

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

**RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO DA ROCHA VERDETE VIA REAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO**  
**EM CONDIÇÕES HIDROTERMAIS**

Raquel Stavale Schimicoscki

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 ÁCIDO SULFÚRICO**  
**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: Raquel Stavale Schimicoscki

Uberlândia, 2019

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

---

S335r Schimicoscki, Raquel Stavale, 1994-  
2019 Recuperação de potássio da rocha verdete via reação com ácido sulfúrico em condições hidrotermais [recurso eletrônico] / Raquel Stavale Schimicoscki. - 2019.

Orientador: Cícero Naves de Ávila Neto.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.66>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Potássio - Extração. 3. Microscopia eletrônica. 4. Lixiviação. 5. Raios X - Difração. 6. Espectroscopia. I. Ávila Neto, Cícero Naves de, 1982-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

---

CDU: 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

### ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 12/2019, PPGEQ				
Data:	Oito de julho de dois mil e dezenove	Hora de início:	15:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	11722EQU012				
Nome do Discente:	Raquel Stavale Schimicoscki				
Título do Trabalho:	Recuperação de potássio da rocha Verdete via reação com ácido sulfúrico 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 da candidata. 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 a aluna participaram in loco.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a 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):

Aprovada.

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 Avila Neto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2019, às 17:04, 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 08/07/2019, às 17:06, 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 11:33, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1380698** e o código CRC **76573694**.

---

*“O mais corajoso dos atos ainda é pensar com a própria cabeça.”*

(COCO CHANEL)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha mãe, Regina, pelo amor incondicional e apoio proporcionado ao longo de todos esses anos. Sempre me incentivando e apoiando minhas decisões, sou eternamente grata por todos os sacrifícios e por tudo em minha vida.

Ao meu irmão Igor, pelos conselhos, apoio, cumplicidade e por sempre acreditar em meu potencial, obrigada pelo cuidado e carinho. A toda minha família, meus sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador, Cícero, expresso minha gratidão por confiar em meu trabalho. Agradeço pelo incentivo, apoio, conselhos e ensinamentos. Ele foi uma pessoa extremamente importante para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Agradeço também a sua esposa, Kátia, que sempre colaborou com o trabalho.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Rodrigo, e Gabriel, pelos agradáveis momentos de convivência, aprendizado e incentivo.

Aos meus amigos, Átila, Carlos e Leticia, que mesmo distantes, tinham palavras de conforto e carinho para continuar a jornada. Ao Wallace agradeço pelo imenso companheirismo, por estar ao meu lado nessa reta final e por ter me encorajado em momentos de fraqueza.

Aos amigos conquistados durante o mestrado Antônio, Ana Carolina, Ana Caroline, Leticia, Larissa, em especial o Guilherme. Meu mestrado foi muito mais feliz e divertido com vocês!

As porteiras do postinho Juliana e Silvânia, por serem tão gentis e divertidas! Sempre cuidando da nossa segurança.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida, ao CNPQ (Processo 143689/2017-7) e a FAPEMIG (Processo APQ-01009-16) pelo apoio financeiro.

Minha eterna gratidão a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a cinética de dissolução de um silito glauconítico brasileiro, conhecido como Verdete, na presença de ácido sulfúrico e em condições hidrotermais. O objetivo foi verificar a eficiência da metodologia hidrotermal em quebrar as estruturas de muscovita, glauconita e K-feldspato na baixa relação líquido/sólido com o objetivo de recuperar o potássio. Os produtos solúveis e insolúveis em água foram analisados por fotometria de chama, XRD e MEV-EDS. A taxa de reação de extração de K mostrou-se alta e a recuperação de K foi diretamente proporcional à concentração de ácido. A liberação de K ocorreu devido à quebra da estrutura das micas, e o mecanismo de reação aconteceu através da substituição das intercamadas de  $K^+$  por  $H^+$ , e uma extração parcial de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  da camada 2:1. Com a ruptura das estruturas do silicato, o produto sólido remanescente foi a sílica amorfa. E notou-se também que o K-feldspato começou a ser consumido em temperaturas mais altas (> 473 K).

**Palavras-chave:** extração de potássio; dissolução ácida; tratamento hidrotermal; glauconita; muscovita; K-feldspato

## ABSTRACT

This work presents a study on the dissolution kinetics of a Brazilian glauconitic siltstone, known as Verdete, in the presence of sulfuric acid and in hydrothermal conditions. The objective was to verify the efficiency of the hydrothermal methodology in breaking up the structures of muscovite, glauconite and K-feldspar at low liquid/solid ratio to recover potassium. The water-soluble and insoluble products were analysed by flame photometry, XRD and SEM-EDS. The reaction rate of K extraction showed to be high, and K recovery was directly proportional to the acid concentration. K release occurred due to rupture of micas, and the reaction mechanism occurred through replacement of interlayer  $K^+$  with  $H^+$ , and a partially extraction of  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  from the 2:1 layer. With the breakup of silicate structures, the remaining solid product was amorphous silica. K-feldspar began to be dismantled at higher temperatures ( $> 473$  K).

**Keywords:** potassium extraction; acid dissolution; hydrothermal treatment; glauconite; muscovite; K-feldspar

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Distribuição mundial da produção de potássio. ....	19
Figura. 2.2 .Produção e importação de potássio no Brasil. ....	19
Figura. 2.3. Diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas durante uma reação sólido-líquido. ....	26
Figura. 2.4. Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo do núcleo não reagido. ....	26
Figura. 2.5. Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo da partícula não reagida. ....	27
Figura. 2.6. Modelo de grãos para um sólido poroso. ....	27
Figura. 2.7. Modelo de fragmentação em grãos: (I) ataque à superfície e às microfissuras iniciais; (II) propagação e ramificação das microfissuras iniciais; (III) fragmentação da partícula; (IV) diminuição do tamanho dos grãos. ....	28
Figura. 3.1. (A) Reator tipo autoclave parte externa de aço inox e parte interna de teflon e (B) vista interna do reator. ....	31
Figura. 3.2. (A) Forno com controlador e (B) parte interna do forno. ....	32
Figura. 3.4. Difratorômetro de raio X (A) Equipamento Shimadzu XRD-6000 (B) parte interna do equipamento. ....	35
Figura. 3.5. Fotômetro de chama Analyzer 910MS. ....	35
Figura. 4.1. Perfil de recuperação de potássio em: (A) 453 K (B) 473 K (C) 493 K ....	39
Figura. 4.2. DRX dos produtos hidrotermais obtidos a partir de reações na temperatura de 453 K com (A) 1 mol L <sup>-1</sup> e (B) 5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico. ....	40
Figura. 4.3. DRX dos produtos hidrotermais filtrados obtidos a partir de reações na temperatura de 453 K e 5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (A) fração filtrada e (B) fração retida. ....	42
Figura. 4.5. DRX das frações filtradas e retidas dos produtos hidrotermais de 60 min das reações conduzidas a 473 e 493 K. ....	44
Figura. A1. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L <sup>-1</sup> . ....	61
Figura. A2. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 30 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L <sup>-1</sup> . ....	62
Figura. A3. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L <sup>-1</sup> . ....	62
Figura. A4. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal obtido da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L <sup>-1</sup> . ....	63
Figura. A5. MEV amostra do produto da reação com duração de 15 min, a 473K com solução ácida 5,0 mol/L. ....	64
Figura. A6. MEV amostra do produto da reação com duração de 60 min, a 493K com solução ácida 5,0 mol/L. ....	64
Figura. A7. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal retido da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L <sup>-1</sup> . ....	65
Figura. A 8. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal retido da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L <sup>-1</sup> . ....	66
Figura. A9. MEV amostra do produto filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol/L. ....	66
Figura. A10. MEV amostra do produto hidrotermal da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol/L. ....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais fontes de potássio e seus respectivos teores equivalentes em $K_2O$ . ....	18
Tabela 4.1. Valores normalizados obtidos no EDS (correspondentes ao MEV da Fig. 4.6).....	48
Tabela A.3. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.1-A).....	68
Tabela A.4. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A1-B).....	68
Tabela A5. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 30 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.2-A).....	68
Tabela A6. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 30 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.2-B).....	69
Tabela A7. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.3-A).....	69
Tabela A8. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.3-B).....	69
Tabela A9. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.4-A).....	70
Tabela A10. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.4-B).....	70
Tabela A11. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 473K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.5-A).....	70
Tabela A12. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 473K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.5-B).....	71
Tabela A13. Resultado EDS do produto da reação com duração de 60 min, a 493K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.6-A).....	71
Tabela A14. Resultado EDS do produto da reação com duração de 60 min, a 493K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.6-B).....	71
Tabela A15. Resultado EDS do produto hidrotermal retido da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.7-A e A.7-B).....	72
Tabela A16. Resultado de EDS do produto hidrotermal retido da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.8-A).....	72
Tabela A17. Resultado de EDS do produto hidrotermal retido da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.8-B).....	72
Tabela 18. Resultado EDS do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.9-A).....	73
Tabela A19. Resultado EDS do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.9-B).....	73
Tabela A20. Resultado EDS do produto hidrotermal da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.10-A).....	73
Tabela A21. Resultado EDS do produto hidrotermal da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Referente a Fig. A.10-B).....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$C_K$	Concentração de K
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
g	Gramas
h	Horas
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPNI	International Plant Nutrition Institute
K	Potássio
Kg	Quilogramas
L	Litros
LAMEV	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Min	Minutos
Mg	Miligrama
ml	Mililitros
ppm	Parte por milhão
$R_{L/S}$	Razão Líquido/Sólido
rpm	Rotações por minuto
$R_K$	Recuperação de K

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
<b>2.1. Importância do potássio</b> .....	16
<b>2.2. Disponibilidade do potássio no Brasil</b> .....	17
<b>2.3. Meios de aumentar a solubilidade das rochas</b> .....	19
<b>2.4. Lixiviação</b> .....	23
<b>2.5. Cinética da lixiviação</b> .....	24
<b>2.6. Verdete e seus estudos</b> .....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
<b>3.1. Reação hidrotermal</b> .....	31
<b>3.2. Caracterização</b> .....	33
<i>3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	33
<i>3.2.2. Difração de raios X (DRX)</i> .....	34
<i>3.2.3. Fotometria de chama</i> .....	35
4. RESULTADOS.....	38
<b>4.1. Recuperação de potássio</b> .....	38
<b>4.2. Difração de raios X (DRX)</b> .....	40
<b>4.3. MEV-EDS</b> .....	45
5. DISCUSSÃO.....	48
6. CONCLUSÃO.....	51
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
APÊNDICE.....	61

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao tipo de solo e da área plantada, o Brasil é um dos países que mais demandam potássio para a agricultura. A produção nacional, na forma única de KCl, somente ocorre no complexo de Taquari-Vassouras (Sergipe), e essa produção representa menos de 10% do consumo total do país (Teixeira *et al.*, 2012). Então a aplicação de rochas silicatadas ricas é uma possibilidade para complementar as adubações convencionais na agricultura. Entretanto, a baixa solubilidade de silicatos, na maioria dos casos, impossibilita que sejam tão eficientes como os fertilizantes convencionais solúveis. Dessa forma, investiga-se tratamentos que aumentem a solubilização e o valor dos produtos advindos destes minérios.

