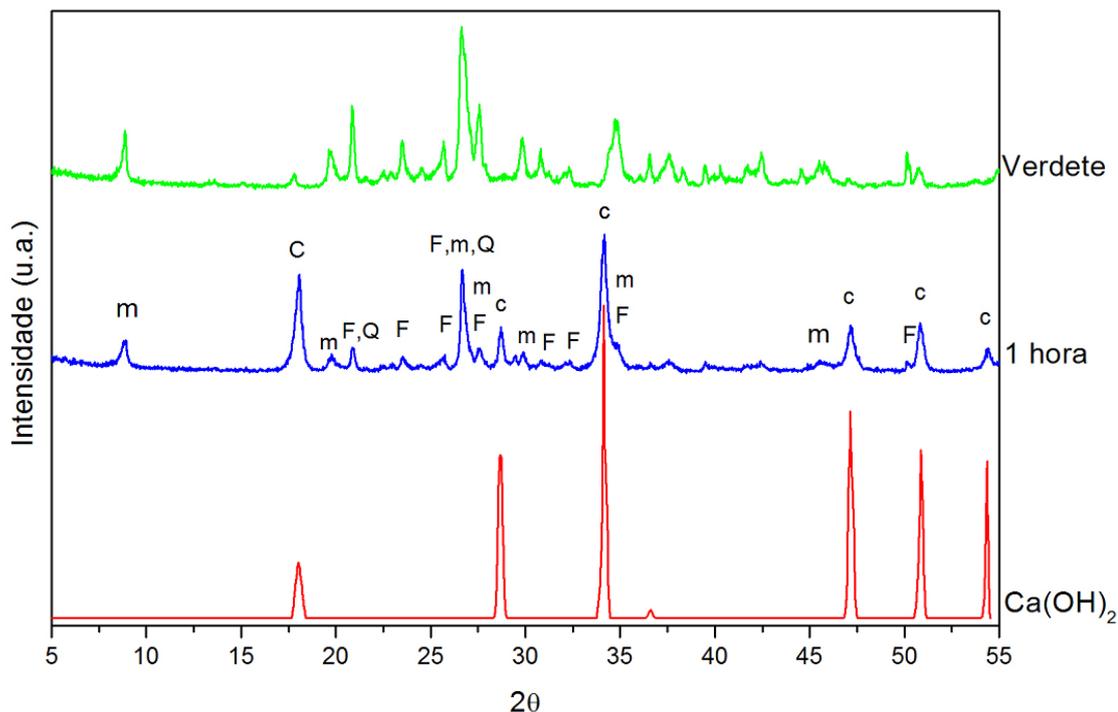
Figura 17: Difratoograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté e difratogramas padrão do feldspato potássico (F), moscovita (M), glauconita (G) e quartzo (Q).



Fonte: Cordeiro (2018).

A difração de raios X foi usada principalmente para determinar a mineralogia dos produtos hidrotermais formados. Primeiramente, foi realizada a difração nos produtos hidrotermais com 1 h de reação para analisar a compatibilidade dos picos de intensidade desse produto com o Verdete e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e assim, identificar os correspondentes de cada pico. Para isso, na Figura 18, foram ilustrados os difratogramas de raios X do Verdete *in natura*, do produto hidrotermal de 1 h de reação e do hidróxido de cálcio (ICSD 51411) obtido na base de dados (ICSD).

Figura 18: Difratomogramas de raios X do Verdete, do produto de 1 h da reação com 8,5 g de Verdete e 3,04 g de Ca(OH)_2 e do Ca(OH)_2 . $R_{A/V}$ é a razão entre as massas de água destilada e Verdete. $R_{A/C}$ é a razão entre as massas de água destilada e Ca(OH)_2 .

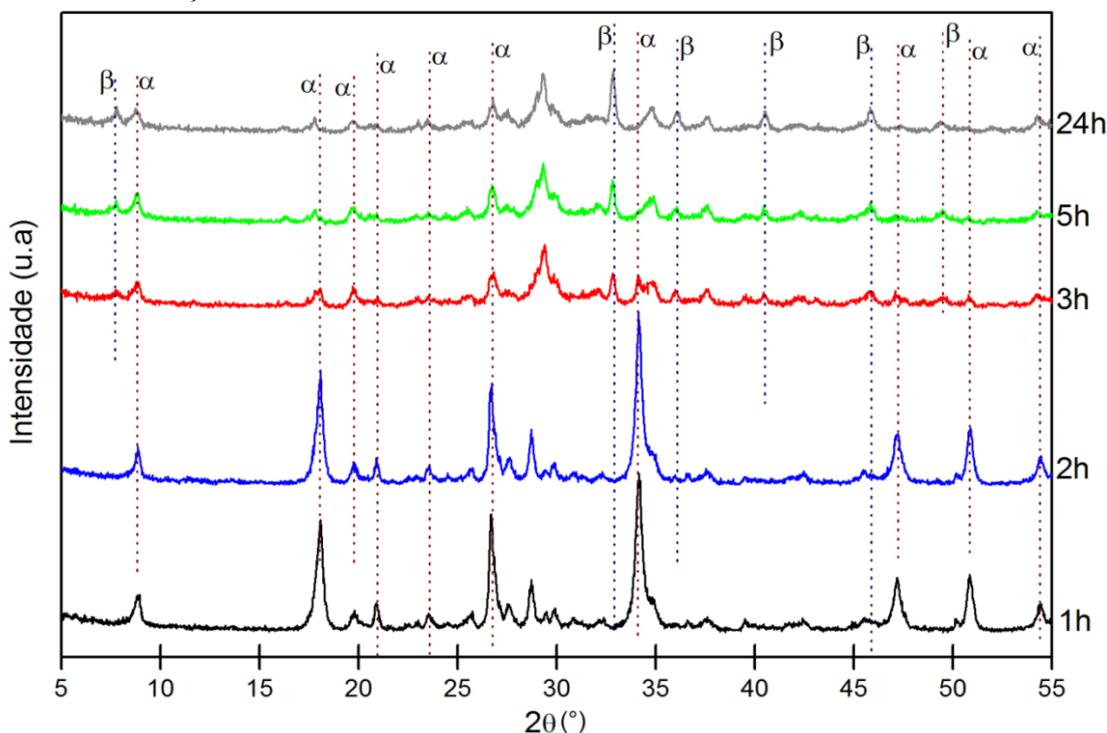


Fonte: Autor.

Na Figura 18 os picos de intensidade obtidos no difratograma do produto de 1 h de reação são bem definidos, indicando de maneira representativa a presença do hidróxido de cálcio e dos diversos minerais do Verdete. Os picos das linhas de difração dos produtos em aproximadamente $18,1^\circ$, $28,3^\circ$, $34,1^\circ$, $47,2^\circ$, $50,8^\circ$ e $54,4^\circ$ representam a composição de Ca(OH)_2 . As linhas de difração estão representando bem o Verdete e hidróxido de cálcio que foram alimentados nos reatores para o desenvolvimento das reações.

Com a finalidade de avaliar o avanço da reação ocorrida entre Verdete *in natura* e o hidróxido de cálcio, foi realizada a difração nos produtos hidrotermais da reação com $R_{A/V}$ de 2 e $R_{A/C}$ de 5,6 nos tempos de 1, 2, 3, 5 e 24 h. Na Figura 19, estão expostas as linhas de difração desses produtos.

Figura 19: Difratogramas de raios X dos produtos hidrotermais de 1, 2, 3, 5, 24 h de reação do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$. As linhas pontilhadas β indicam a formação de novas estruturas e as linhas pontilhadas α representam as estruturas que estão sendo consumidas na reação.

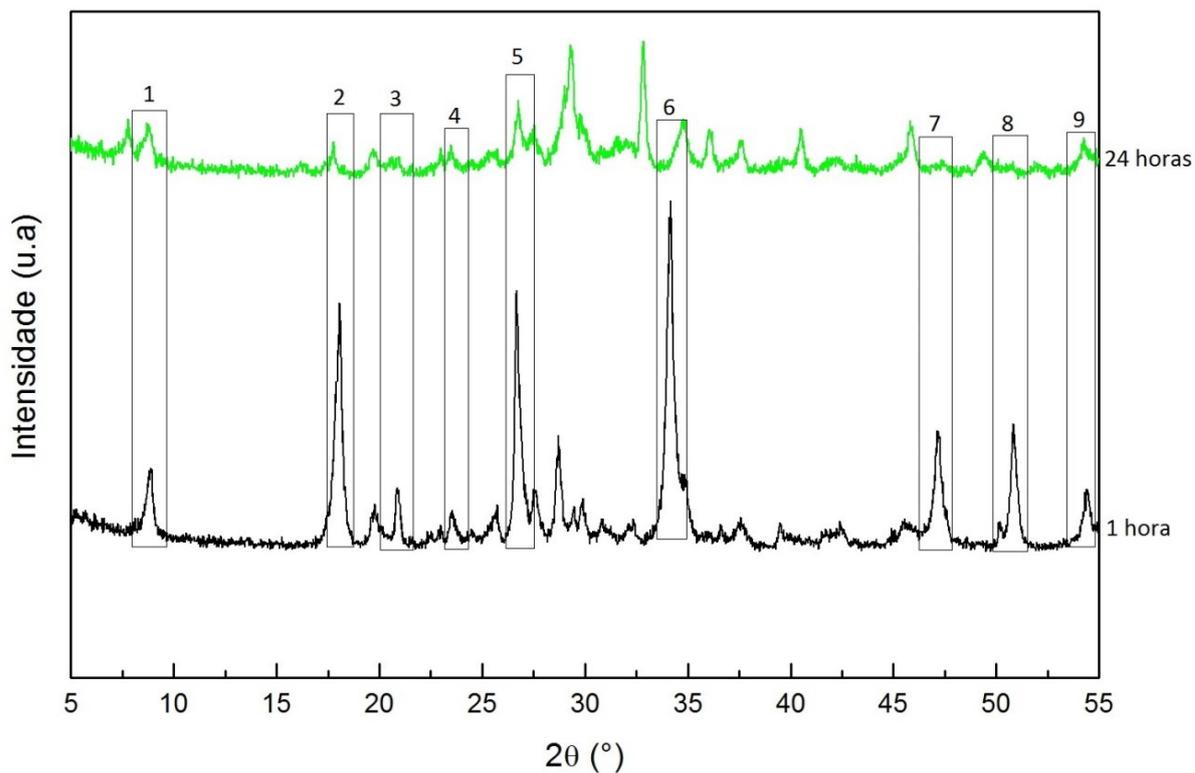


Fonte: Autor.

Analisando os difratogramas, fica evidente que está ocorrendo variações na intensidade dos picos em relação ao tempo de reação. Essas variações começam ocorrer somente nas linhas de difração de 3 h, o que sugere que a reação entre o Verdete e o hidróxido de cálcio ocorre somente após duas horas.

A partir de três horas pode-se identificar a diminuição da intensidade de diversos picos que ocorrem com maior amplitude nos produtos de 1 e 2 h. Os picos de hidróxido de cálcio em $18,1^\circ$, $28,3^\circ$, $34,1^\circ$, $47,2^\circ$, $50,8^\circ$ e $54,4^\circ$ apresentam uma queda brusca logo na terceira hora de reação. Com relação aos picos que representam a estrutura do Verdete evidencia uma queda mais gradual com o aumento do tempo de reação. Para identificar os minerais do Verdete que estão sendo consumidos ao longo do processo na reação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, foi feito um gráfico comparativo entre os produtos de 1 h e 24 h, como exposto na Figura 20.

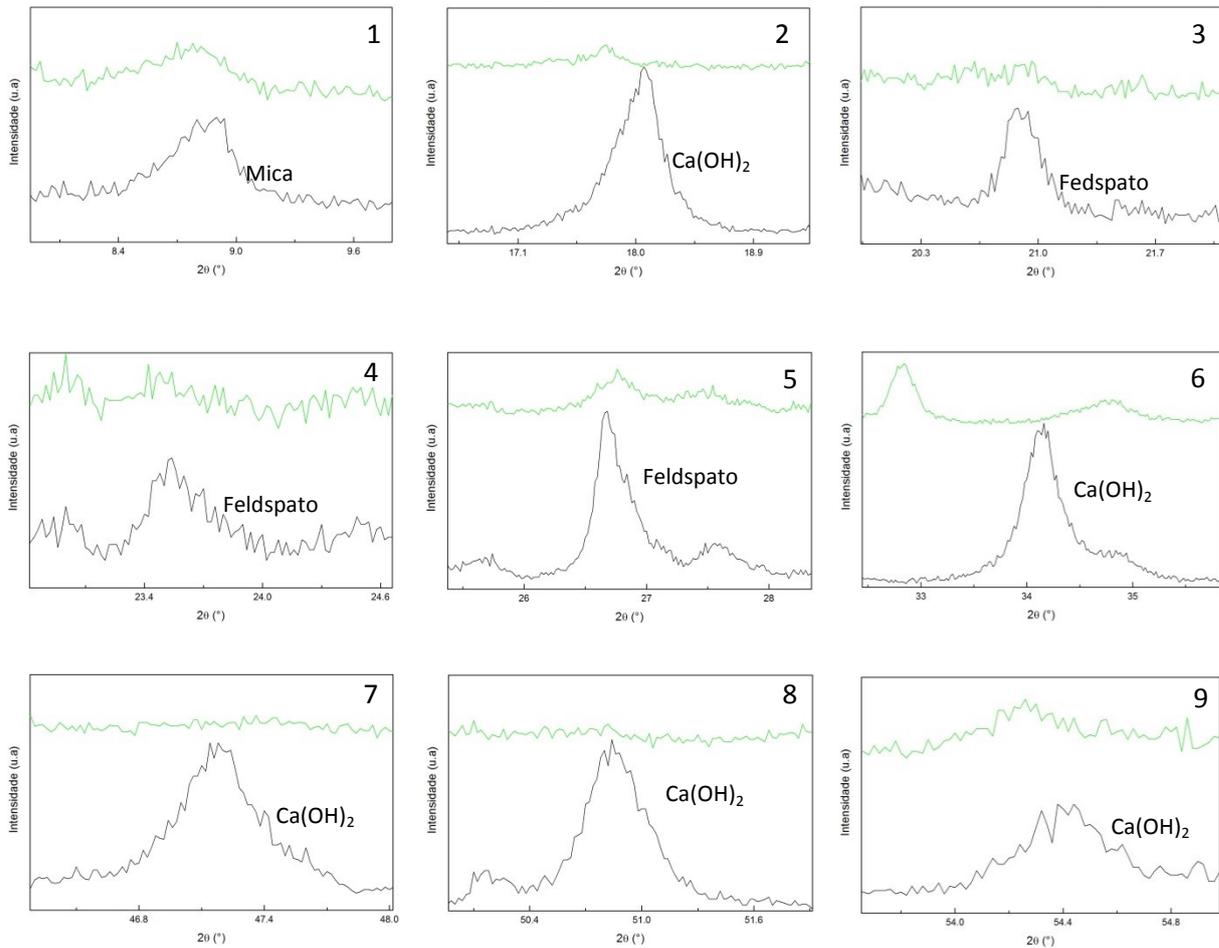
Figura 20: Difratogramas de raios X nos produtos de 1 e 24 h de reação do Tratamento com $R_{AV} = 2$ e $R_{AC} = 5,6$.



Fonte: Autor.

Na Figura 20, os picos que apresentam diminuição de intensidade mais representativa entre 1 e 24 h de reação, foram identificados com numeração de 1 a 9. A imagem em cada identificação foi ampliada para melhor visualização da queda de intensidade do pico e indicação da estrutura que está sendo consumida, conforme exposto na Figura 21.

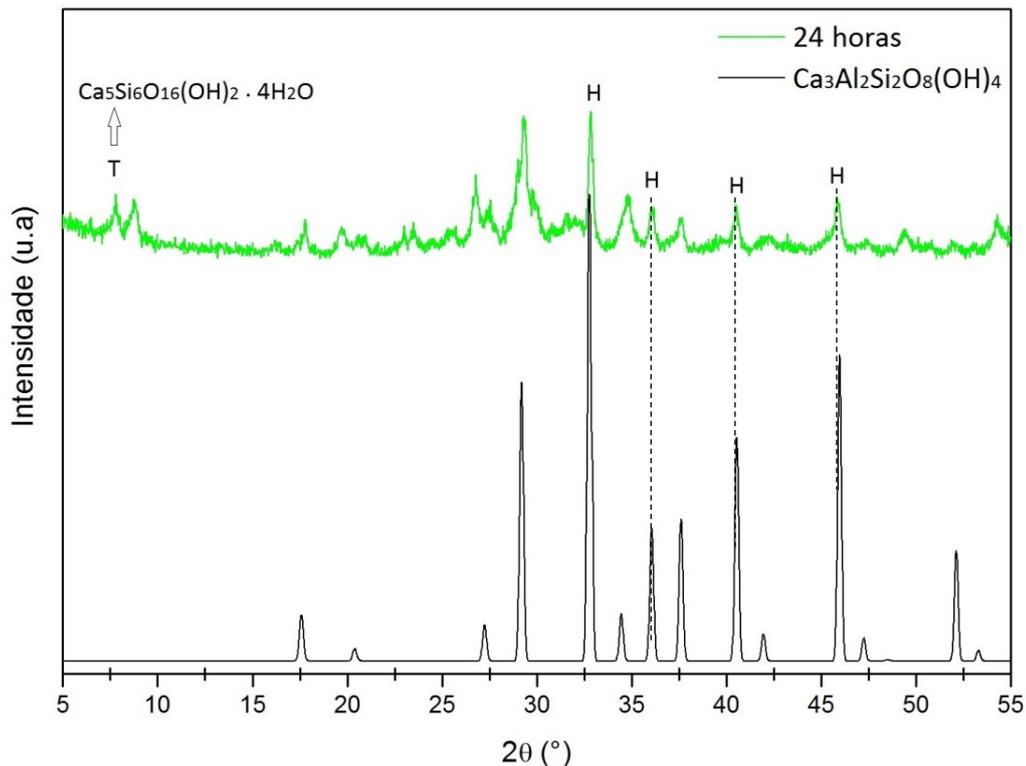
Figura 21: Difratomogramas de raios X ampliados para melhor visualização dos componentes consumidos na reação. As linhas pretas representam 1 h e a linhas verdes 24 h de reação.



Pelos difratogramas, observa-se que os picos de intensidade referentes ao hidróxido de cálcio inexistem após 24 h de reação. Em relação aos minerais presentes no Verdete consumidos na reação, sugere que o Ca(OH)_2 ataca principalmente as estruturas dos feldspatos potássicos devido a diminuição significativa dos picos de intensidade desse mineral no decorrer da reação. Essa hipótese é evidenciada na Figura 21 em 3, 4 e 5. Além disso, no gráfico 1 que ilustra o pico de intensidade referente as micas, nota-se que ocorreu uma pequena diminuição desse pico, indicando que pode estar ocorrendo pequeno consumo desses minerais. Safatle (2018) realizou reações com carbonato de cálcio calcinado e Verdete em condições semelhantes a essa pesquisa. O autor identificou que a reação que efetivamente ocorreu foi entre o hidróxido de cálcio e os feldspatos potássicos.

Com o intuito de identificar as novas fases formadas no processamento hidrotermal, como indicados na Figura 19 pelas linhas pontilhadas β , foi realizada análise de compatibilidade das linhas de difração da amostra com 24 h de reação com as linhas obtidas na base de dados ICSD. A Figura 22 ilustra os principais picos de formação de novas fases minerais.

Figura 22: Difratogramas de raio X do produto hidrotermal formado após 24 h de reação e do componente formado. O índice H indica os picos de hibschita e o índice T o pico da tobermorita.



Fonte: Autor.

Pela análise de compatibilidade das linhas de difração, sugere que no processamento hidrotermal, o principal mineral formado é o *Calcium Aluminum Hydroxide Silicate* ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) (ICSD 194816) conhecido como Hibschita (H). A evidência da formação desse composto durante a reação está apontada nos picos de intensidade em $32,7^\circ$, $36,05^\circ$, $40,5^\circ$ e $45,95^\circ$. O pico de intensidade em $8,7^\circ$ indica a formação de outra estrutura, pois a linha de difração da Hibschita não é compatível com esse pico.

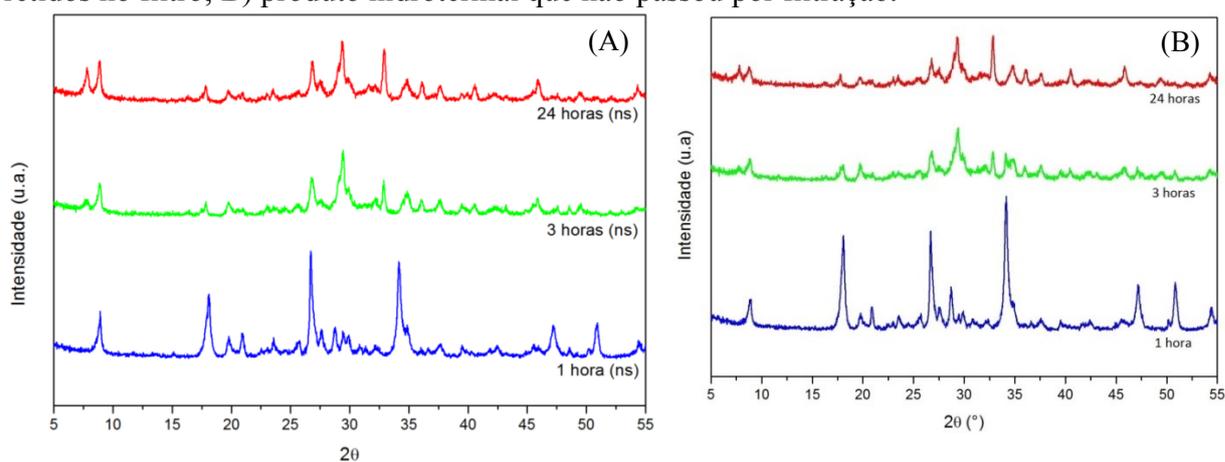
Ciceri et al. (2017), desenvolveram uma pesquisa semelhante, conduzindo reações com K- Feldspato e hidróxido de cálcio em condições hidrotermais ($T = 473 \text{ K}$; $P = 14 \text{ atm}$; $t = 5 \text{ h}$). Na pesquisa, o produto resultante também foi caracterizado usando Difração de Raios-X. Os autores mostraram que o processamento hidrotermal entre o feldspato e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acarretou

a formação de Hibschita e $(\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ mineral chamado de Tobermorita (A). Com isso, sugere-se que o pico de intensidade evidente em aproximadamente $8,7^\circ$ pode estar ocorrendo devido à formação da Tobermorita. Além disso, pela comparação dos resultados de Ciceri et al. (2017), e os obtidos nessa pesquisa, a hipótese que o hidróxido de cálcio está reagindo com o feldspato potássico fica mais contundente.

4.2.1 Caracterização dos produtos após filtração

Para avaliar os componentes solúveis e insolúveis em água dos produtos formados, foi realizada a filtração e a caracterização dos produtos de 1, 3 e 24 h de reação do Tratamento com R_{AV} de 2 e R_{AC} de 5,6. Os difratogramas da fase retida no filtro (não solúvel) e dos produtos que não passaram pelo procedimento de filtração estão apresentados na Figura 23.