Uma alternativa é a recuperação de potássio de minérios como a rocha sedimentar Verdete, associada à formação da Serra da Saudade em Minas Gerais (MARTINS *et al.* 2008; MOREIRA *et al.* 2016). A rocha consiste basicamente de uma mistura de micas (principalmente glauconita e muscovita) e tectossilicatos (K-feldspato e quartzo), com teor equivalente de K<sub>2</sub>O entre 7 e 14% (PIZA *et al.* 2011; SANTOS *et al.* 2015; MOREIRA *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2016).

A maneira mais simples de aumentar a solubilidade de rochas potássicas é a inserção de uma fonte externa de energia, num processo capaz de romper ou alterar a estrutura cristalina dos minerais portadores de nutrientes e aumentar sua solubilidade (LEITE, 1985). Existem várias maneiras de obter essa fonte externa de energia podendo ser de natureza física, química e biológica. No presente trabalho fez-se a utilização da rota química como forma de obter essa fonte externa de energia. Em razão do potássio estar na estrutura cristalina dos minerais (micas e K-feldspato), ele necessita previamente ser lixiviado (tratamento químico) para poder ser disponibilizado às plantas em uma forma solúvel em água. As principais técnicas de solubilização envolvem o uso de calcinação (rota térmica) e reação (rota química) na presença de ácidos ou bases. A calcinação de Verdete na presença de LiCl e CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O em altas temperaturas (> 1123 K) pode recuperar até 95% do potássio total (SANTOS *et al.* 2015; SANTOS *et al.* 2017). Estudos sobre calcinação de rochas K-feldspato na presença de CaCl<sub>2</sub>, NaCl, fosfogesso (hidrato de sulfato de cálcio) ou misturas dessas substâncias mostraram que é possível recuperar entre 60% e 95% do potássio total (YUAN *et al.* 2015, JENA *et al.*, 2016).

Considerando as rotas químicas, as publicações relacionadas a dissolução ácida do feldspato K datam do início do século XX. O mineral pode ser parcialmente decomposto por ácido sulfúrico concentrado e quando na presença de fluoreto de cálcio a sua eficiência de solubilização aumenta bastante devido à formação de HCl no meio reacional (CUSHMAN *et al.*, 1908; FOOTE *et al.*, 1912). A adição de ácido clorídrico pode aumentar ainda mais a eficiência de dissolução (FOGLER *et al.*, 1975). No entanto, reações conduzidas apenas na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou seja, sem HF ou HCl, adicionadas diretamente ao reator ou formadas durante a reação devido à adição de aditivos como CaF, não demonstraram boa eficiência para lixiviar o potássio (MA *et al.* 2017).

O potássio pode ser mais facilmente recuperado através do ataque ácido aos minerais de silicato do grupo das micas, tais como biotita (VARADACHARI 1997), muscovita (VARADACHARI, 1992; XUE *et al.*, 2016; PEI *et al.* 2018), flogopita (INOUE *et al.*, 1981; KALINOWSKI e SCHWEDA 1996; RUFÉ e HOCELLA 1999), lepidolita (SAMOILOV *et al.* 2018; VIECELI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019) e glauconita (RAO *et al.*, 1993; BAILOUMY *et al.*, 2006; SHEKHAR *et al.* 2017, RUDMIN *et al.*, 2018).

Conforme foi observado nos estudos, há uma falta de estudos demonstrando a viabilidade do ácido sulfúrico para quebrar estruturas de K-feldspato. Por outro lado, os mecanismos que levam ao rompimento das micas são muito melhor explorados e compreendidos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é demonstrar a eficiência da metodologia hidrotérmica em quebrar as estruturas cristalinas dos minerais Verdete (principalmente muscovita, glauconita e K-feldspato) na presença de ácido sulfúrico em baixa relação líquido / sólido. A eficiência para recuperação de potássio é analisada em função da concentração de ácido, tempo de reação e temperatura. As discussões foram realizadas por meio técnicas de caracterização, sendo elas: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) das frações solúvel e não solúvel de produtos hidrotermais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Importância do potássio

O potássio (K) é um dos dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, amplamente distribuído, possui alta reatividade e afinidade com outros elementos, muito embora na natureza não seja encontrado em sua forma elementar, e sim encontrado sob a forma de compostos (NASCIMENTO *et al.*, 2009). Encontrado em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais, geralmente seu teor não ultrapassa os 10%. Sabe-se ainda que é um nutriente mineral essencial para as plantas e animais (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Nas plantas ele é um elemento essencial para o crescimento e também na ativação de vários sistemas enzimáticos, alguns participantes dos processos de fotossíntese e respiração; na manutenção de água nas plantas; na regulação osmótica e na resistência da planta a incidência de pragas (ERNANI *et al.*, 2007). Quando a planta tem a quantidade adequada de K os benefícios são: aumento no crescimento de raízes; resistência às secas e às baixas temperaturas; melhor defesa frente a pragas e ao acamamento das plantas; e melhoramento da nodulação das leguminosas (USHERWOOD, 1985; KOO, 1985; MENGEL, 1997).

O potássio, em quantidade, é o segundo nutriente mais requerido pelas plantas, atrás somente do nitrogênio (N). No entanto diferentemente do N, não se encontram fontes renováveis de K, dessa forma sua disponibilidade depende unicamente do uso de fertilizantes e das reservas do solo. No caso dos solos brasileiros, tem-se solos com baixo teor de nutrientes e elevada acidez em virtude das suas condições climáticas. (VILELA *et al.*, 2004; CURI *et al.*, 2005).

Além dos solos brasileiros possuem baixas concentrações de potássio, apenas uma pequena quantidade do total (2 %) encontra-se na forma trocável, sendo a maioria do K encontrado na forma estrutural e não trocável (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

O K estrutural está intimamente ligado a estrutura cristalina dos minerais, isso quer dizer que a sua liberação é dificultada. Já o K trocável é o que está acessível às plantas, ele é fracamente ligado às cargas negativas nas superfícies, tanto orgânicas como inorgânicas, do solo (YAMADA *et al.*, 2005).

A terceira forma, na qual o K pode ser localizado no solo, é na forma não trocável que é quando ele está preso na estrutura de minerais primários e/ou secundários. A quarta e

última maneira de encontrar o K é quando o elemento se encontra em solução no solo, dissolvido na água do solo e facilmente disponível para as plantas. Desta forma o potássio total do solo pode ser calculado somando estas 4 formas encontradas do elemento (NOVAIS *et al.*, 2007).

Sabendo da importância do K para as plantas e a deficiência do elemento em solo brasileiro, conhecer rochas e minerais regionais capazes de serem usados como fonte alternativa de potássio é de suma importância para complementar a carência de potássio na agricultura local. Isso quer dizer que o desenvolvimento de um novo produto agrícola, advindo de uma rocha brasileira, contribuiria para o setor agrícola e mineral do país.

## **2.2. Disponibilidade do potássio no Brasil**

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas, com área plantada em torno de 65 milhões de hectares e produção de 995,4 milhões de toneladas (IBGE, 2010). Nos últimos 100 anos a agricultura brasileira desenvolveu-se substancialmente implicando no aumento da sua produtividade, e este, se deve ao uso de fertilizantes (LOPES, 2005). Os três principais constituintes dos fertilizantes são nitrogênio (N), potássio (K) e fósforo (P) que são os macronutrientes demandados em maiores quantidades pelas plantas.

Considerando a importância do potássio para as plantas em termos mundiais, mais de 95% da produção de potássio é utilizada como fertilizante (NASCIMENTO, 2015). O potássio, por efeito das suas particularidades (dimensões e carga iônica), raramente produz depósitos econômicos, embora seja um elemento químico bastante presente na crosta terrestre. As principais fontes empregadas na agricultura são: o cloreto de potássio (KCl), o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) e o sulfato duplo de potássio e magnésio ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ) (POTAFOS, 1996). Como é mais econômico, aproximadamente 90% dos fertilizantes potássicos comercializados mundialmente são na forma de KCl (NASCIMENTO, 2015). Essas fontes mais comuns de potássio para a agricultura são compostos evaporíticos, que são explorados e processados com uma maior facilidade, já que possuem uma solubilidade mais alta. Estão apresentados na Tabela 2.1, os grandes compostos evaporíticos de potássio segundo Nascimento *et al.* (2015).

Tabela 2.1. Principais fontes de potássio e seus respectivos teores equivalentes em K<sub>2</sub>O.

Fórmula Química	Mineral	K <sub>2</sub> O equivalente (%)
KCl	Silvita	63
KCl.MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Carnalita	17
KCl + NaCl	Silvinita	10,4
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .CaSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	singernita	28
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .MgSO <sub>4</sub> .2CaSO <sub>4</sub> .2 H <sub>2</sub> O	polialita	15,6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .2MgSO <sub>4</sub>	langbeinita	23
KCl.MgSO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	cainita	19
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	schoenita	23,4

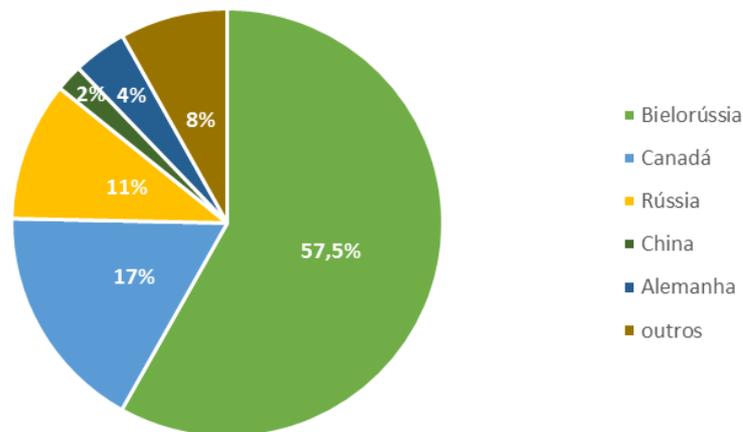
Fonte: Tabela adaptada de Nascimento (2015)

A silvita e a carnalita são os minerais mais amplamente utilizados na obtenção de K, por possuírem um alto teor de K<sub>2</sub>O equivalente. Porém, no Brasil o minério mais explorado é a silvinita, que é a mistura da silvita com a halita (NASCIMENTO E LOUREIRO, 2004).

No ano de 2013 o Brasil estava na 11ª colocação na parcela de reservas de sais de potássio com cerca de 0,23% das reservas mundiais (NASCIMENTO, 2015). Pode ser visto na Fig. 2.1, a distribuição mundial do potássio em 2013. Os países com as maiores reservas de potássio são a Bielorrússia (57,5%), o Canadá (17%) e a Rússia (10,4%). As reservas brasileiras ficam situadas no estado de Sergipe e no estado do Amazonas.