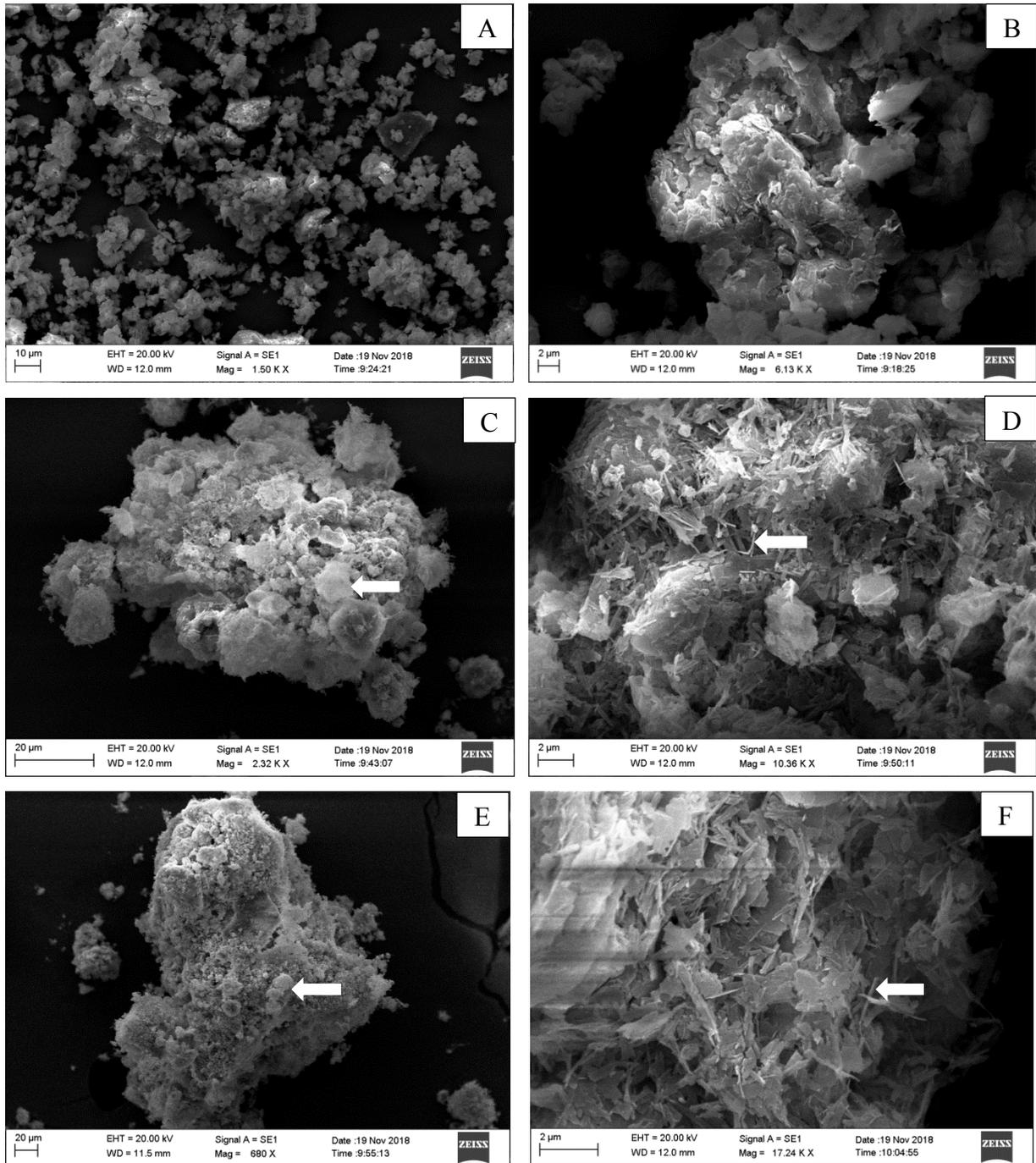
Figura 23: Difratogramas de raios X do Tratamento com $R_{AV} = 2$ e $R_{AC} = 5,6$: A) Produtos retidos no filtro; B) produto hidrotermal que não passou por filtração.



Fonte: Autor

Na Figura 23 foi realizada uma comparação das linhas de difração dos produtos insolúveis e dos produtos que não passaram por filtração prévia. Assim, pela análise dos difratogramas, fica claro que existe grande semelhança entre esses produtos, implicando que a fase insolúvel apresenta os mesmos componentes estruturais já descritos. Além disso, a estrutura da fase insolúvel também foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ilustradas nas Figuras 24.

Figura 24: Micrografia eletrônica do produto insolúvel do Tratamento com $R_{AV} = 2$ e $R_{AC} = 5,6$ obtido em: A e B 1 h de reação; C e D 3 h de reação; E e F 24 h de reação.



Fonte: Autor

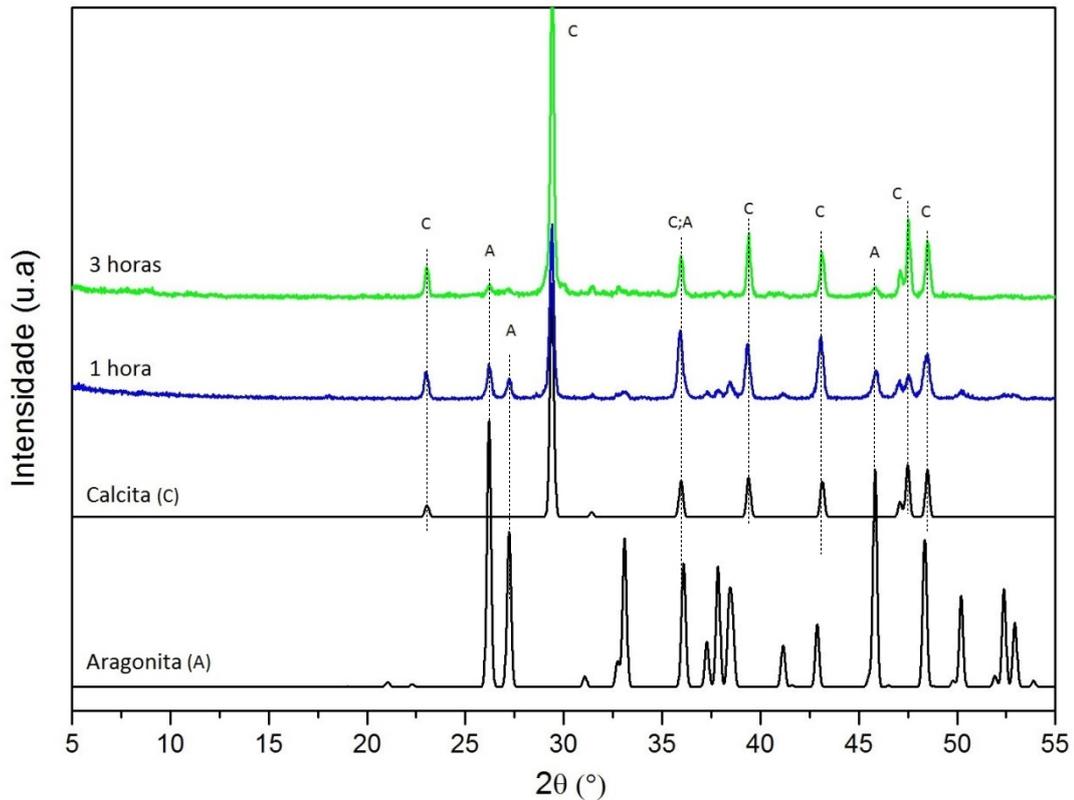
As micrografias da Figura 24 representam a fase insolúvel dos processamentos de 1, 3 e 24 h de reação do tratamento com R_{AV} de 2 e R_{AC} de 5,6. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu o estudo das microestruturas formadas ao longo do processamento hidrotérmal. Pela Figura, fica evidente as alterações nas estruturas dos produtos de 3 e 24 h, quando comparados as estruturas obtidas em 1 h de reação, o que indica

formação de novos componentes em tempos mais longos de reação. Além disso, tais resultados complementam os difratogramas de raios X da Figura 19, que sugerem que a reação ocorre efetivamente após 2 h.

As imagens obtidas por MEV dos produtos hidrotermais insolúveis de 3 e 24 h de reação, sugerem a presença de estruturas de hibschita e tobermorita. As setas indicadas na Figura 24 (C e E) apontam partículas de forma mais arredondadas e granulares de hibschita bem visíveis. Já as setas na Figura 24 (D e F), mostram partículas alongadas referentes à tobermorita. Kihara (1998) realizou um estudo com a tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), mostrando a síntese e aplicações desse mineral na engenharia de materiais. As análises por microscopia eletrônica de varredura feitas pelo autor revelaram que os cristais de tobermorita são preferencialmente tabulares e alongados, formando agregados cristalinos justapostos, sem orientação preferencial. Ciceri et al. (2017) em estudo já mencionado anteriormente, identificou a formação de tobermorita e hibschita nos processamentos hidrotermais com hidróxido de cálcio e feldspato potássico, nesse trabalho, as micrografias indicaram a presença de cristais alongados e fibrosos referentes a tobermorita e partículas redondas de hibschita. Esses trabalhos indicam que os cristais alongados e as partículas arredondadas e granulares vistos nas micrografias são realmente de tobermorita e a hibschita.

Além dos componentes insolúveis, a fase solúvel também foi analisada. Os produtos nos tempos de 1 e 3 h apresentaram fase solúvel obtidas pelo material passante no filtro, já o produto de 24 h de reação não apresentou fase solúvel, pois não foi obtido nenhum material passante pelo filtro. Os difratogramas dos componentes solúveis estão expostos na Figura 25.

Figura 25: Difratogramas de raio X do produto hidrotermal solúvel após 1 e 3 h de reação do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$ e dos componentes formados.



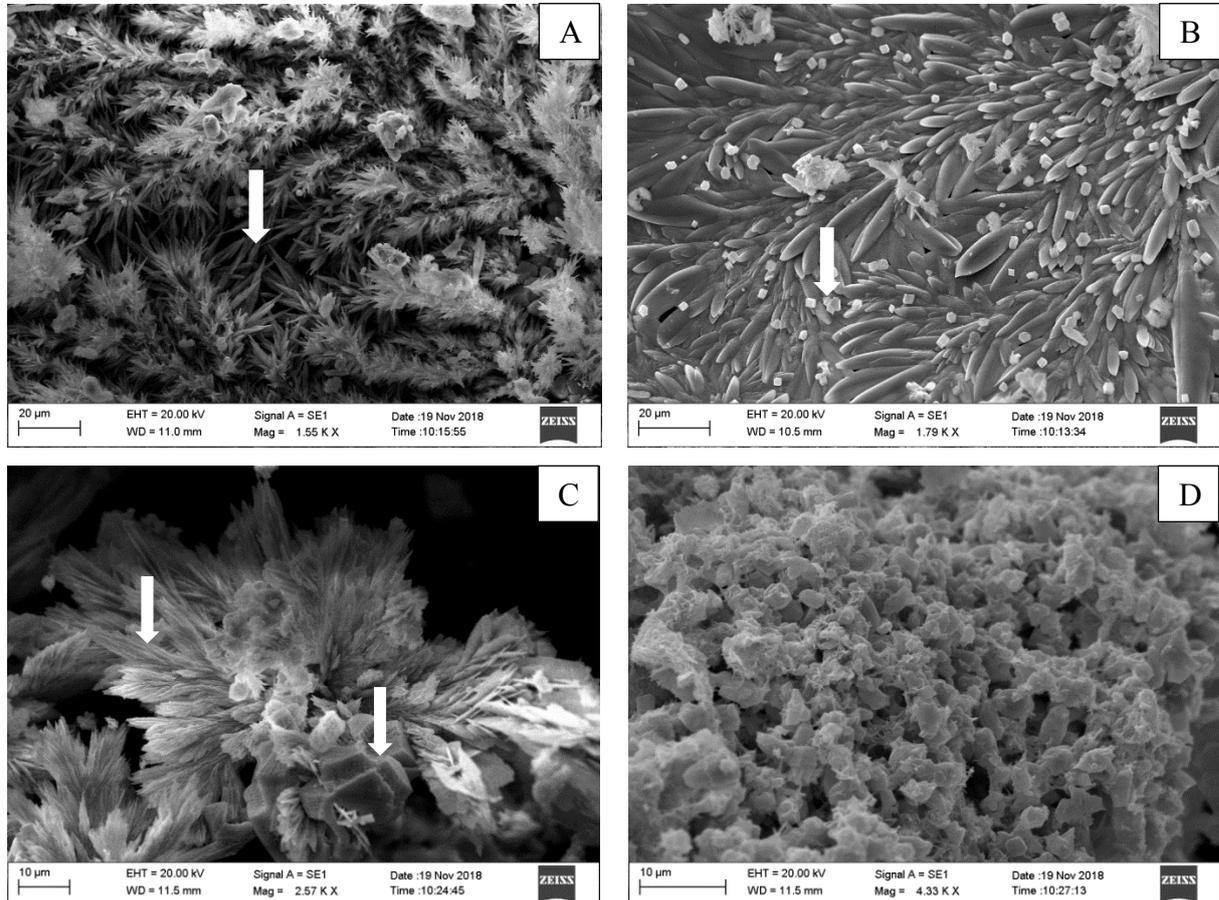
Fonte: Autor

A partir da análise de compatibilidade das linhas de difração, sugere que o produto solúvel é constituído principalmente de Carbonato de Cálcio CaCO_3 nas formas cristalinas de calcita e aragonita. De acordo Bessler e Rodrigues (2008) o carbonato de cálcio apresenta três modificações minerais, dentre elas, a calcita e a aragonita. A calcita é um dos minerais mais comuns, sendo o constituinte principal de vastas formações de rochas sedimentares de calcário. O mineral aragonita foi descoberto na Espanha e sua ocorrência está relacionada a determinadas circunstâncias físico-químicas.

Os picos de intensidade em aproximadamente $26,2^\circ$, $27,2^\circ$ e 46° indicam a presença de aragonita (ISCD 157994) na estrutura desse produto. Observa-se que esses picos apresentam maior intensidade nas amostras de 1 h de reação, de forma que em $27,2^\circ$ o pico já não é mais visível no produto de 3 h. Já os picos de intensidade em 23° , $29,5^\circ$, $39,4^\circ$, $43,1^\circ$, $47,5^\circ$ e $48,5^\circ$ sugerem a presença da calcita (ISCD 158257). E por fim, o pico em 36° indicado pelas letras C e A pode estar relacionado a calcita ou a aragonita. É interessante notar que, a maioria dos picos que representam a calcita, aumentam de intensidade com o tempo de reação.

Na sequência, a Figura 26, expõe as estruturas da fase solúvel que também foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 26: Micrografia eletrônica do produto solúvel do Tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$: A e B produto obtido em 1 h de reação; C e D produto obtido em 3 h de reação.



Fonte: Autor

Os resultados obtidos nas micrografias da fase solúvel corroboram com os difratogramas da Figura 25, já que a Figura 26 ilustra estruturas semelhantes a diferentes formas do carbonato de cálcio. Na Figura 26A, a seta pontua estruturas cristalinas aciculares parecidas com hastes pontiagudas que sugere a formação do mineral aragonita. Como visto nas micrografias, os produtos solúveis de 1 h de reação apresentam mais estruturas aciculares do mineral aragonita do que os produtos de 3 h de reação, esse fato complementa os resultados obtidos pelos difratogramas da Figura 25, que demonstram a diminuição dos picos de intensidade da aragonita com o tempo de reação.

Na Figura 26B, a seta aponta uma estrutura de cristais romboédricos bem definidos característicos do mineral calcita. Essas estruturas apresentam amplamente aglomeradas na Figura 26D. Já na Figura 26C, as setas indicam a presença de aragonita e de calcita nos

produtos solúveis de 3 h. Bessler e Rodrigues (2008) realizaram um estudo sobre os polimorfos do carbonato de cálcio e fizeram a síntese de aragonita. Nos resultados obtidos a aragonita apresentou estruturas sob forma de agulhas entrelaçadas semelhantes aos cristais da Figura 26A. Tang et al. (2009) fizeram a síntese controlada de agregados de carbonato de cálcio cristalino com morfologias incomuns. Nesse trabalho a formação dos minerais aragonita e calcita apresentaram estruturas semelhantes às observadas nos produtos solúveis de 1 e 3 h de reação.

4.3 POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

Como não foi obtido material solúvel em água no produto de 24 h de reação, indicando que essa amostra pode não apresentar componentes solúveis em água. Foi feita extrações em água destilada dos produtos obtidos nos Tratamentos com $R_{A/C} = 4,2$ e $R_{A/C} = 5,6$ para $R_{A/V}$ de 2. Assim, foi possível avaliar os percentuais de liberação do potássio em água e comparar esses percentuais com o K solúvel em ácido cítrico (Figuras 27 e 28).

Figura 27: Porcentagens de K recuperado (R_K) na extração com água e ácido cítrico no produto do Tratamento ($R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$).

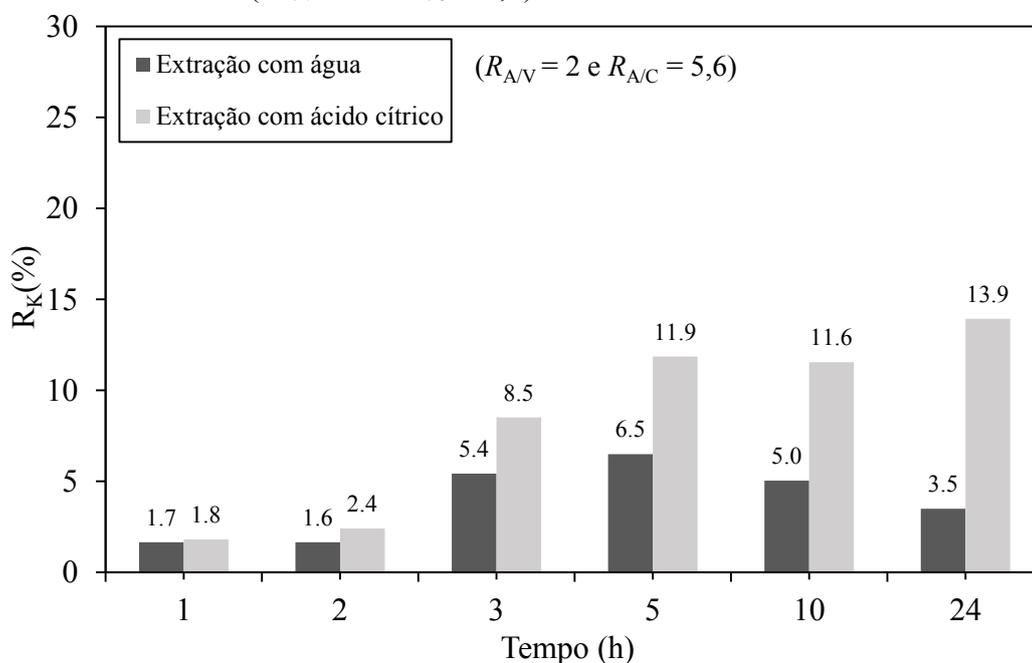
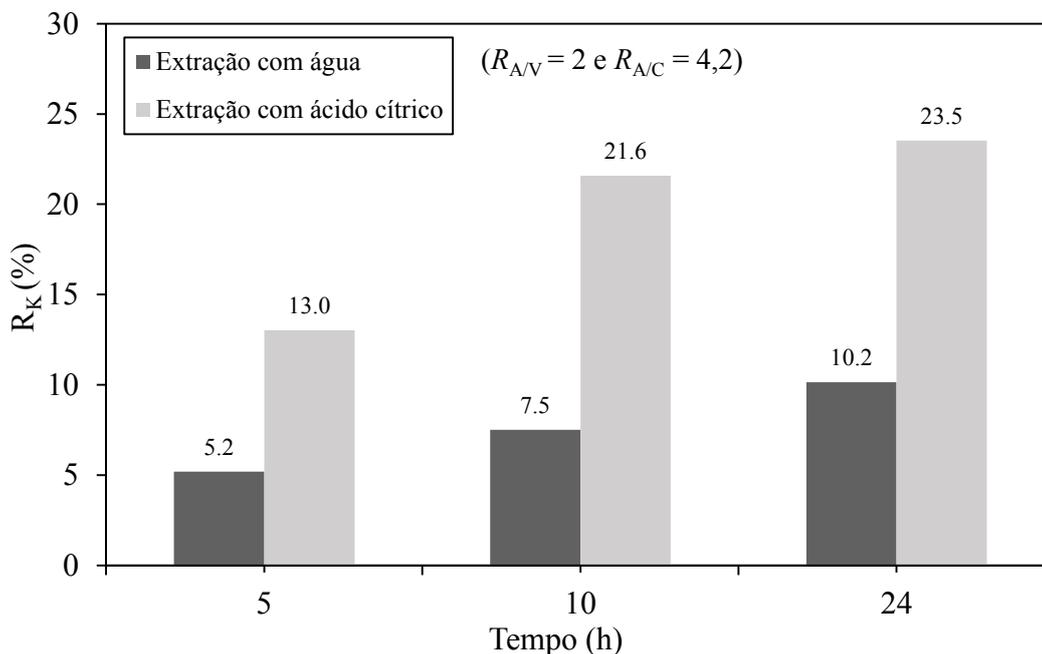


Figura 28: Porcentagens de K recuperado (R_K) na extração com água e ácido cítrico no produto do Tratamento ($R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 4,2$).



A partir dos resultados obtidos e apresentados nas Figuras 27 e 28, fica evidente que o ácido cítrico promoveu maior liberação de potássio do que a água, já que em todos os tempos de reação tanto para o tratamento com $R_{A/C}$ de 5,6 quanto para o tratamento $R_{A/C}$ de 4,2, os percentuais de R_K foram maiores nas amostras que passaram por extração em ácido cítrico 2%, indicando que esse extrator causa maior alteração na estrutura físico-química do Verdete. No tratamento com $R_{A/C}$ igual a 5,6, em média os percentuais de potássio na extração em ácido foram 2 vezes maiores do que o potássio extraído em água. No tratamento $R_{A/C}$ igual a 4,2 esses percentuais em média são 2,5 vezes maiores.

Alguns autores desenvolveram trabalhos com o Verdete e mostraram a ação do ácido cítrico na dinâmica de liberação de potássio. Martins et al. (2015) por exemplo, realizaram testes de calcinação em misturas de calcário e Verdete e apresentaram resultados após extração em água e em ácido cítrico. Os resultados indicaram maior liberação de potássio após a extração em ácido cítrico quando se comparada à utilização de água como solução extratora.

Moretti (2012), analisaram a capacidade de liberação de potássio do Verdete calcinado em diferentes temperaturas sob diferentes metodologias de extração. Nesse estudo, os teores de potássio foram significativamente maiores no processo de extração por ácido cítrico, Tabela 18.

Tabela 6: Teores de K₂O do Verdete calcinado em diferentes temperaturas sob extração em água e ácido cítrico.

| Temperatura (K) | % K ₂ O | | Ac. Cítrico/ água |
|--------------------|--------------------|-------------|----------------------|
| | Água | Ac. Cítrico | |
| 373 | 0,04 | 0,04 | 1,00 |
| 473 | 0,04 | 0,06 | 1,50 |
| 573 | 0,06 | 0,09 | 1,50 |
| 673 | 0,06 | 0,13 | 2,17 |
| 773 | 0,07 | 0,21 | 3,00 |
| 873 | 0,07 | 0,25 | 3,57 |
| 973 | 0,07 | 0,21 | 3,00 |
| 1073 | 0,08 | 0,19 | 2,38 |
| 1173 | 0,04 | 0,08 | 2,00 |
| 1273 | 0,03 | 0,06 | 2,00 |
| Média | 0,056 | 0,132 | 2,21 |

Fonte: Adaptado de Moretti (2012).

Os resultados de Moretti (2012) demonstram semelhança com os resultados obtidos no presente estudo. Em média os percentuais de potássio na extração em ácido foram 2,2 vezes maiores do que o potássio extraído em água. Pelos resultados obtidos, espera-se que esse extrator represente de maneira satisfatória o K disponível para as plantas, já que segundo Monosso et al. (2001), os ácidos orgânicos são frequentemente encontrados na região da rizosfera das plantas

Castilhos e Meurer (2001) citam a atuação dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido cítrico, na dinâmica de liberação de potássio de minerais. Além disso, os pesquisadores salientam que a relação entre a liberação de potássio e esses ácidos tem sido alvo de vários estudos, com o intuito de possibilitar o melhor entendimento da disponibilidade do potássio para as plantas.