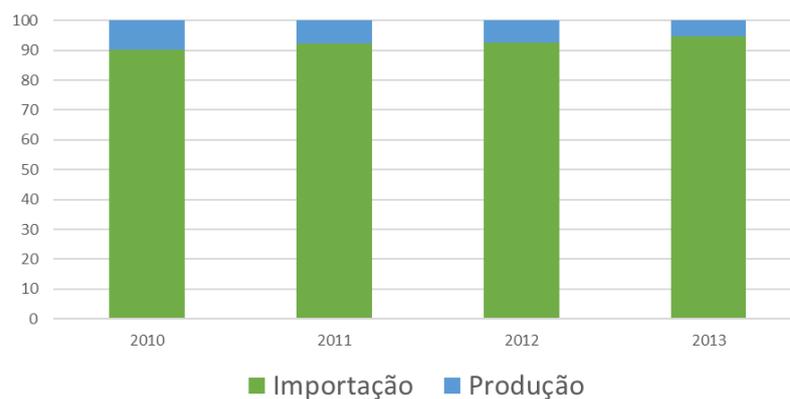
As reservas localizadas no estado no Amazonas não são exploradas devido a dificuldade técnica para extração, já que as reservas se encontram em grandes profundidades, aproximadamente a 1000 m, o que eleva o custo da exploração e também gera um alto custo para a logística do escoamento do produto (NASCIMENTO, 2015). Sendo assim, o K só é explorado no Sergipe. As reservas ficam localizadas nas regiões de Taquari/Vassouras, e são em sua maioria do mineral silvinita (KCl + NaCl) possuindo aproximadamente um total de 508,6 milhões de toneladas de silvinita (9,7% de K<sub>2</sub>O) e 12,9 bilhões de toneladas de carnalita (8,3% de K<sub>2</sub>O) (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2009). A produção no Sergipe, desde 2018, é realizada pela Mosaic Fertilizantes S.A. e ocorre através de lavra subterrânea convencional. Sendo bastante relevante ressaltar que a produção nacional de potássio não é suficiente para abastecer o consumo interno (SANTOS, 2015). O país atualmente produz menos de 10% da demanda nacional, como pode ser verificado na Fig. 2.2 onde tem-se o gráfico de produção e importação de K no Brasil.

Figura 2.1. Distribuição mundial das reservas de potássio.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2015)

Figura 2.2. Porcentagem de produção e importação de potássio no Brasil.



Fonte: Adaptada de DNPM (2015)

Com o intuito de diminuir a importação do potássio para uso em fertilizantes e tornar o país mais auto-suficiente, estão sendo realizadas pesquisas em rochas abundantes em silicatos de potássio (NASCIMENTO e LOUREIRO 2004). Porém tais minerais silicatados apresentam baixa solubilidade e um menor teor de  $K_2O$  quando comparados aos fertilizantes tradicionais. Dessa forma tem-se pesquisas que visam aumentar a solubilidade através de tratamentos biológicos, químicos e/ou físicos desses materiais.

### 2.3. Meios de aumentar a solubilidade das rochas

A aplicação de rochas ricas em nutrientes é uma possibilidade para complementar as adubações convencionais na agricultura. Apesar disso, a baixa solubilidade das rochas, na

maioria das vezes, impossibilita que sejam tão eficientes comparado aos fertilizantes convencionais solúveis. Dessa forma, tem-se investigado tratamentos que aumentem a solubilização e o valor dos produtos advindos de rochas.

A maneira mais simples de aumentar a solubilidade de rochas potássicas é a inserção de uma fonte externa de energia, num processo capaz de romper ou alterar a estrutura cristalina dos minerais portadores de nutrientes e aumentar sua solubilidade (LEITE, 1985). Existem várias rotas para obter essa fonte externa de energia podendo ser de natureza física, química e biológica. Ademais as rotas podem estar combinadas direta ou indiretamente.

Os tratamentos físicos e físico-químicos mais aplicados para obter o aumento de solubilidade são a moagem e a calcinação. A moagem tem por objetivo diminuir o tamanho do mineral, o deixando em partículas pequenas, dessa forma ela aumenta a superfície específica do mineral, diminuindo o tempo para sua decomposição. Segundo Silva (2012), a rochagem (produto obtido a partir da moagem de rochas ricas em nutrientes) favorece a diminuição do consumo de fertilizantes tradicionais que demandam bastante energia para sua fabricação. Além disso, alguns autores constataram que esta tecnologia beneficia os parâmetros de fertilidade do solo. Pois as rochas provavelmente são fontes naturais de macro e micronutrientes que as plantas precisam (KROMBERG *et al.* 1987; THEODORO; LEONARDOS, 2006). Porém de forma geral, quando o objetivo era a disponibilidade de K, a utilização direta dessas rochas foi desconsiderada.

Um tratamento físico-químico bastante difundido é a calcinação. Ela promove a quebra da estrutura físico-química do mineral, podendo realizar substituições isomórficas ou a quebra da estrutura, dessa forma eleva a liberação do K contido no mineral. A calcinação também provoca a concentração dos elementos, pois libera compostos voláteis e a água estrutural. Moretti (2012) realizou um trabalho para analisar os efeitos da calcinação do verdete para liberação de potássio para a cultura do milho. A variação na solubilidade do K teve relação com o aumento da temperatura de calcinação e a faixa de temperatura entre 600 e 800 °C foi a que solubilizou a maior quantidade de potássio do verdete. Já Santos, Mattiello, da Costa *et al.* (2015) e Santos *et al.* (2017), realizaram a calcinação de Verdete na presença de LiCl e CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O em altas temperaturas (> 1123 K) e conseguiram recuperar até 95% do potássio total. Foram feitos também estudos sobre a calcinação de rochas K-feldspato na presença de CaCl<sub>2</sub>, NaCl, fosfogesso (hidrato de sulfato de cálcio) ou misturas dessas substâncias e Yuan *et*

*al.* (2015) e Jena *et al.* (2016), conseguiram mostrar que é possível recuperar entre 60% e 95% do potássio total.

Desde a década de 1980, que o processo térmico para a solubilização de rochas potássicas vem sendo investigado, por razão da sua simplicidade operacional e à facilidade de adicionar outros materiais, conseguindo adquirir materiais mais solúveis (EICHLER, 1983; LEITE, 1985).

Outra rota seria a biológica, ou seja, a interação da rocha com microrganismos ou subprodutos procedentes do metabolismo microbiano que biossolubilizam a rocha e liberam elementos para o meio. Como exemplo temos o uso de bactérias e fungos, que são aptos para solubilizar o potássio retido em minerais silicatados por meio de sua decomposição (WEED *et al.*, 1969). No mesmo contexto, Schueler (2017) analisou a solubilização biológica de potássio a partir da rocha verdete, usando quatro culturas bacterianas (*Burkholderia anthina*, *Paenibacillus sp.*, *Caballeronia glathei* e *Paraburkholderia caribensis*) e constatou que duas dessas culturas, *B. anthina* e *Paenibacillus sp.*, conseguiram solubilizar o potássio da rocha verdete, aumentando sua liberação em até 38 % em 15 dias.

Rotas químicas como a acidificação ou a alcalinização são caracterizados por quebrarem as ligações que dão estrutura ao mineral, objetivando solubilizar algum elemento da rocha. No caso das rochas, pode ser chamado de lixiviação ácida ou alcalina que é o processo de extração de elementos solúveis de um sólido por meio do contato com um solvente. Por exemplo, Dutra (1980) analisou qual seriam as consequências da acidificação em dois tipos de rocha, biotita e leucita, para isso ele utilizou duas soluções ácidas diferentes, sendo elas  $H_2SO_4$  e  $HCl$ , com o intuito de solubilizar K para o emprego na cultura do milho. O autor concluiu que depois de submeter a biotita a acidificação, as plantas que receberam esse produto, da acidificação, apresentaram crescimento parecido com o das plantas que receberam KCl, fertilizante tradicional, como fonte de potássio. Diferentemente da leucita que após a acidificação diminuiu as produções das plantas.

No mesmo contexto, averiguando as consequências da acidificação da rocha verdete na liberação do potássio para o milho, Santos (1984) empregou ácidos diferentes ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ), em diferentes concentrações (10%, 20%, 30% e 40%), e concluiu que os ácidos  $H_2SO_4$  e o  $H_3PO_4$ , nas concentrações de 30% e 40%, obtiveram os melhores resultados na produção de matéria seca do milho. Outro estudo considerou as areias glauconíticas, que da mesma forma que o verdete possui glauconita, quartzo e feldspato em sua composição, como

uma fonte alternativa de potássio. Shekhar *et al.* (2017) submeteram a areia glauconítica a lixiviação em alta temperatura por duas horas. O produto obtido extraiu apenas 0,98% do potássio total presente na rocha. Porém, ao repetir a lixiviação, com os mesmos parâmetros, somente adicionando o uso de uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 5% (v/v), o material obtido conseguiu extrair 19,83% do potássio total. Tem-se também Ma *et al.* (2016), que realizaram um estudo com quartzo-sienito potássico (sienito com mais de 10% da composição sendo quartzo), onde foi feita uma extração hidrotermal do potássio em quatro diferentes temperaturas (180, 200, 220 e 260°C), variando também o tempo de reação e a razão em massa entre o sienito e o NaOH. Obtendo na temperatura de 260 ° C, no tempo de 2 horas e na razão NaOH:sienito de 0,60, as extrações ótimas de  $K_2O$  e  $SiO_2$  respectivamente em 93,2%, 62,5%.

Varadachari (1992) em seus estudos conseguiu propor um mecanismo para a reação do ácido fosfórico com a rocha muscovita. Esse mecanismo é complexo e propõe que íons  $OH^-$ , liberados pelo ácido fosfórico quando aquecido até temperaturas de polimerização, atacariam as ligações P-OH ou Si-O-Si / Al-O-Si existentes na muscovita. Constatando também que essa reação causa a dissolução dos íons  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  da estrutura cristalina da muscovita.

O mesmo autor, ainda estudou a biotita (uma mica) objetivando, assim como no outro estudo, solubilizar o potássio para utilizar a rocha como uma fonte alternativa de K. Nesse segundo estudo, ele utilizou um reator vedado, o ácido clorídrico (HCL) como solvente, e as temperaturas de 25 e 100°C, e com apenas noventa min de reação ele conseguiu extrair 100% do K disponível na biotita. Com o resultado das reações ele propôs a cinética de dissolução da biotita na presença de ácido clorídrico. Um mecanismo pseudo-molecular no qual íons  $H^+$  se difundem na camada intermediária, ocupada por átomos de K, liberando íons  $K^+$  (VARADACHARI, 1997). Esta seria a etapa limitante da taxa e ordem de reação. Posteriormente, o  $H^+$  migraria para as posições octaédrica e tetraédrica ocupadas por  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , liberando esses cátions. Por fim propôs uma rota para produção de cloreto de potássio (KCL) que, após ser testada em uma planta piloto, alcançou a recuperação de 95% do total de K da biotita.

Outros autores propuseram um mecanismo semelhante para a reação do ácido sulfúrico com a glauconita, que, por ser também uma mica, possui estrutura semelhante à biotita. Observou-se que a remoção dos íons  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  da folha octaédrica (junto com  $OH^-$ ) resultou em um aumento de carga na estrutura da glauconita. Para compensar esse

aumento de carga, a superfície adsorveria íons  $H^+$ , formando locais ácidos de Lewis, que, devido à sua capacidade de extrair elétrons, aumentariam a capacidade de troca iônica da estrutura de glauconita modificada. O comportamento da biotita e da glauconita em soluções ácidas é diferente do comportamento da muscovita, que é difícil de solubilizar exceto pela reação com o ácido fosfórico (BAIOUMY e HASSAN, 2006).

As pesquisas indicam que os resultados da lixiviação provem do tipo do ácido que foi utilizado, do tempo que o material ficou exposto ao ácido e da concentração do ácido usado, além de ser de suma importância o tipo de material que está sendo lixiviado. Conforme foi observado, há uma falta de estudos demonstrando a viabilidade do ácido sulfúrico para quebrar estruturas de K-feldspato. Porém os mecanismos que levam ao rompimento das micas são mais explorados e compreendidos.