5 CONCLUSÕES

Os tratamentos em condições hidrotermais realizados com Verdete e Ca(OH)_2 são eficientes na recuperação de potássio na rocha. Os resultados mostraram conversões maiores que 30% no tratamento ($R_{AV} = 8,5$ e $R_{AC} = 4,2$). O tempo do processo reacional e a quantidade de hidróxido de cálcio alimentado no reator influenciam diretamente na conversão de potássio solúvel, visto que, os tempos de 24 h e as alimentações de 4,05 g de Ca(OH)_2 indicaram maiores percentuais de potássio convertido.

A reação entre o Verdete e Ca(OH)_2 ocorre efetivamente após 2 h, como mostrado nos difratogramas de raios X. Após esse tempo o hidróxido de cálcio ataca principalmente os feldspatos potássicos, sendo esse, o principal contribuinte para o aumento nos teores de potássio solúvel. Assim, as evidências preliminares sugerem que o mecanismo para o aumento da disponibilidade de potássio está relacionado principalmente com a alteração hidrotérmica do feldspato potássico, ou seja, a dissolução hidrolítica da estrutura do feldspato com a incorporação do Ca no lugar de K.

Nas reações realizadas os produtos hidrotermais apresentavam formação de novas estruturas. Essas estruturas minerais identificadas pelos difratogramas e por microscopia eletrônica de varredura dos produtos não solúveis são a hibschita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) e a tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Na filtração dos produtos hidrotermais, a fase insolúvel retida no filtro, apresenta os mesmos componentes estruturais dos produtos que não passaram pelo procedimento de filtração. Já pelos resultados obtidos dos produtos solúveis, ficou evidente a partir da análise de compatibilidade das linhas de difração, que esses produtos são constituídos principalmente de Carbonato de Cálcio CaCO_3 nas formas cristalinas de calcita e aragonita.

Na comparação dos resultados de potássio disponibilizado na extração em água e ácido cítrico, ficou claro que o ácido cítrico promoveu maior extração do potássio do que a água, implicando que esse extrator causa maior alteração na estrutura físico-química do mineral. Como o ácido cítrico é um dos principais ácidos exsudados pelas raízes de plantas, acredita-se que esse extrator represente o teor de potássio disponibilizado para as plantas. Além disso, como eficiência dos fertilizantes potássicos de elevada solubilidade vem sendo bastante questionadas quando aplicados em solos intemperizados, espera-se que a utilização

do Verdete seja viável, já que a baixa solubilidade em água pode influenciar na diminuição da lixiviação do potássio e perda desse nutriente no solo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É fundamental a continuação das pesquisas a respeito do tema, por isso, sugere-se para trabalhos futuros:

- Realizar reações hidrotermais do Verdete com Ca(OH)_2 em diferentes temperaturas.
- Realizar reações com reatores sob agitação.
- Aprofundar nos estudos relacionados a cinética da reação para obter melhor entendimento sobre o mecanismo reacional.
- Realizar experimentos a partir da aplicação dos produtos hidrotermais formados em culturas para avaliar a eficiência do produto como fertilizante potássico. Além disso, sugere-se que os cultivos sejam realizados na cultura da cana de açúcar, já que o Brasil aplica grandes quantidade de KCl nas plantações, e nos dias atuais, isso está gerando grandes problemas ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **Quim. Nova**, Brasília, v. 31, n. 1, p.178-180, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100032>

CARA, D. V. C.; ROCHA, D. L.; CUNHA, C. D.; RIZZO, A. C. L.; SÉRVULO, E. F. C. Solubilização Biológica de Potássio. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 42p. (Série Tecnologia Ambiental, 66), 2012.

CASTILHOS, R. M. V.; MEURER, E. J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul, **Ciência Rural**, v. 31, n. 6, p. 979-983, 2001.

<https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000600010>

CHEN, J.; GABELMAN, W. H. Morphological and physiological characteristics of tomato roots associated with potassium-acquisition efficiency. **Scientia Horticulturae**, v. 83, n. 3-4, p.213-225, mar. 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0304-4238\(99\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4238(99)00079-5)

CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; ALLANORE, A. Potassium fertilizer via hydrothermal alteration of K-feldspar ore. **Green Chem.** v. 19, n. 21, p.5187-5202, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C7GC02633A>

COLA G. P. A.; SIMÃO J. B. P - Rochagem como forma alternativa de suplementação de potássio na agricultura agroecológica. **Revista Verde**, Mossoró – RN, v.7, n. 1, p. 1-8, Jan. 2012.

CORDEIRO, Laryssa Christina Batista. **Análise da viabilidade de recuperar potássio de siltitos verdes por flotação em célula**. 2018. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018

COSTA, M. M.; SILVA, M. O. A indústria química e o setor de fertilizantes. In: SOUZA, F. L. (Ed.). BNDES 60 anos: perspectivas setoriais. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES, v. 2. p. 12-60, 2012.

DALCIN, Gisela. **Seleção de microrganismos promotores da disponibilidade de nutrientes contidos em rochas, produtos e rejeitos de mineração**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006.

EICHLER, V.; LOPES, A. S. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (*Zea mays L.*), em solo de textura argilosa. **Revista ciência prática**, v. 7, n. 2, p. 136-146, 1983.

FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; MATHEUS, R. R. 2009. Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. BNDES. Disponível em:

<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2667/1/BS%2029%20Principais%20empresas%20e%20grupos%20brasileiros_P.pdf>. Acesso em: 05 de abril 2019.

PRADA-GAMERO, R. M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 2, p.233-243, abr. 2004.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832004000200002>

GODFRAY, H.C.J.; BEDDINGTON, J. R.; CRUTE, I. R.; HADDAD, L.; LAWRENCE, D.; MUIR, J. F.; PRETTY, J.; ROBINSON, S.; THOMAS, S. M.; TOULMIN, C. Food security: the challenge of feeding 9 billion people. **Science**, v. 327, p. 812–818, fev. 2010.
<https://doi.org/10.1126/science.1185383>

HARBEN, P. W. The industrial minerals handbook II: A guide to markets, specifications, and prices. Arby Industrial Minerals Division Metal Bulletin. PLC, Londres, 1995.

HONGWEN, M.; SHUANGQING, S.; MEITANG, L.; HONG, Z.; YINGBIN, W.; HONGBIN, Q.; PAN, Z.; WENGUI, Y. 20 Years Advances in Preparation of Potassium Salts from Potassic Rocks: A Review. **Acta Geologica Sinica - English Edition**, v. 89, n. 6, p.2058-2071, dez. 2015.
<https://doi.org/10.1111/1755-6724.12617>

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**, 6. Ed, 2011. Disponível em:<<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001150.pdf>>. Acesso em 01 de abril de 2019.

INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE - IPNI. Disponível em <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#evolucao>. Acesso 11 de Abril de 2019.

ISHERWOOD K. F. O Uso de Fertilizantes Minerais e o Meio Ambiente, publicado pela International Fertilizer Industry Association (IFA) – original / United Nations Environment Programme – edição revisada - (UNEP), França. Edição em português pela Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), 2000.

KIHARA, Y. A síntese da tobermorita e sua aplicação na engenharia de materiais. São Paulo. **Boletim ig-usp**, n. 9, p. 177-180, 1991.
<https://doi.org/10.11606/issn.2317-8078.v0i9p177-180>

KINPARA, D. I. A importância estratégica do potássio para o Brasil. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2003. 27 p. (Embrapa Cerrados. Documentos, 100).

LEITE, P. C. **Efeito de tratamentos térmicos em misturas de Verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na mistura de potássio e fósforo**. 1985. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1985.

LIMA, O. N. B.; UHLEIN, A.; BRITO, W. Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra da Saudade e geologia do depósito fosfático de Cedro do Abaeté, Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 4, p. 204-215, 2007.
<https://doi.org/10.25249/0375-7536.200737S4204215>

- LOPES-ASSAD, M. L.; ROSA, M. M.; ERLER, G.; CECCATO-ANTONINI, S. R. Solubilização de pó-de-rocha por *Aspergillus niger*, **Espaço e Geografia**, v. 9, n. 1, p. 1-17. 2006.
- LOUREIRO, F. E. L.; NASCIMENTO, M. Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. (Série Estudos e Documentos, 53).
- LUZ, P. H. C.; RAFAEL, O.; CESAR, V. G.; ARISTIDES, Q. T.; SACCO, A. W.; REGIS, I. Otimização da aplicação de corretivos agrícolas e fertilizantes. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 129, p. 1-13, 2010.
- MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V.; MATOS, M. S. F. Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: *Agrominerais – Potássio*. CETEM 2ª edição, 2008. Cap. 9, p 205-221.
- MARTINS, E. S.; RESENDE, A. V.; OLIVEIRA, C. G.; FURTINI NETO, A. D. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: Cetem, 2010. Cap. 5, p. 89-104.
- 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, n. 1, p. 66-72, 2015.
<https://doi.org/10.1590/1983-40632015v4527917>
- MEDEIROS, J. S.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, H. C.; ARRUDA, J. A.; VIEIRA, M. S. Formas de potássio em solos representativos do Estado da Paraíba. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 45, n. 2, p.417-426, 2014.
<https://doi.org/10.1590/S1806-66902014000200025>
- MENOSSO, O.G.; COSTA, J. A.; ANGHINONI, I.; BOHNEN, H. Crescimento radicular e produção de ácidos orgânicos em cultivares de soja com diferentes tolerâncias ao alumínio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 11, p. 1339-1345, nov. 2001.
<https://doi.org/10.1590/S0100-204X2001001100003>
- 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.
- MORETTI, Bruno da Silva. **Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- NAÇÕES UNIDAS, 2017. Perspectivas da População Mundial. Disponível em:<
<https://www.un.org/en/>>. Acesso em: 20 Jan. 2019.
- NASCIMENTO, M.; LOUREIRO, F. E. V. L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004 (Série Estudos e Documentos, 61).
- NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. M.; LOUREIRO, F. E. L. Rochas e Minerais

Indústrias – Capítulo 8: Agrominerais – Potássio. CETEM, 2ª edição. 2008.

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

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, n. 5, p. 832-836, 2004.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500026>

OLIVEIRA, L. A. M.; SOUZA, A. E. Balanço Mineral Brasileiro 2001: potássio. DNPM/SE, Brasília, v. 21, p. 95-96. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-potassio>>. Acesso em: 13 de abril 2019.

OLIVEIRA, L. A. M. Sumário Mineral 2015: potássio. DNPM/SE, Brasília, v. 35, p. 94-95, 2015.

PNA, Potassium Nitrate Association – **Funções do N e K na nutrição de plantas**. 2018. Disponível em: <<http://www.kno3.org/pt/product-features-a-benefits/roles-of-n-and-k-in-plant-nutrition>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

PRAJAPATI, K.; MODI, A. H. The importance of potassium in plant growth – a review. **Indian Journal Of Plant Sciences**, v. 1, n. 02-03, p.177-186, 2012.
<https://doi.org/10.4236/ajps.2012.32021>

REETZ, Harold F. Fertilizantes e seu uso eficiente; tradução: Alfredo Scheid Lopes. – São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos –ANDA, 2017. 178 p.

RIBEIRO, L. S.; SANTOS, A. R.; SOUZA, L. F. S.; SOUZA, J. S. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **Revista brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, n. 34, p. 891-897, 2010.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300030>

RUIZ, H.A.; MIRANDA, J.; CONCEIÇÃO, J. C. S. Contribuição dos mecanismos de fluxo de massa e de difusão para o suprimento de K, Ca, Mg às plantas de arroz. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 23, n. 4, p. 1015-1018, 1999.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06831999000400029>

SAATH, K. C. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 56, n. 2, p.195-212, jun. 2018.
<https://doi.org/10.1590/1234-56781806-94790560201>

SAFATLE, Frederico Amorim. **Solubilização de potássio durante lixiviação ácida e básica de siltitos verdes em reatores pressurizados**. 2018. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; COSTA, L. M.; ABRAHÃO, W. A. P.; NOVAIS, R. F.; CANTARUTTI, R. B. Thermal and chemical solubilization of verdete for use as potassium fertilizer. **International Journal Of Mineral Processing**, v. 140, p.72-78, jul. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.05.003>

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; VERGUTZ, L.; COSTA, R. F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. **Journal Of Plant Nutrition And Soil Science**, v. 179, n. 4, p.547-556, 15 jun. 2016.

<https://doi.org/10.1002/jpln.201500484>

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. D.; PACHECO, A. A.; VERGUTZ, L.; SOUZA-FILHO, L. F. S.; ABDALA, D. B. Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms. **International Journal Of Mineral Processing**, v. 159, p.16-21, fev. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.12.004>

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress In Materials Science**, v. 57, n. 4, p.804-874, maio 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.002>

SILVA, A. A.; LANA, R. M. Q. Incubação do verdete com diferentes fontes de ácidos para disponibilização de potássio, cálcio, magnésio do solo. **Holos**, v. 5, p.73-83, 1 out. 2015.

<https://doi.org/10.15628/holos.2015.3210>

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**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p.1062-1074, 16 jun. 2012.

<https://doi.org/10.1590/S1517-70762012000300004>

SPANOS, N.; KOUTSOUKOS, P. G. The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase. **Journal of Crystal Growth**, n. 191, p.783-790, 1998.

[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00385-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00385-6)

TANG, H.; YU, J.; ZHAO, X. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 4, p.831-835, abr. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.002>

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

VAN STRAATEN, P. *Agrogeology: The use of rocks for crops*. Canada: Enviroquest Limited and Peter van Straaten, 2007, 440p.

YAMADA, T. Resistência das plantas as pragas e doenças 2004. In: *Informações Agronômicas*. Piracicaba-SP, n. 108, p. 1-7, Dez. 2004.

APÊNDICE A

Nesse apêndice será apresentado todo o equacionamento utilizado nas planilhas eletrônicas para obter os resultados.

Cálculo do teor de K_2O no produto hidrotermal a partir da quantidade de Verdete e $Ca(OH)_2$ alimentado nos reatores (Equação 2):

$$T_{K_2O} = \frac{V \times 0,11}{(V+C)} \quad (2)$$

Sendo: V a massa de Verdete alimentado nos reatores em g; C a massa de $Ca(OH)_2$ alimentado nos reatores em g; 0,11 é teor de K_2O presente na amostra de Verdete.

Cálculo do teor de K no produto hidrotermal a partir do teor de K_2O (equação 3):

$$T_K = \frac{[(T_{K_2O} \times 2) \times 39,1]}{94,2} \quad (3)$$

Sendo: T_{K_2O} o teor de K_2O ; 39,1 a massa de 1 mol de K; 94,2 a massa de 1 mol de K_2O .

Cálculo da massa de potássio extraído (K_E) em g (equação 4):

$$K_E = \left(\frac{C_K}{1000000} \right) \times 100 \times 10 \quad (4)$$

Sendo: C_K a concentração de potássio em ppm; 100 o volume da solução de ácido cítrico usado na extração em mL; 10 o fator de diluição.

Cálculo da massa de Verdete usada para extração V_A em g (equação 5):

$$V_A = p \times \frac{V}{(V+C)} \quad (5)$$

Sendo: V a massa de Verdete alimentado nos reatores em g; C a massa de $Ca(OH)_2$ alimentado nos reatores em g; p a massa do produto hidrotermal (Verdete + $Ca(OH)_2$) em g.

Cálculo da massa de K alimentado (K_A) a partir de V_A (equação 6):

$$K_A = V_A \times \frac{9,36}{100} \quad (6)$$

Sendo: V_A a massa de Verdete usada para extração; 0,936 o teor de K no Verdete utilizado.

Cálculo da porcentagem de recuperação de K (R_K) (equação 7):

$$R_K(\%) = 100 \times \left(\frac{K_E}{K_A} \right) \longrightarrow R_k(\%) = 100 \times \left[\frac{\left(\frac{C_K}{1000000} \right) \times 100 \times 10}{1 \times \left(\frac{1}{1+R_{A/V}/R_{A/C}} \right) \times \frac{9,36}{100}} \right] \quad (7)$$

APÊNDICE B

Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 2

Para os tratamentos com $R_{A/V}$ de 2, as quantidades em massa de Verdete, Ca(OH)_2 e H_2O alimentadas nos reatores são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Massa de Verdete, Ca(OH)_2 e H_2O nos reatores.

| $R_{A/V}$ | $R_{A/C}$ | Verdete (g) | Ca(OH)_2 (g) | H_2O (g) |
|-----------|-----------|-------------|-----------------------|--------------------------|
| | 8,4 | | 2,02 | |
| 2 | 5,6 | 8,5 | 3,04 | 17 |
| | 4,2 | | 4,05 | |

Para todos esses tratamentos foram realizadas amostragens em triplicata com os tempos de 1, 2, 3, 5, 10 e 24 h de reação. Com o intuito de saber o que acontece na reação antes de 1 h, foram feitas amostragens no Tratamento com $R_{A/C}$ igual a 8,4 com tempos de 5, 15 e 30 min de reação. Além disso, a extração e leitura das amostras sem nenhum tratamento térmico também foram realizadas. Os teores de potássio solúvel obtidos por fotometria de chama nos tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 2 estão expostos nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 8,4$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 75,64 | 1,17 | 0,14 | 1,55 |
| $(R_{A/V} = 2 \text{ e } R_{A/C} = 8,4)$ | 0,0833 | 75,15 | 1,36 | 0,17 | 1,81 |
| | 0,25 | 75,50 | 1,68 | 0,21 | 2,23 |
| | 0,50 | 75,78 | 1,36 | 0,17 | 1,79 |
| | 1 | 76,41 | 1,29 | 0,16 | 1,69 |
| | 2 | 77,73 | 2,10 | 0,25 | 2,69 |
| | 3 | 76,22 | 4,21 | 0,52 | 5,53 |
| | 5 | 76,42 | 6,50 | 0,80 | 8,50 |
| | 10 | 77,12 | 6,01 | 0,73 | 7,78 |
| | 24 | 76,01 | 9,28 | 1,14 | 12,21 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Tabela 9: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 5,6$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 69,43 | 0,74 | 0,10 | 1,07 |
| $(R_{A/V} = 2 \text{ e } R_{A/C} = 5,6)$ | 1 | 69,12 | 1,25 | 0,17 | 1,81 |
| | 2 | 69,12 | 1,66 | 0,22 | 2,40 |
| | 3 | 69,28 | 5,90 | 0,80 | 8,52 |
| | 5 | 69,61 | 8,25 | 1,13 | 11,87 |
| | 10 | 69,11 | 8,08 | 1,08 | 11,56 |
| | 24 | 69,16 | 9,63 | 1,30 | 13,93 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Tabela 10: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 4,2$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 63,63 | 1,17 | 0,17 | 1,84 |
| $(R_{A/V} = 2 \text{ e } R_{A/C} = 4,2)$ | 1 | 63,54 | 3,13 | 0,46 | 4,92 |
| | 2 | 63,55 | 4,03 | 0,59 | 6,35 |
| | 3 | 63,70 | 4,56 | 0,67 | 7,16 |
| | 5 | 63,52 | 8,27 | 1,22 | 13,02 |
| | 10 | 63,52 | 13,71 | 2,02 | 21,59 |
| | 24 | 63,64 | 14,97 | 2,20 | 23,52 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Analisando as tabelas 8, 9 e 10, fica evidente que a quantidade de potássio solúvel (K_E) geralmente aumenta com o passar do tempo de reação. A Tabela 8, por exemplo, que representa o Tratamento com $R_{A/C}$ de 8,4, indica que em 1 h de reação, para 76,41 mg de K_A , ocorreu recuperação de 1,29 mg de K_E , já em 24 h de reação a conversão foi de 9,28 mg de K_E em 76,01 mg de K_A . Isso ocorre de forma semelhante em todos os tratamentos. Nesse tratamento, as reações de 5, 15 e 30 min não apresentaram conversões significativas.

Quando se comparam os três tratamentos, fica claro que a quantidade de hidróxido de cálcio está influenciando totalmente nas conversões de potássio solúvel. O Tratamento $R_{A/C}$ igual a 4,2, por exemplo, com 4,05 g de Ca(OH)_2 , geralmente apresenta maiores percentuais

de K_E/K_A com o tempo de reação, de forma que em 24 h mais de 23 % de potássio foi recuperado, já nos outros tratamentos a porcentagem de potássio solúvel não alcançou 14 %. Isso fica mais evidente quando se analisa a Figura 13 do texto.

É muito interessante notar a relação entre o potássio recuperado e a rocha Verdete, indicado pela porcentagem de K_E/V_A . Essa relação mostra de maneira mais direta a quantidade de potássio que foi possível solubilizar da rocha que estamos utilizando no estudo. Nesse sentido observa-se que os percentuais aumentam com o tempo de reação e a melhor recuperação conversão foi de 2,20% no tratamento com $R_{A/C}$ de 4,2.

Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 8,5

Para os tratamentos com $R_{A/V}$ de 8,5, as quantidades em massa de Verdete, $Ca(OH)_2$ e H_2O alimentadas nos reatores são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Massa de Verdete, $Ca(OH)_2$ e H_2O nos reatores.

| $R_{A/V}$ | $R_{A/C}$ | Verdete (g) | $Ca(OH)_2$ (g) | H_2O (g) |
|-----------|-----------|-------------|----------------|------------|
| | 8,4 | | 2,02 | |
| 8,5 | 5,6 | 2 | 3,04 | 17 |
| | 4,2 | | 4,05 | |

Nesses tratamentos foram realizadas amostragens em triplicata com os tempos de 1, 2, 3, 5, 10 e 24 h de reação. Os teores de potássio solúvel obtidos por fotometria de chama nos tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 8,5 estão expostos nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 8,4$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 46,90 | 1,17 | 0,23 | 2,49 |
| $(R_{A/V} = 8,5 \text{ e } R_{A/C} = 8,4)$ | 1 | 45,28 | 1,60 | 0,33 | 3,54 |
| | 2 | 45,38 | 2,45 | 0,51 | 5,41 |
| | 3 | 46,06 | 4,26 | 0,87 | 9,26 |
| | 5 | 45,44 | 4,56 | 0,94 | 10,04 |
| | 10 | 45,57 | 5,82 | 1,20 | 12,78 |
| | 24 | 45,92 | 6,69 | 1,36 | 14,58 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Tabela 13: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 5,6$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 37,52 | 1,17 | 0,29 | 3,12 |
| $(R_{A/V} = 8,5 \text{ e } R_{A/C} = 5,6)$ | 1 | 37,38 | 2,02 | 0,51 | 5,41 |
| | 2 | 37,55 | 3,10 | 0,77 | 8,24 |
| | 3 | 37,60 | 4,27 | 1,06 | 11,34 |
| | 5 | 37,45 | 4,97 | 1,25 | 13,28 |
| | 10 | 37,34 | 5,03 | 1,26 | 13,47 |
| | 24 | 37,51 | 8,94 | 2,23 | 23,83 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Tabela 14: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 4,2$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 31,30 | 1,17 | 0,35 | 3,74 |
| $(R_{A/V} = 8,5 \text{ e } R_{A/C} = 4,2)$ | 1 | 32,41 | 2,12 | 0,61 | 6,55 |
| | 2 | 32,48 | 3,31 | 0,95 | 10,20 |
| | 3 | 32,22 | 3,76 | 1,09 | 11,66 |
| | 5 | 32,30 | 5,82 | 1,68 | 18,03 |
| | 10 | 32,27 | 5,45 | 1,58 | 16,89 |
| | 24 | 32,27 | 10,31 | 2,99 | 31,95 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Pelas tabelas 12, 13 e 14, observa-se que a quantidade de potássio solúvel (K_E) aumenta com o passar do tempo de reação. No Tratamento com $R_{A/C}$ de 8,4, com 1 h de reação, a conversão do potássio alimentado em solúvel é de aproximadamente 3%, já em 24 h essa conversão chega a quase 15%. Os maiores percentuais de recuperação de K ocorreram no tratamento com $R_{A/C}$ igual a 4,2, em que, após 24 h de reação a quantidade de potássio extraído em relação ao potássio alimentado foi de 31,95%. Com relação à porcentagem de K_E/V_A , no tratamento com $R_{A/C}$ de 4,2, ocorre conversão de aproximadamente 3% de potássio solúvel no Verdete, ou seja, em cada tonelada de Verdete, obtém-se em 24 h dessa reação, 30 kg de potássio disponível.

Tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 14,5

Para os tratamentos com $R_{A/V}$ de 14,5, as quantidades em massa de Verdete, Ca(OH)_2 e H_2O alimentadas nos reatores são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Massa de Verdete, Ca(OH)_2 e H_2O nos reatores.

| $R_{A/V}$ | $R_{A/C}$ | Verdete (g) | Ca(OH)_2 (g) | H_2O (g) |
|-----------|-----------|-------------|-----------------------|--------------------------|
| | 8,4 | | 2,02 | |
| 14,5 | 5,6 | 1,17 | 3,04 | 17 |
| | 4,2 | | 4,05 | |

Foram realizadas amostragens em triplicata com os tempos de 1, 2, 3, 5, 10 e 24 h de reação. Com a finalidade de saber o que acontece na reação antes de 1 h, foram feitas amostragens no Tratamento com $R_{A/C}$ de 8,4 com tempos de 5, 15 e 30 min de reação. Os teores de potássio solúvel obtidos por fotometria de chama nos tratamentos com $R_{A/V}$ igual a 14,5 estão expostos nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 8,4$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|---|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 34,92 | 1,17 | 0,31 | 3,35 |
| $(R_{A/V} = 14,5 \text{ e } R_{A/C} = 8,4)$ | 0,0833 | 32,64 | 0,99 | 0,29 | 3,05 |
| | 0,25 | 32,72 | 1,31 | 0,37 | 4,01 |
| | 0,50 | 32,99 | 1,31 | 0,37 | 3,97 |
| | 1 | 32,92 | 2,40 | 0,68 | 7,28 |
| | 2 | 32,77 | 2,99 | 0,85 | 9,11 |
| | 3 | 32,82 | 3,99 | 1,14 | 12,15 |
| | 5 | 32,74 | 4,83 | 1,38 | 14,75 |
| | 10 | 32,69 | 5,83 | 1,67 | 17,84 |
| 24 | 32,75 | 6,33 | 1,81 | 19,34 | |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Tabela 17: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 5,6$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|---|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 26,43 | 1,17 | 0,41 | 4,43 |
| $(R_{A/V} = 14,5 \text{ e } R_{A/C} = 5,6)$ | 1 | 26,30 | 2,20 | 0,78 | 8,37 |
| | 2 | 26,31 | 3,28 | 1,17 | 12,45 |
| | 3 | 26,29 | 3,28 | 1,17 | 12,48 |
| | 5 | 26,43 | 3,52 | 1,27 | 13,31 |
| | 10 | 26,48 | 5,13 | 1,81 | 19,34 |
| | 24 | 26,77 | 6,15 | 2,15 | 22,97 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Tabela 18: Teores médios de K solúvel, K alimentado e Verdete alimentado em extração de 1000 mg de produto hidrotermal ($R_{A/C} = 4,2$) com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|---|-----------|------------|-------|-----------------|-----------|
| | | K_A | K_E | K_E/V_A | K_E/K_A |
| Branco | 0 | 21,24 | 1,17 | 0,52 | 5,51 |
| $(R_{A/V} = 14,5 \text{ e } R_{A/C} = 4,2)$ | 1 | 22,46 | 1,29 | 0,54 | 5,76 |
| | 2 | 22,43 | 2,43 | 1,01 | 10,84 |
| | 3 | 22,53 | 3,10 | 1,29 | 13,74 |
| | 5 | 22,49 | 3,56 | 1,22 | 15,83 |
| | 10 | 22,55 | 4,49 | 1,86 | 19,90 |
| | 24 | 22,37 | 5,58 | 2,33 | 24,94 |

K_A é a quantidade de potássio do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico; K_E é a quantidade de potássio extraído ou solúvel de K_A ; V_A é a quantidade de verdete do produto hidrotermal que foi usado para extração em ácido cítrico.

Analisando as tabelas 16, 17 e 18, observa-se que a quantidade de potássio solúvel (K_E) geralmente aumenta com o tempo de reação em cada tratamento. No tratamento com $R_{A/C}$ de 8,4, as reações de 5, 15 e 30 min não apresentaram recuperações significativas. Comparando os tratamentos para $R_{A/V}$ de 14,5, fica claro que a quantidade de hidróxido de cálcio não está influenciando de maneira representativa na recuperação de potássio como nos tratamentos de $R_{A/V}$ de 2 e 8,5. Isso pode estar ocorrendo devido à pequena quantidade de Verdete alimentado na reação.

A extração em ácido cítrico do Verdete *in natura* também foi realizada e os resultados estão ilustrados na Tabela 19.

Tabela 19: Teores médios de K solúvel, K alimentado em extração de 1000 mg de Verdete *in natura* com solução de ácido cítrico 2% (m/m).

| Tratamento | Tempo (h) | Massa (mg) | | Massa/massa (%) | |
|--------------------------|-----------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | K _A | K _E | K _E /V _A | K _E /K _A |
| Verdete <i>in natura</i> | 0 | 94,10 | 1,17 | 0,12 | 1,24 |

APÊNDICE C

Relação entre a perda de água e as leituras de potássio

No estudo, o desenvolvimento do processo reacional ideal não ocorreu de início. Nas primeiras reações realizadas observaram-se problemas relacionados à perda de água e consequente diminuição da pressão interna nos reatores. Assim, varias modificações e reparos foram realizados no procedimento e nos reatores, para que não ocorresse a perda de massa com o tempo de reação. A partir desse momento, o material alimentado no reator era pesado antes e após as reações, com o intuito de avaliar a perda de água e como essa perda relacionava com as leituras de potássio realizadas no fotômetro de chamas. As Figuras 29, 30, 31, 32, 33 e 34 ilustram a relação entre a leitura e os percentuais de perda de água.

Figura 29: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento com $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 8,4$.

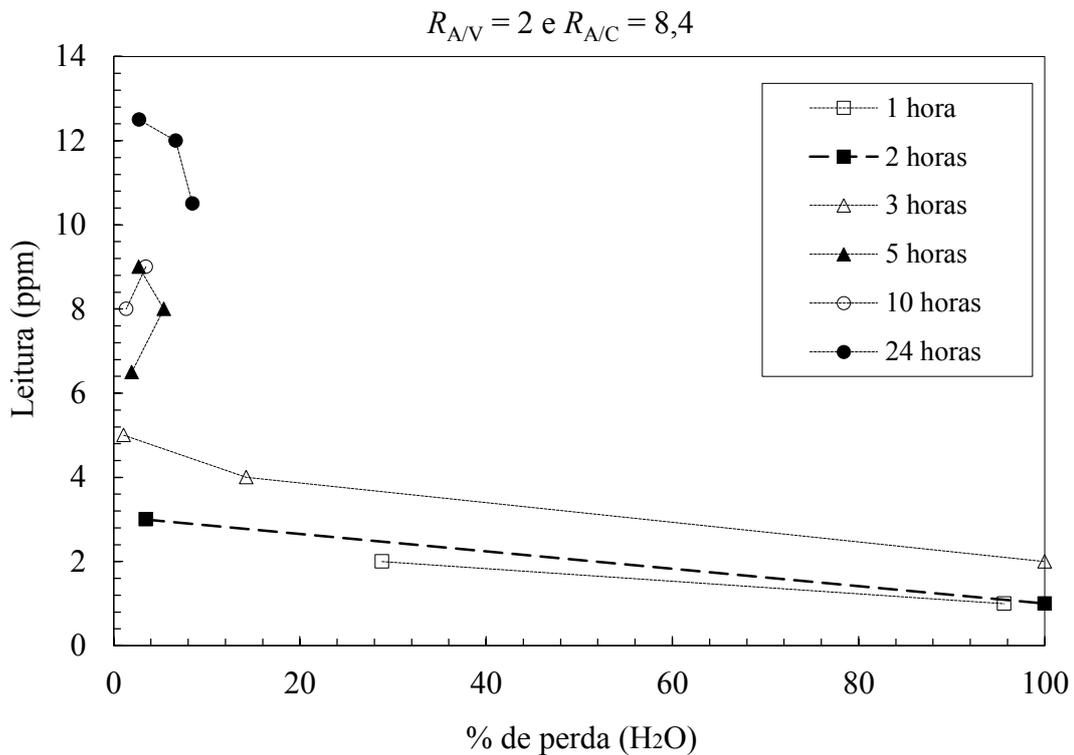


Figura 30: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 5,6$.

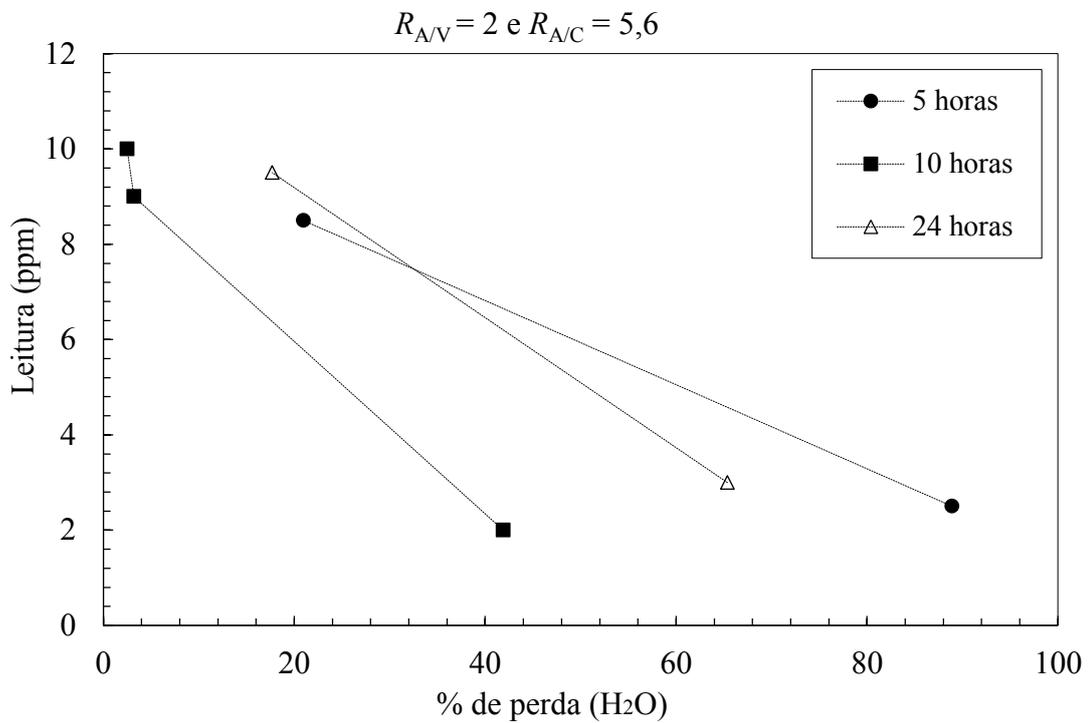


Figura 31: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 4,2$.