Na maioria das vezes, os resultados não atingem o esperado por falta de conhecimento das características mineralógicas da rocha usada. É de suma relevância saber previamente a mineralogia (indicador do potencial de solubilidade dos minerais e da capacidade de liberação de K) para aplicação direta ao solo (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004). Vários dos autores que estudaram, rochas para obter nutrientes, utilizaram rochas com baixa solubilidade, por exemplo basalto, feldspatos e muscovita. Diferentemente dos feldspatos alcalinos, micas e os feldspatóides que são os mais indicados como fontes de potássio para a fabricação de fertilizantes e devem receber uma maior atenção.

#### **2.4. Lixiviação**

Considerando que no presente trabalho, escolheu-se para aumentar a solubilidade do siltito verde a rota química da lixiviação. Segundo Treybal (1981) a lixiviação é a transferência de massa através da percolação de um líquido por um leito fixo de sólidos. Porém atualmente este termo também é usado quando a finalidade do processo é a transferência de massa do sólido para a solução, não importando o meio. Para evitar o consumo exorbitante e a contaminação do licor é bom que a transferência de massa seja feita de maneira seletiva. (GUPTA E MUKHERJEE, 1990; TREYBAL, 1981).

A lixiviação é bastante utilizada no setor minero-metalúrgico principalmente para solubilização de metais relevantes, e também para produzir um sólido com maior concentração de algum elemento de interesse (beneficiamento químico de minérios)

(MORAIS, ALBUQUERQUE e LADEIRA, 2014). O processo de lixiviação pode acontecer em condições ambientes, a altas temperaturas, à pressão atmosférica ou também em elevadas pressões (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

De suma importância no processo são os agentes lixiviantes que são os responsáveis pela reação, e devem apresentar algumas características como: rápida solubilidade dos minerais de interesse, para que a extração seja viável economicamente, além de ser um produto barato e de fácil obtenção no mercado. É essencial que o agente apresente força suficiente para romper as estruturas dos minerais e liberar os elementos para a solução. Os agentes lixiviantes podem ser ácidos, bases, soluções alcalinas e também a água. Dentre os agentes lixiviantes, os ácidos são os que possuem maior área de aplicação (GUPTA E MUKHERJEE, 1990).

Mcdonald e Whittington (2008a; 2008b) citam vários trabalhos que estudaram a lixiviação com diferentes agentes lixiviantes como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Porém, as tecnologias que operam com o ácido sulfúrico fornecem uma maior aplicabilidade por algumas razões como, o seu preço mais acessível, a maior disponibilidade no mercado e, comparando ao ácido clorídrico, não é volátil e é menos corrosivo em caso de acidentes ambientais, justificando também o seu uso no presente trabalho (MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a; 2008b).

## **2.5. Cinética da lixiviação**

Para o melhor entendimento dos mecanismos de reações é importante conhecer a cinética química, que é o ramo da química que estuda a velocidade das reações e os fatores que as influenciam.

Para começar, tem-se a definição do número de fases presentes na reação. Podendo ser separados em sistemas homogêneos ou heterogêneos. O homogêneo acontece em apenas uma fase. Já o sistema heterogêneo precisa de, ao menos, duas fases para ocorrer a reação. O caso das lixiviações em meio aquoso, que se processam em um sistema sólido-líquido, é considerado heterogêneo (LEVENSPIEL, 1972).

A depender do sistema, a cinética é afetada por fatores distintos. Considerando as reações homogêneas, temperatura, pressão e composição influenciam a velocidade da reação. Já nas reações heterogêneas, além dos fatores que alteram a reação homogênea

considera-se também o transporte de massa, pois o material se movimenta de uma fase para outra (LEVENSPIEL, 1972).

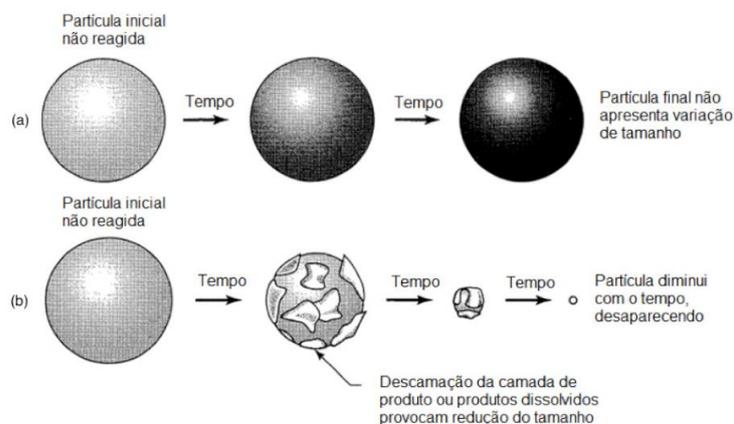
Diante disso, a lixiviação é uma reação heterogênea e, usualmente, segundo Burkin (2001) as suas reações podem ser divididas em 5 etapas:

1. Transporte dos reagentes na solução para a interface sólido-líquido;
2. Adsorção dos reagentes na superfície;
3. Reação química na superfície;
4. Dessorção dos produtos solúveis da reação;
5. Transporte dos produtos solúveis para longe da interface sólido-líquido.

O transporte de massa dos reagentes e dos produtos que estão presentes na primeira e na quinta etapa, são controlados pela difusão das espécies solúveis e, se o sistema possuir agitação, pela sua hidrodinâmica. As etapas intermediárias, normalmente, são processos controlados quimicamente. Se considerarmos ao mesmo tempo as etapas de transporte de massa e as controladas quimicamente, é bastante complexo expressar a velocidade de reação, inclusive Varadachari (1992) concluiu em seus estudos que a reação de lixiviação da muscovita com ácido fosfórico possuía uma cinética complexa. Assim sendo, é vantajoso considerar que a etapa lenta é a etapa controladora da cinética da reação e então a analisar isoladamente.

Analisando uma reação heterogênea genérica, existe a possibilidade de duas situações: a partícula pode permanecer com o tamanho inalterado ou pode diminuir de tamanho, até mesmo desaparecendo ao fim da reação. Quando permanece com o seu tamanho inalterado provavelmente é devido a alta quantidade de impurezas ou a formação de algum produto que se acumula na superfície da partícula. Diferencialmente de quando a partícula reduz o tamanho, que pode ser devido a formação de produtos solúveis ou à descamação da camada de produto. As duas situações são ilustradas na Fig. 2.3.

Figura 2.3. Diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas durante uma reação sólido-líquido.



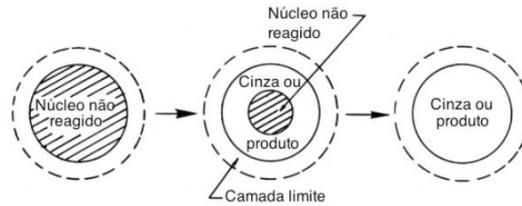
Fonte: Adaptado de Levenspiel (1972)

Com o intuito de melhor compreender o que ocorre durante o processo da lixiviação, é necessário encontrar um modelo cinético o mais compatível possível com a realidade. Nesse contexto, temos quatro modelos mais frequentes nas reações do tipo sólido-líquido, sendo eles: modelo do núcleo não reagido (SCM – *shrinking core model*), modelo da partícula de tamanho decrescente (SPM - *shrinking particle model*), modelo de grãos (*grain model*) e modelo de fragmentação em grãos (*cracking shrinking model*) (OLIVEIRA, 2012).

Apresentado por Yagi e Kunii (1955), o modelo mais comum nas reações sólido-líquido, é o modelo do núcleo não reagido, ele pressupõe que a partícula sólida inicial não é porosa (SOHN, 2003) e que a reação acontece a partir da superfície externa da partícula, em direção ao núcleo. Acumulando uma camada do produto ao redor desse núcleo não reagido, fazendo com que esse núcleo reduza de tamanho com o passar do tempo de reação. A Fig. 2.4 apresenta a evolução de uma partícula esférica segundo o modelo do núcleo não reagido (SOHN, 2003).

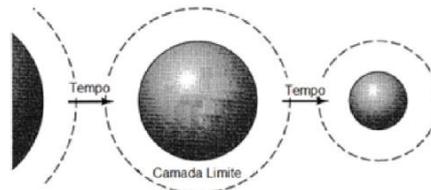
Já no modelo da partícula de tamanho decrescente, que pode ser visto na Fig. 2.5, devido a formação de produtos solúveis a partícula vai diminuindo de tamanho conforme o tempo de reação (LEVENSPIEL, 1972).

Figura 2.4. Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo do núcleo não reagido.



Fonte: Adaptado de Sohn (2003)

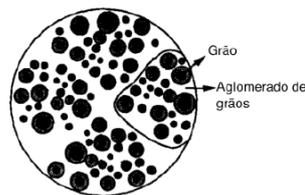
Figura 2.5. Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo da partícula não reagida.



Fonte: Adaptado de Levenspiel (1972)

Tem-se também o modelo de grãos, onde um sólido poroso é um conjunto de grãos não porosos e que cada um dos grãos pode reagir segundo qualquer outro modelo cinético (SOHN, 2003). Anteriormente pensavam que todos os grãos eram do mesmo tamanho, entretanto atualmente alguns modelos já consideram uma distribuição de tamanhos, o modelo pode ser visto na Fig. 2.6 (HEESINK; PRINS; VAN SWAAIJ, 1993).

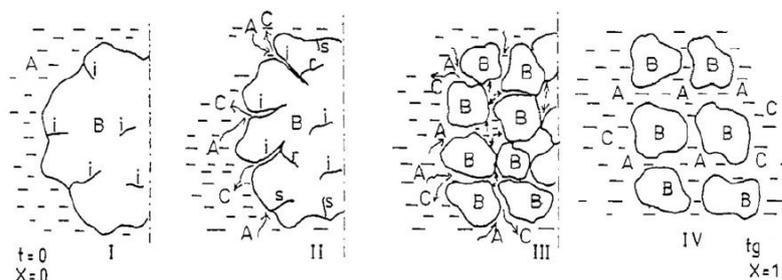
Figura 2.6. Modelo de grãos para um sólido poroso.



Fonte: Adaptado de Heesink *et al.* (1993)

O último modelo dos quatro mais usuais é o de fragmentação em grãos, ele diz que a partícula sólida se fragmenta durante o tempo da reação, reduzindo de tamanho e produzindo grãos. Esses grãos reagem até seu consumo completo (MARGARIDO *et al.*, 1993; MARTINS; MARGARIDO, 1996). Um modelo semelhante, proposto por Park e Levenspiel (1975), afirma que os grãos formados se comportariam de acordo com o modelo do núcleo não reagido. A Fig. 2.7 (MARTINS; MARGARIDO, 1996) apresenta um desenho esquemático desse modelo.

Figura 2.7. Modelo de fragmentação em grãos: (I) ataque à superfície e às microfissuras iniciais; (II) propagação e ramificação das microfissuras iniciais; (III) fragmentação da partícula; (IV) diminuição do tamanho dos grãos.



Fonte: Adaptado de Martins; Margarido (1996)

## 2.6. Verdete e seus estudos

As rochas abundantes em silicatos de potássio, possuem em sua estrutura feldspatos potássicos, feldspatóides, e minerais do grupo das micas. O siltito verde, verdete, resalta-se dentre essas rochas por possuir um bom teor de  $K_2O$  que varia entre 6 e 14 %. É encontrado principalmente na região do Alto-Paranaíba, Estado de Minas Gerais.