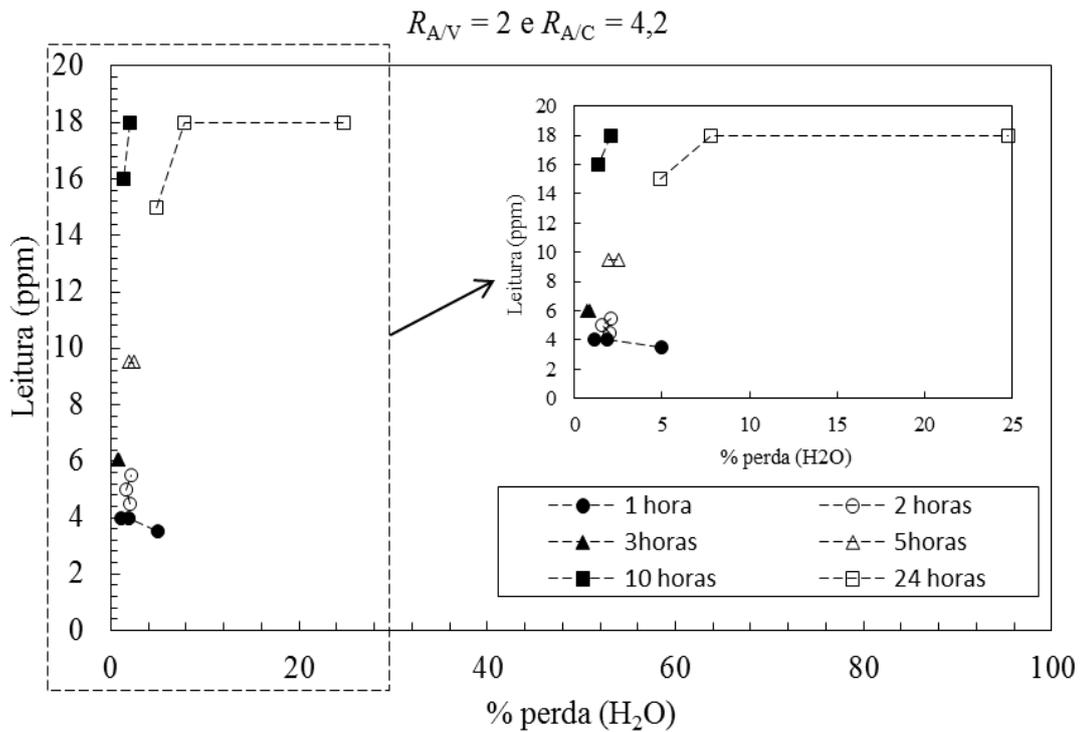


Figura 32: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 8,4$.

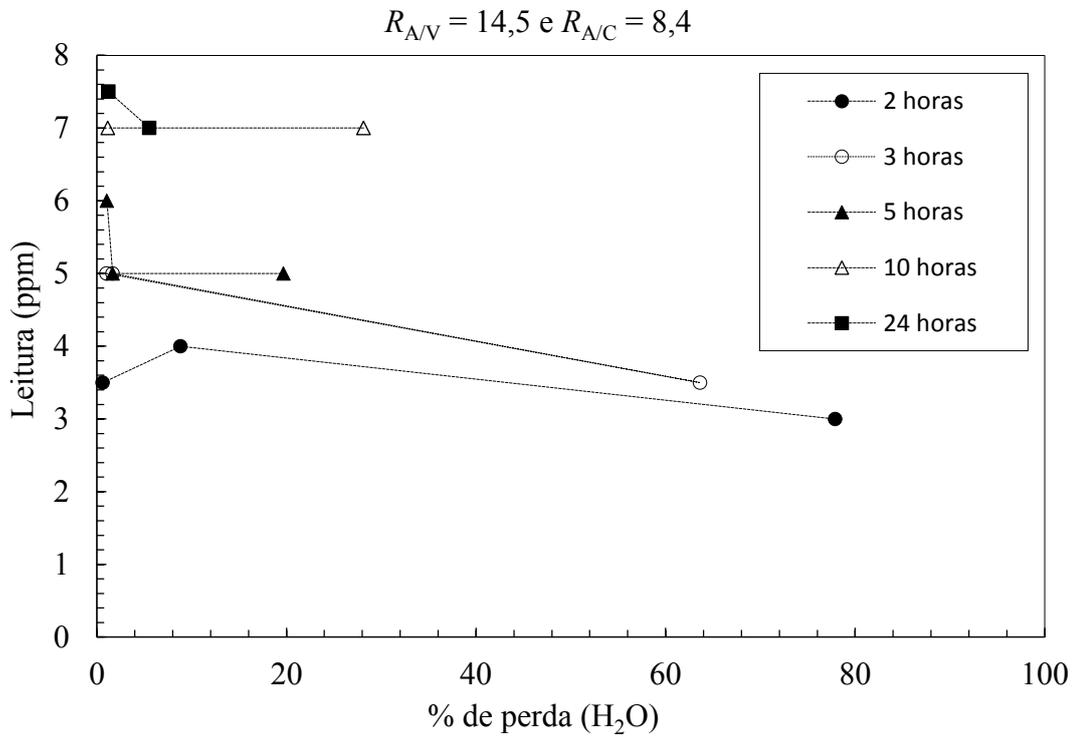


Figura 33: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 5,6$.

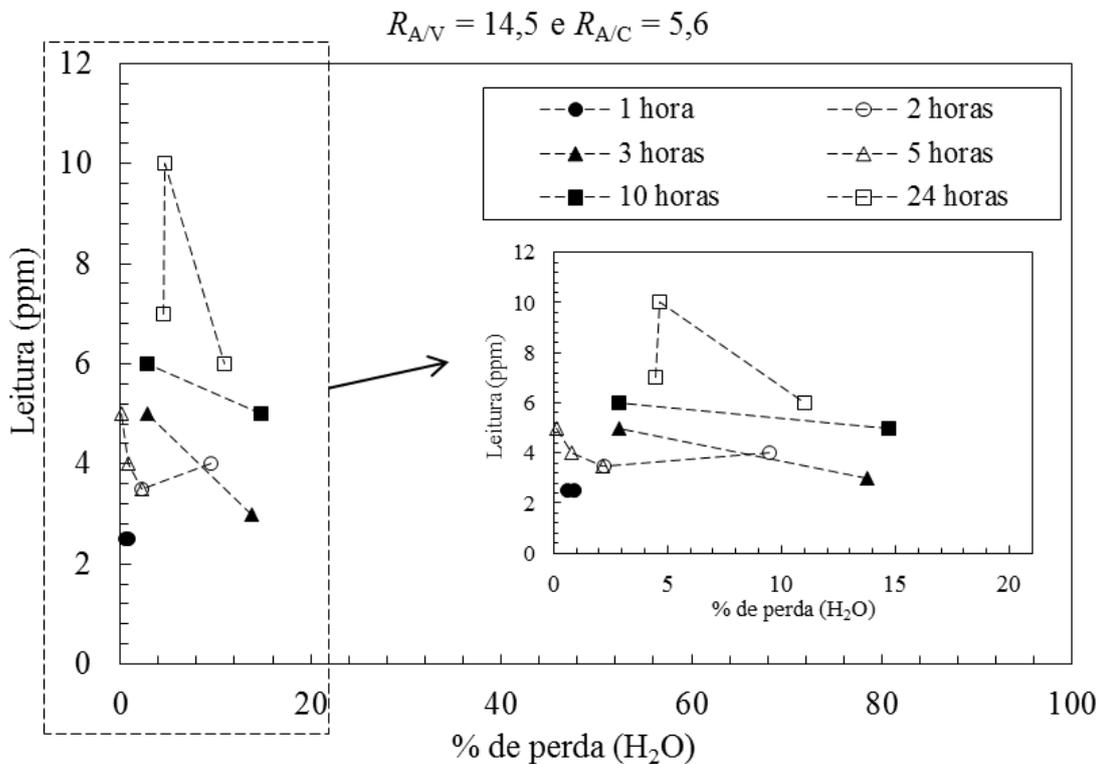
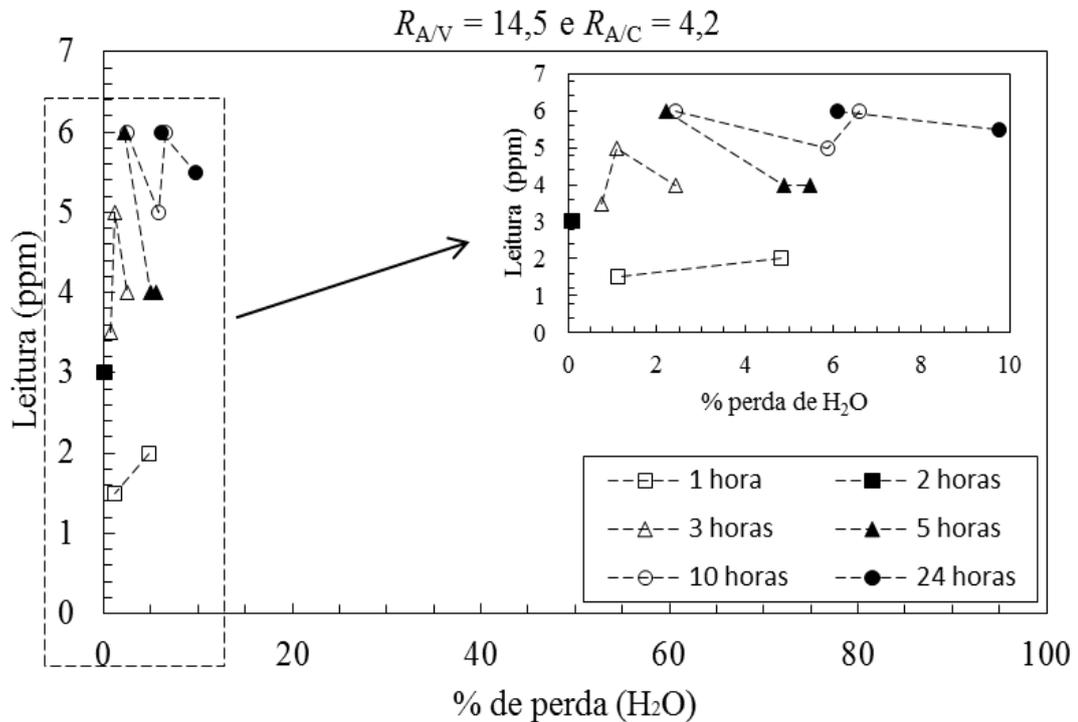


Figura 34: Relação entre a perda de água na reação e a leitura no fotômetro de chamas no tratamento $R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 4,2$.



No tratamento com $R_{A/V}$ de 2 e $R_{A/C}$ de 5,6, realizado inicialmente na pesquisa, foi observado a relação inversa entre a porcentagem de perda de água e as leituras de potássio no fotômetro de chamas. Quando se analisa os pontos que indicam as reações de 10 h, nota-se que quando ocorre perda insignificante de água as leituras ficaram entre 9 e 10 ppm, já quando a perda de água foi maior que 40% a leitura foi de aproximadamente 2 ppm. Os outros tempos de reação apresentaram características semelhantes.

No tratamento com $R_{A/V}$ igual a 2 e $R_{A/C}$ de 8,4, fica evidente que as reações de 1, 2 e 3 h ocorreram grandes perdas de água que implicaram na pequena diminuição nas leituras de potássio. Além disso, observa-se que a perda de água em tempos de reação menores de 1 e 2 h, não afeta em grande escala as leituras, quando se compara tempos maiores, Figura 29. Nos tratamentos ($R_{A/V} = 2$ e $R_{A/C} = 4,2$), ($R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 5,6$) e ($R_{A/V} = 14,5$ e $R_{A/C} = 4,2$) já não evidencia a perda expressiva de água na reação. Especificamente no tratamento com $R_{A/V}$ de 14,5 e $R_{A/C}$ de 4,2 observa-se que em todos os tempos as perdas de massa não passaram de 10%, mostrando que essa perda não está influenciando as leituras. Vale ressaltar que as

reações que eram realizadas em triplicata, e as leituras incoerentes devido à perda significativa de água eram desconsideradas. Além disso, por esses resultados sugere-se que as perdas acima de 25% estavam prejudicando as leituras de potássio, assim, quando ocorriam perdas maiores, as reações eram refeitas.

Pelos resultados fica claro que a recuperação do potássio na rocha Verdete está diretamente relacionada com as condições hidrotermais dos processos realizados, já que a perda de água e diminuição da pressão interna no reator afeta significativamente as leituras de potássio realizadas no fotômetro de chamas. Assim, os resultados comprovam uma relação inversa entre a perda de massa e as leituras realizadas, sendo essa relação significativamente mais ampliada após o início efetivo da reação.