A sua coloração esverdeada é devido à existência de íons  $Fe^{2+}$  na estrutura da glauconita que é o seu constituinte majoritário (TOLEDO E PIZA, *et al.*, 2011 e SILVA, *et al.*, 2012a). A glauconita  $((K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)4O_{10}(OH)_2)$  é considerada um silicato lamelar hidratado de potássio e ferro. É um mineral do tipo 2:1, que possui elevado grau de substituição isomórfica dos íons  $Al^{3+}$  por  $Fe^{2+}$ , e pertence ao grupo dos filossilicatos, pois suas lamelas são compostas por 3 folhas (2 tetraédricas e 1 octaédrica). O cátion  $K^+$  prevalece interlamelaramente, e pode existir também  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  nas lamelas (SRASRA; TRABELSI-AYEDI, 2000).

O verdete encontrado no município de Cedro do Abaeté (MG), começou a ser estudado nos anos de 1980, por diversos autores objetivando a sua caracterização física e química. Um dos pioneiros no estudo foi Eichler (1983), que pesquisou sobre a disponibilidade do K do verdete calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho.

Para a pesquisa Eichler utilizou três temperaturas diferentes sendo elas sem calcinação, calcinado a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ele também variou a proporção de verdete: calcário magnesiano (1:0, 3:1 e 1:1) e chegou à conclusão que apenas a moagem do verdete não foi o bastante para transforma-lo em fonte de potássio para a cultura do milho. Porém na proporção 1:1 na maior temperatura de calcinação testada por ele ( $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mostrou

resultados bons como uma fonte alternativa de K, gerando matéria seca semelhante às plantas que receberam KCl, fertilizante tradicional, como fonte de K. Eichler (1983), classificou o verdete como ardósia, com 95% de mica ilita-sericita e uma rocha recristalizada, de textura clástica orientada. Realizou também a análise de teor dos elementos que constituíam o verdete, e os resultados foram:  $\text{SiO}_2 = 59,03\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,00\%$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 11,42\%$ ;  $\text{FeO}_3 = 6,32\%$ ;  $\text{MgO} = 2,80\%$ ;  $\text{FeO} = 0,88\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0,12\%$ ;  $\text{MnO} = 0,04\%$ ;  $\text{CaO} < 0,10\%$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,14\%$  e  $\text{TiO} = 0,83\%$ .

Ainda na década de 1980, outros autores constataram que rochas com feldspatos potássicos (minerais de baixa solubilidade) em abundância se transformaram em kalsilita (silicato potássico de alta solubilidade), após reação com soluções hidrotermais, semelhantes ao KCl como fonte de potássio (FAQUIN, 1982; LEITE, 1985).

Piza, França e Bertolino (2009) analisaram, por difração de raios X; fluorescência de raios X e Fotomicrografia, sete amostras diferentes de verdete e chegaram à conclusão de que as amostras eram constituídas de 37% de glauconita, 24% de quartzo, 14% de matriz argilosa marrom-clara, 7% de micas e 7% de óxidos de ferro, podendo ainda conter zircão e microclina. Piza *et al* (2011) aprofundaram mais os seus estudos e constataram que o verdete era constituído entre 6,09 e 7,33%  $\text{K}_2\text{O}$  de acordo com os resultados que já haviam obtido, perceberam que existe a possibilidade do verdete, da região do Cedro de Abaeté, vir a ser uma fonte alternativa para fertilizantes. Embora ainda seja necessário, estudar a otimização na liberação do potássio da rocha. (TOLEDO E PIZA, *et al.*, 2011). No mesmo ano outros autores constataram que o verdete tinha sua mineralogia composta por 29 % de feldspato potássico, 13 % de quartzo, 57 % de mica (representado por 9% de muscovita e 49% de biotita) e menos de 1% de outros minerais (KAHAN *et al.*, 2011).

De acordo com Silva *et al.* (2012b), o verdete de Cedro do Abaeté *in natura*, é uma rocha composta essencialmente por quartzo e glauconita, e tem cerca de 7 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , entretanto apenas uma parte desse nutriente está na forma solúvel. Solubilizou-se cerca de 11 % do  $\text{K}_2\text{O}$  total contido na rocha, utilizando uma solução de ácido oxálico como extrator. Outros estudos também elaborados por Silva *et al.* (2012c), mostraram que após 4 horas de extração em solução de ácido cítrico (1,0 mol/L), apenas 0,4 % da quantidade total de  $\text{K}_2\text{O}$  foi extraída. Esse valor ainda diminuiu para 0,06 %, após ser calcinado sem adição de CaO, devido à formação de uma fase amorfa rica em sílica e de baixa solubilidade. Com a mesma extração em solução de ácido cítrico (1,0 mol/L), porém calcinando com CaO, à 1.200 °C, a solubilização

do  $K_2O$  total da amostra obtida foi entre 4 e 8 % a depender da proporção de  $CaO$  adicionada ao verdete. Indicando que é possível impedir a formação de fases cristalinas, melhorando a solubilidade dos íons potássio. Esses autores notaram que o verdete de Cedro do Abaeté, *in natura*, é um potencial promissor de aplicação como fertilizante alternativo de liberação lenta, em culturas que demandem potássio em longo prazo.

Santos *et al.* (2015), da mesma forma que os autores anteriores, constatou que as fontes minerais de K no verdete são procedentes da glauconita e dos feldspatos. Além disso concluiu que a rocha verdete é pouco solúvel em água e em solução de ácido cítrico (2%) e que processos térmicos e químicos melhoram solubilização do K, presente no verdete, viabilizando o seu uso em fertilizantes (SANTOS, 2015). No mesmo ano, Silva e Lana (2015), afirmaram que após ser submetido a alguns ácidos (ácido fosfórico, ácido húmico e ácido fosfórico + ácido húmico), o verdete mostrou-se capaz de ofertar potássio para o solo. Além dos ácidos se mostrarem eficazes na solubilização do potássio, também contribuíram para o aumento da disponibilidade de Ca e Mg. Ao passo que as técnicas utilizadas pelos autores podem ser empregadas objetivando o uso do verdete como fonte potássica.

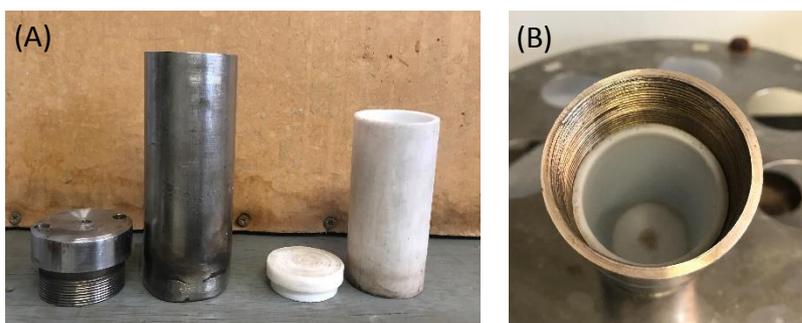
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reação hidrotermal

O desenvolvimento deste trabalho se deu no Laboratório de cinética de reações sólido-fluido da Universidade Federal de Uberlândia - UFU.

Para submeter a rocha Verdete a condições hidrotermais e a lixiviação de potássio, realizou-se uma série de reações em um conjunto de autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com Teflon, que são mostrados na Fig. 3.1.

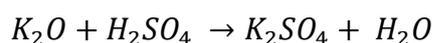
Figura 3.1. (A) Reator tipo autoclave parte externa de aço inox e parte interna de teflon e (B) vista interna do reator.



Fonte: a autora

A amostra de Verdete utilizada neste trabalho apresenta uma distribuição granulométrica de partículas com diâmetro inferior a 149  $\mu\text{m}$  (+ 100 #) e 11,28 wt% de  $\text{K}_2\text{O}$  (ou 9,36 wt% K). A alimentação da reação foi constituída por Verdete, ácido sulfúrico e água.

Para efeito de cálculo da alimentação do reator usou-se como base a reação global do ácido sulfúrico com o óxido de potássio:

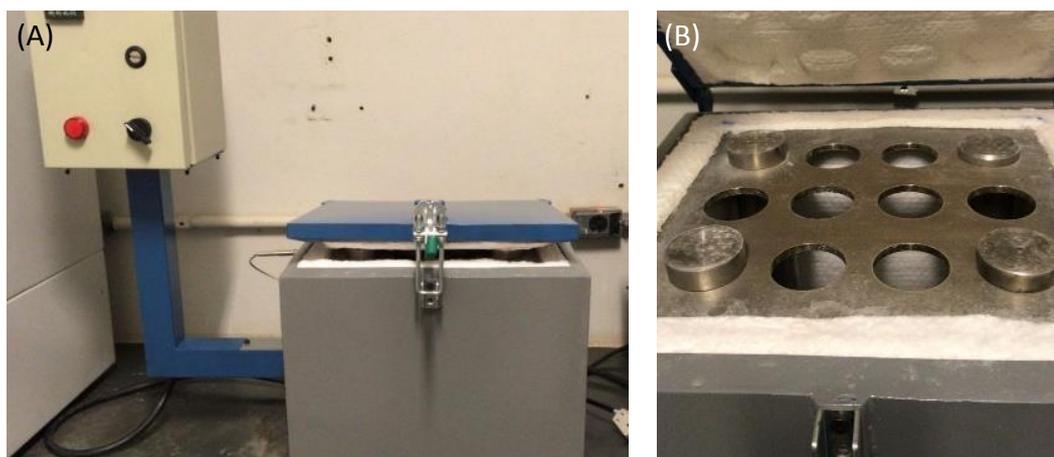


Admitiu-se que a quantidade de verdete era equivalente a quantidade de  $\text{K}_2\text{O}$ . Dessa forma, obedeceu-se a proporção da reação base, e para cada 1,0 grama de verdete usou-se 1,03 gramas de ácido sulfúrico. Para a preparação da solução de ácido sulfúrico, usou-se a proporção de 1,03 gramas de ácido para cada 1,56 gramas de água. Então as reações foram

realizadas com misturas de Verdete (11,15 g) com solução de ácido sulfúrico (23,6 mL) em várias concentrações (0,05, 0,1, 0,5, 1 e 5 mol L<sup>-1</sup>), resultando em uma relação líquido / sólido de 2,11 mL g<sup>-1</sup>.

Para cada reação, as autoclaves foram colocadas em um forno a 453, 473 ou 493 K, onde permaneceram pelo tempo programado. Como não foi possível medir a temperatura interna dos reatores, considerou-se um tempo padrão para estabilização térmica antes do início da contagem do tempo de reação. Todas as reações no presente trabalho foram realizadas em triplicatas. Importante ressaltar que se pesou a massa de cada um dos reatores no início e no final das reações, para garantir que não houvesse perda de massa durante a reação. O forno com controlador utilizado pode ser visto na Fig. 3.2.

Fig. 3.2. (A) Forno com controlador e (B) parte interna do forno.



Fonte: a autora

Após os procedimentos de reação os reatores foram resfriados com água corrente, objetivando cessar a reação, e então os produtos hidrotermais, compostos de uma fração sólida e uma fração líquida, foram manipulados de duas maneiras diferentes. No primeiro caso, foram misturados, secos ao forno a 343 K por 24 horas e submetidos à fotometria de chama, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia por microscopia eletrônica de varredura / espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS). No segundo caso, após a secagem os produtos hidrotermais foram filtrados à vácuo para separar os componentes solúveis em água dos insolúveis. Utilizou-se como padrão para as filtrações: o papel filtro qualitativo de filtração lenta (1500 segundos), 100 ml de água destilada e aproximadamente

4 gramas de amostra. Ambas as frações (filtradas e retidas) foram secas em forno a 343 K por 48 h antes da caracterização por DRX e MEV-EDS.

As reações foram realizadas na temperatura entre 453 e 493 K, nos tempos entre 5 min e 300 min e nas concentrações da solução ácida entre 0,05 e 5 mol L<sup>-1</sup>.

## **3.2. Caracterização**

Para a caracterização dos produtos hidrotermais obtidos foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e fotometria de chama.

### *3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

O MEV é um instrumento multifuncional e frequentemente usado para a análise microestrutural de materiais sólidos. Tal técnica possibilita a geração de uma imagem ampliada, tridimensional e de simples interpretação, mesmo com a dificuldade de seus mecanismos para a aquisição da imagem. O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de sólidos. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, geralmente por um filamento de tungstênio, onde o feixe é utilizado para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal ao detector. O feixe é conduzido para varrer a superfície da amostra por um sistema de bobinas de deflexão. De modo que o feixe de elétrons ao focar um ponto da amostra cria sinais que são recebidos e amplificados gerando um sinal elétrico que fornece a imagem (DEDAVID, 2007).

A análise por EDS é um recurso relevante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, permitindo conhecer qualitativamente a composição da amostra em pontos escolhidos da imagem (CRUZ *et al.*, 2006). As informações sobre as composições da amostra são adquiridas pela captação dos raios-X característicos decorrentes da interação do feixe primário com a amostra. A EDS utiliza um material semicondutor, para encontrar os raios-X, e um analisador multicanal para transformar a energia de raios-X em uma contagem eletrônica. Baseado no valor acumulado destas contagens é gerado um espectro que retrata a análise química da amostra.

As imagens de Micrografia eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas com um microscópio EVO® MA 10 (Fig. 3.3), na tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram dispersas em suportes de alumínio e cobertas por uma fina camada de ouro evaporado (metalização). As análises de raios X por dispersão de energia (EDS) foram realizadas por meio de um instrumento Oxford modelo 51-ADD0048.

Fig. 3.3. Equipamento de MEV microscópio EVO® MA 10 e instrumento usado para EDS Oxford modelo 51-ADD0048.



Fonte: a autora

### 3.2.2. Difração de raios X (DRX)

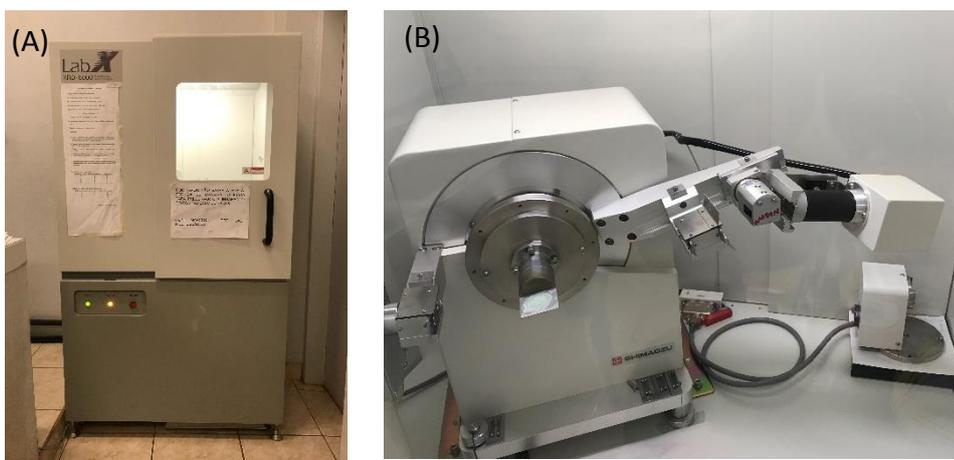
A difração de raios X evidencia o fenômeno de interação entre o feixe de raios X e os elétrons dos átomos componentes de um material. Um difratômetro é um instrumento de precisão com dois eixos de rotação independente ( $\omega$  e  $2\theta$ ). Ele nos permite obter os dados de intensidade de um feixe de raio X difratado, em função do ângulo, de modo a satisfazer a lei de Bragg, sendo necessário ter o comprimento de onda conhecido (WASEDA *et al*, 2011).

Este equipamento fornece ao fim da análise um padrão difratométrico da amostra, onde tem-se um gráfico da intensidade do pico versus o ângulo  $2\theta$ , que pode ser comparado no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e a depender da intensidade dos picos e da sua localização no ângulo  $2\theta$  tem-se uma relação característica da rede cristalina de cada um dos componentes, e também uma estimativa da proporção das fases na amostra (GOBBO, 2003).

Na Fig. 3.4 é apresentado o equipamento de DRX, localizado na UFU, utilizado neste trabalho. A caracterização dos produtos hidrotermais foi realizada da seguinte forma: as

análises de difração de raios X (DRX) foram obtidas a partir de um difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando a radiação do Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Com filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. O ângulo  $2\theta$  varrido foi de  $5^\circ$  a  $55^\circ$  com a taxa de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As linhas de difração foram identificadas por comparação com os padrões de DRX obtidos no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Fig. 3.4. Difratômetro de raio X (A) Equipamento Shimadzu XRD-6000 (B) parte interna do equipamento.



Fonte: a autora

### 3.2.3. Fotometria de chama

A análise de fotometria de emissão em chama é, um dos métodos mais simples, empregada para determinação da composição elementar de uma amostra. Seu princípio se baseia na excitação eletrônica através da energia da chama. A amostra com cátions metálicos (no caso deste trabalho o K $^+$ ) passa por uma chama e é analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. O retorno do átomo a seu estado fundamental produz espécies excitadas que liberam como parte da energia recebida a radiação (comprimentos de onda característicos para cada elemento químico), o que possibilita que os elementos sejam identificados e quantificados (OKUMURA, 2004).

Na Fig. 3.5, temos o equipamento de fotometria de chama, situado no laboratório de cinética de reações sólido-fluido da UFU, que foi utilizado no presente trabalho. A extração de K (a massa de K extraído dividida pela massa de K no Verdete) foi determinada por fotometria de chama em um equipamento Analyzer 910MS, sendo que antes de cada uma das análises

obteve-se uma curva de calibração do equipamento com padrões pré-estabelecidos de cloreto de potássio, com concentrações entre 5 e 100 ppm, para garantir o resultado mais correto possível. O procedimento de extração foi adaptado da metodologia descrita pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento-MAPA (2014).

Figura 3.5. Fotômetro de chama Analyzer 910MS.



Fonte: a autora

Na metodologia adaptada, 1 g de amostra são inseridos em um Erlenmeyer seco com 100 mL de solução de ácido cítrico ( $20 \text{ g L}^{-1}$ ), a mistura é agitada por 30 min na velocidade de 40 rpm e em seguida é filtrada com papel de filtro de porosidade média, após a filtração como recomendado no método as primeiras 30 mL são descartadas e o restante usado para a análise. Interessante, citar que em estudos recentes tem sido verificada uma grande correlação entre o K absorvido pela planta e o K extraído pelo ácido cítrico. Um fator que reforça o potencial desse extrator é que o ácido cítrico é um dos principais ácidos orgânicos exsudados pelas raízes das plantas (PIRES *et al.*, 2003) e, assim, é esperado que esse extrator represente com confiabilidade o teor de K que ficará disponível ao solo.

Esse filtrado é então diluído 10 vezes com água destilada e então é analisado no espectrofotômetro. A concentração de potássio ( $C_K$ , em ppm) obtida por fotometria de chama é convertida em recuperação de K ( $R_K$ ) com a seguinte equação:

$$R_K(\%) = 100 \times \left[ \frac{\left( \frac{C_K}{1000000} \right) \times 100 \times 10}{1 \times \left( \frac{1}{1+R_L/S} \right) \times \frac{9.36}{100}} \right] \quad (3.1)$$

Na Equação (3.1), os números 100, 10 e 1 referem-se respectivamente ao volume de solução de ácido cítrico (100 mL), ao fator de diluição e à massa da amostra (1 g). A fração mássica do elemento K no Verdete é de 9,36%. A relação, ácido / sólido ( $R_{L/S}$ ) é o volume da solução de ácido sulfúrico dividido pela massa total de Verdete usada.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Recuperação de potássio

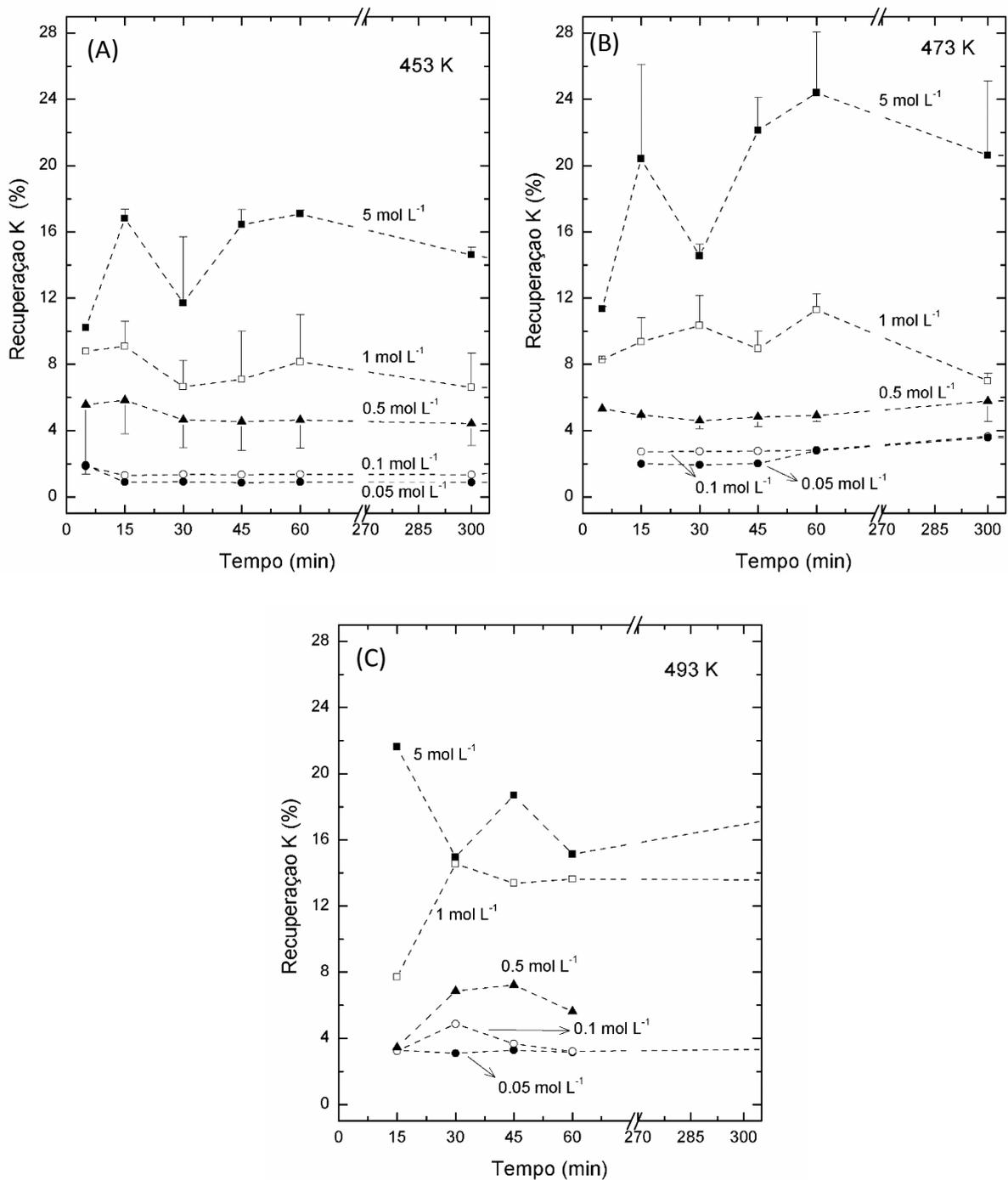
Nesse trabalho estudou-se o tratamento hidrotermal do Verdete, com o intuito de romper as estruturas cristalinas dos minerais fonte de potássio para a formação de compostos nos quais este nutriente se encontre numa forma mais disponível aos minerais (SILVA *et al.*, 2012). Na Fig. 4.1 são encontrados os perfis de recuperação de K para as múltiplas concentrações iniciais de solução de ácido sulfúrico (0,05; 0,1; 0,5; 1 e 5 mol/L) obtidas nas diferentes temperaturas sendo elas: (A) 453 K, (B) 473 K e (C) 493 K.

Com a observação dos dados é possível notar que a recuperação do potássio é diretamente proporcional à concentração inicial de ácido sulfúrico, o que acontece em todas as três temperaturas testadas neste trabalho. Na maior parte dos casos, o aumento da temperatura de 453 para 473 K leva ao aumento da recuperação de K. Esse comportamento é bem observado nos testes realizados com as maiores concentrações iniciais de ácido sulfúrico (5 e 1 mol L<sup>-1</sup>); para as concentrações menores (0,5, 0,1 e 0,05 mol L<sup>-1</sup>), essa proporcionalidade não é tão evidente. Quando apresenta um aumento adicional na temperatura, de 473 para 493 K, é observado um efeito inverso na recuperação de K, diminuindo o seu valor, o que também é observado apenas para maiores concentrações de ácido sulfúrico (5 e 1 mol L<sup>-1</sup>).

Na maior parte dos casos, a lixiviação do potássio do Verdete na baixa relação líquido / sólido (no caso deste trabalho, 2,11 mL g<sup>-1</sup>) aparenta ocorrer em altas taxas de reação. Nos experimentos realizados a 453 K (Fig. 4.1A), os pontos de recuperação máxima de K já ocorrem dentro dos primeiros 15 min de reação (para a maioria das concentrações). Comportamento semelhante ao que acontece em 473 K (Fig. 4.1B). Uma queda súbita na recuperação de K ocorre aos 30 min. Por exemplo, na temperatura de 453K e concentração de 5 mol L<sup>-1</sup>, a recuperação de K atinge 16,8% aos 15 min e cai para 11,7% aos 30 min, o que é ligeiramente superior ao valor obtido aos 5 min (10,2%). Aos 45 min, a recuperação de K aumenta novamente e começa a cair suavemente com o tempo até 300 min, atingindo um valor de 14,6%.

Na mesma temperatura e concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a recuperação de K alcança 9,3% aos 15 min e cai para 6,8% em 30 min. Aos 45 min, a recuperação aumenta lentamente e continuamente até 60 min e então diminui pouco a pouco até atingir o valor de 6,7% em 300 min.

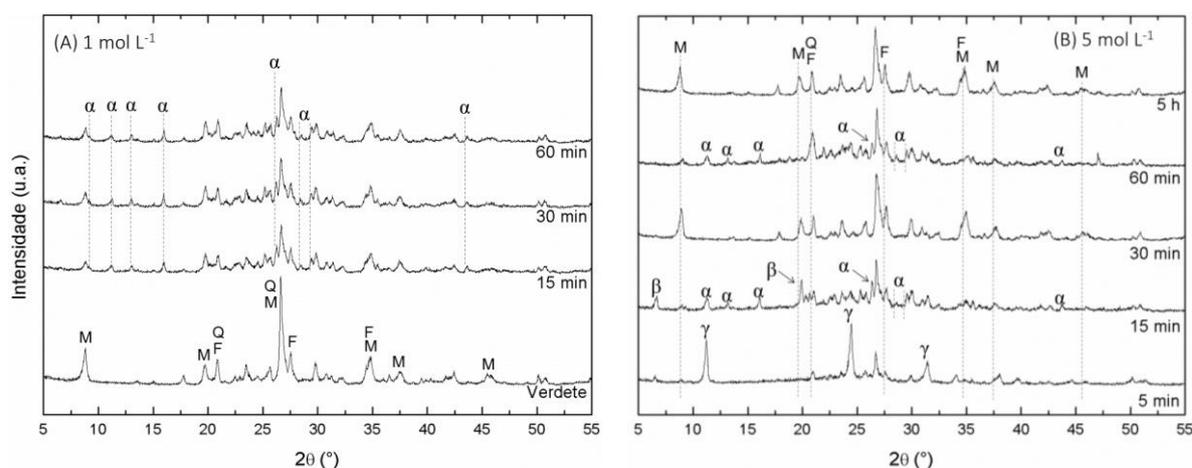
Figura 4.1. Perfil de recuperação de potássio: (A) 453 K, (B) 473 K e (C) 493 K. Desvio padrão indicado pelas barras ( $R_{L/S} 2,11 \text{ ml g}^{-1}$ ).



## 4.2. Difração de raios X (DRX)

A Fig. 4.2 apresenta os padrões de DRX dos produtos hidrotermais obtidos a partir de reações conduzidas a 453 K com (A) 1 mol L<sup>-1</sup> e (B) 5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico.

Figura 4.2. DRX dos produtos hidrotermais obtidos a partir de reações na temperatura de 453 K com (A) 1 mol L<sup>-1</sup> e (B) 5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico. Linhas de difração: (α) Voltaite [K<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·18H<sub>2</sub>O], (β) sulfato de alumínio hidratado [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O], (γ) Steklite [KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], (F) K-feldspato, (M) micas e (Q) quartzo.



Para fins de comparação, a Fig. 4.2 também apresenta o padrão de DRX do Verdete. O Verdete utilizado no presente trabalho foi caracterizado por Safatle (2018) que concluiu como o esperado que o Verdete coletado na região de Cedro do Abaeté é uma mistura de quartzo, micas e feldspatos potássicos.

As análises de DRX dos produtos hidrotermais das reações conduzidas com ácido sulfúrico na concentração de 1 mol L<sup>-1</sup> (Fig. 4.2A) são bastante semelhantes. É possível observar linhas de difração características dos minerais de Verdete (micas e tectosilicatos), mas também linhas de difração relacionadas a um sulfato de alumínio hidratado de potássio e ferro (indicado pela letra grega α), denominado *Voltaite* (K<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·18H<sub>2</sub>O) (ICSD 9254). As linhas de difração das micas (muscovita e glauconita) perderam intensidade após os procedimentos da reação, enquanto aquelas correspondentes aos tectosilicatos (quartzo e K-feldspato) permaneceram com intensidades semelhantes às respectivas linhas de difração no padrão DRX do minério Verdete.

Já as análises de DRX dos produtos hidrotermais das reações realizadas na concentração de 5 mol L<sup>-1</sup> (Fig. 4.2B) apresentam variações significativas ao longo do tempo.

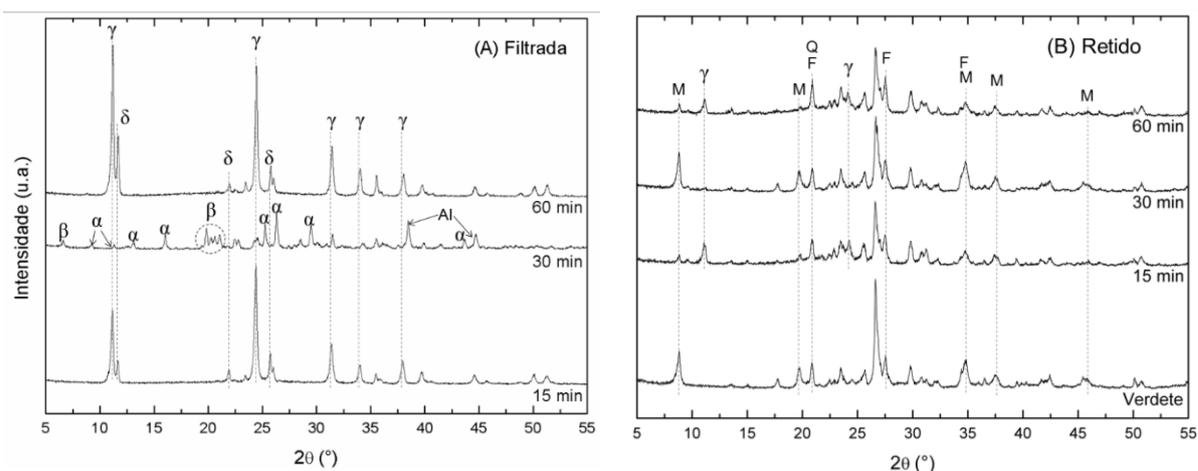
O produto gerado após 5 min é composto essencialmente de *Steklite*, um sulfato de potássio e alumínio [ $KAl(SO_4)_2$ ] (indicado pela letra grega  $\gamma$ ), e menos significativamente por K-feldspato e quartzo. As linhas de difração das micas (muscovita e glauconita) são bastante baixas, indicando um alto consumo desses silicatos. A formação de material amorfo também deve ser considerada em consequência da presença de uma leve protuberância na região central do DRX, entre  $10^\circ$  e  $30^\circ$ . As linhas de difração características dos tectossilicatos (K-feldspato e quartzo) não diminuíram substancialmente, indicando que, ao contrário das micas, essas estruturas não foram suficientemente atacadas pela solução ácida para perder a cristalinidade. O DRX do produto hidrotermal de 15 min (Fig. 4.2B) mostra linhas de difração pertencentes ao *Voltaite*, o sulfato de alumínio hidratado de potássio e ferro que também foi observado em produtos obtidos após reação com a solução de ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 4.2A). A presença de hidrato de sulfato de alumínio [ $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ], onde x provavelmente varia entre 16 e 17, indicada pela letra grega  $\beta$ , também é observada. Semelhante ao produto de 5 min, as linhas de difração de micas não são muito expressivas, indicando também a destruição de grande parte da estrutura de muscovita e glauconita. As análises de DRX dos produtos hidrotermais de 30 min e 5 horas (Fig. 4.2B) são semelhantes entre si e o Verdete (Fig. 4.2A), apresentando linhas de difração características de micas, K-feldspato e quartzo. Não há evidência de nenhuma espécie de sulfato. Por outro lado, a amostra obtida após 60 min de tempo de reação mostra linhas de difração do *Voltaite* (indicada por  $\alpha$ ), bem como K-feldspato, quartzo e micas, esta última com intensidade muito menor.

Com o intuito de aperfeiçoar a identificação das estruturas formadas e/ou consumidas após as reações hidrotermais realizadas com ácido sulfúrico na concentração de  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , os produtos foram filtrados e ambas as frações (filtradas e retidas) foram caracterizadas por DRX e EDS. Os respectivos difratogramas de raio X são mostrados nas Fig.s 4.3A (fração filtrada) e 4.3B (fração retida).

A fração filtrada do produto hidrotermal de 15 min (Fig. 4.3A) é composta por *Steklite* (indicado por  $\gamma$ ) e possivelmente por um hidrogenossulfato de magnésio hidratado [ $Mg(HSO_4)_2 \cdot H_2O$ ], indicado pela letra grega  $\delta$ . O DRX do produto de 60 min é similar, diferindo apenas no fato de que as linhas de difração de ambas as fases (*Steklite* e  $Mg(HSO_4)_2 \cdot H_2O$ ) são mais intensas. Por outro lado, a fração filtrada do produto de 30 min traz linhas de difração características do *Voltaite* ( $\alpha$ ) e hidrato de sulfato de alumínio [ $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ] ( $16 \leq x \leq 17$ ), indicado por  $\beta$ , que se diferencia significativamente a partir dos produtos hidrotermais de 15

e 60 min. As linhas de difração em 33,5 ° e 44,7 ° são em razão da difração de alumínio metálico, provavelmente proveniente do porta-amostras.

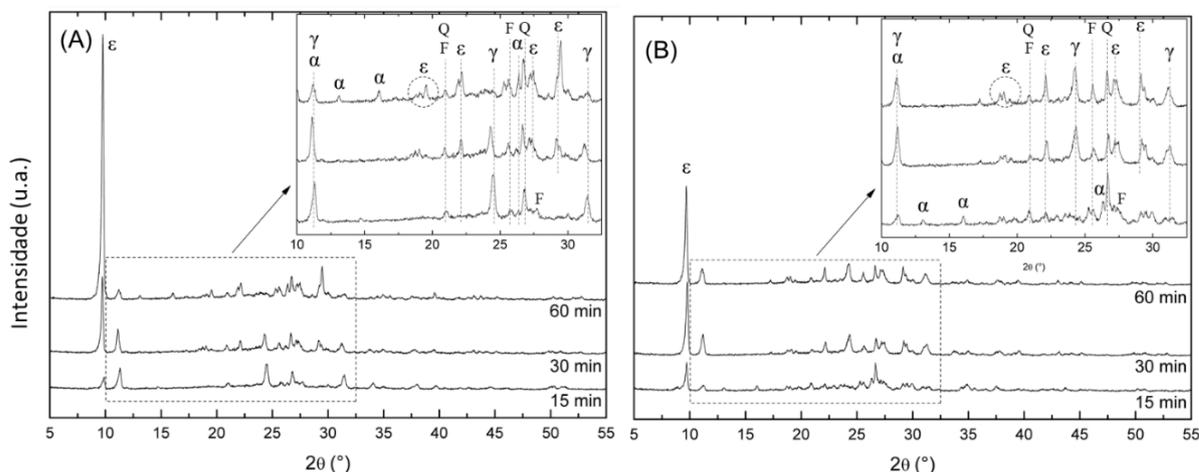
Figura 4.3. DRX dos produtos hidrotermais filtrados obtidos a partir de reações na temperatura de 453 K e 5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (A) fração filtrada e (B) fração retida. Linhas de difração: ( $\gamma$ ) Steklite [KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], ( $\delta$ ) Hidrogeno sulfato de magnésio hidratado [Mg(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], ( $\beta$ ) sulfato de alumínio hidratado [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O] (16 ≤ x ≤ 17), (F) K-feldspato, (M) micas e (Q) quartzo.



A análise de DRX da fração retida do produto hidrotermal de 15 min (Fig. 4.3B) aponta a presença de minerais característicos do Verdete (K-feldspato, quartzo e micas) e *Steklite* ( $\gamma$ ). Embora não seja indicado, *Yavapaiite*, um sulfato de ferro e potássio [KFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] relatado por Safatle (2018) em procedimento semelhante, também pode estar presente, uma vez que várias de suas linhas de difração são coincidentes com as de *Steklite*. O produto hidrotermal de 60 min apresenta um padrão de DRX bastante semelhante ao do produto de 15 min, mostrando as mesmas linhas de difração. Uma característica importante destes dois produtos (15 e 60 min) é que as linhas de difração relativas às micas (indicada por M) quase desapareceram. Já o produto de 30 min se comporta de maneira diferente, uma vez que as linhas de difração dos minerais do Verdete, embora menos intensas que as do próprio minério, não foram modificadas (Fig. 3B). Além disso, não é possível observar a presença de outras fases além das micas e dos tectossilicatos, como ocorre nos outros produtos.

A Fig. 4.4 apresenta as análises de DRX dos produtos hidrotermais obtidos após as reações em (A) 473 e (B) 493 K.

Figura 4.4. DRX dos produtos hidrotermais obtidos a partir das reações em (A) 473 e (B) 493 K com ácido sulfúrico 5 mol L<sup>-1</sup>. Linhas de difração: (α) *Voltaite* [K<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·18H<sub>2</sub>O], (γ) *Steklite* [KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], (ε) Sulfato hidratado de alumínio e oxônio {H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]}, (F) *K-feldspato* e (Q) *quartzo*.



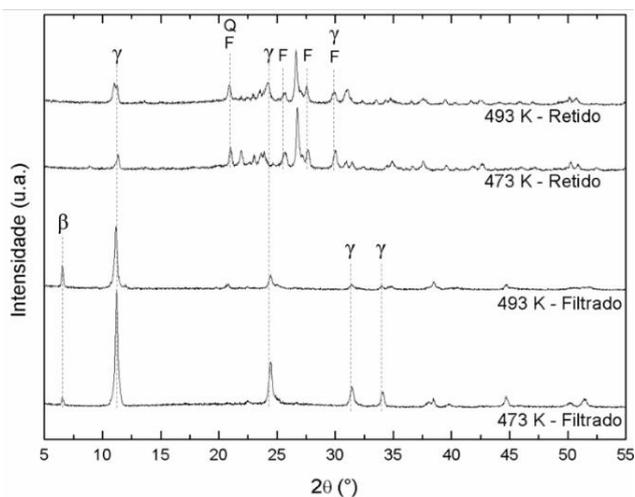
Considerando as reações realizadas em 473 K (Fig. 4.4A), o produto de 15 min é composto por *K-feldspato* (F), *quartzo* (Q), *Steklite* (γ), *Voltaite* (α) e provavelmente sulfato de hidrato de alumínio e oxônio [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]} (código de coleção ICSD 402264), representado pela letra grega ε. Não há evidência de micas, devido à ausência de linhas de difração em 8,8°, 19,8° e 37,5°. Embora não seja indicado, *Yavapaiite* também pode estar presente da mesma forma que no produto retido da reação de 15 min. Enquanto que as espécies mais concentradas são a *Steklite* e o *quartzo*, o *K-feldspato* (representado principalmente por linhas de difração em aproximadamente 25,7° e 27,7°) está presente em baixa concentração. O aumento do tempo de reação (30 e 60 min) aumenta a intensidade das linhas de difração do *Voltaite* e do sulfato de hidrato de alumínio e oxônio. Por outro lado, a intensidade das linhas de difração do *Steklite* (e possivelmente do *Yavapaiite*) vai diminuindo progressivamente.

Os padrões de DRX dos produtos hidrotermais obtidos após a reação a 493 K (Fig. 4.4B) são análogos aos obtidos após a reação a 473 K (Fig. 4.4A). A composição mineral é essencialmente a mesma, e a intensidade das linhas de difração do sulfato de hidrato de alumínio e oxônio (ε) tendem a aumentar com o tempo. No entanto, é interessante perceber que as linhas de difração do *Steklite* (γ) e *Yavapaiite* aumentam de intensidade com o passar do tempo; por outro lado, linhas de difração do *Voltaite* (α) diminuem de intensidade ao longo do tempo. Este comportamento é exatamente o oposto do relatado para os mesmos minerais em produtos na temperatura de 473 K (Fig. 4A). Além disso, em conformidade ao que

aconteceu nos produtos de 473 K, não há evidência da presença de micas nos produtos na temperatura de 493 K.

A Fig. 4.5 mostra as análises de DRX das frações filtradas e retidas dos produtos hidrotermais de 60 min das reações conduzidas a 473 e 493 K. Nas frações filtradas, os difratogramas indicam a presença de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta$ ) e *Steklite / Yavapaiite* ( $\gamma$ ). À medida que a temperatura aumenta, enquanto há um aumento da característica de linha de difração de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (em  $6,5^\circ$ ), as linhas relacionadas a *Steklite / Yavapaiite* diminuem. As análises de DRX das frações retidas não mostram linhas de difração características das micas (a  $8,8^\circ$ ,  $19,8^\circ$  e  $37,5^\circ$ ), indicando que as estruturas cristalinas dos respectivos minerais (muscovita e glauconita) foram completamente consumidas. Linhas de difração relacionadas a quartzo e K-feldspato estão presentes, bem como as linhas do *Steklite / Yavapaiite*. A presença deste último pode ser devida à dificuldade em separar os sais do minério matriz durante a filtração, mesmo que o produto hidrotermal tenha sido previamente macerado. Em relação ao K-feldspato, suas linhas de difração perdem intensidade quando há a elevação da temperatura de 473 para 493 K, o que pode retratar um princípio de consumo desse mineral nas temperaturas mais altas.

Figura 4.5. DRX das frações filtradas e retidas dos produtos hidrotermais de 60 min das reações conduzidas a 473 e 493 K. Linhas de difração: ( $\beta$ ) sulfato de alumínio hidratado [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ] ( $16 \leq x \leq 17$ ), ( $\gamma$ ) *Steklite* [ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ], ( $\epsilon$ ) Sulfato hidratado de alumínio e oxônio [ $\text{H}_5\text{O}_2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$ ], (F) K-feldspato e (Q) quartzo.



### 4.3. MEV-EDS

A Fig. 4.6 apresenta as micrografias de MEV dos produtos hidrotermais obtidos após as reações com a solução de ácido sulfúrico  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , e a tabela 4.1 mostra os valores obtidos no EDS. Essas micrografias foram selecionadas (as demais estão disponíveis no apêndice I) para exibir as estruturas formadas nas várias temperaturas e tempos empregados, em frações filtradas e retidas, bem como em produtos não filtrados. Para a montagem da tabela 4.1 fez-se uma normalização, com o intuito de uma melhor visualização dos resultados. Considerou-se o elemento enxofre como normalizador e a normalização foi feita pela divisão de todos os valores dos demais elementos pelo valor obtido para o enxofre.

A fração retida do produto hidrotermal da reação de 60 min obtido a 453 K (Fig. 4.6B) assemelha-se muito à morfologia do minério que o deu origem, Verdete (Fig. 4.6A). Em todos os outros tempos de reação, as partículas das frações retidas apresentam morfologia semelhante à da Fig. 4.6B. As frações filtradas das reações conduzidas a 453 K (Fig. 4.6C-F) apresentam cristais com diferentes formatos, tais como cubos, folhas e fios. De acordo com dados de EDS, todos os cristais na forma de folha (Fig. 4.6C e D) são compostos por Al, S e O, indicando a possível presença de sulfato de alumínio  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ . Cristais no formato de cubo, como os da Fig. 6E, são compostos de Mg, Al, K, Fe, S e O, o que não torna possível estimar a natureza do sal que os deu origem. Comparando com os DRX da Fig. 4.3A, é possível que esses cubos estejam relacionados a Steklite, Yavapaiite ou  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Em relação ao material mostrado na Fig. 4.6F (fração filtrada do produto de reação de 60 min obtido em 453 K), os fios são compostos de combinações de Al-SO ou K-Fe-SO, indicando a presença de sulfato de alumínio ou *Yavapaiite*, respectivamente.

Os produtos hidrotermais formados após as reações em 473 K (Fig. 4.6G) e 493 K (Fig. 4.6H) têm características morfológicas semelhantes às reações em 453 K. Em relação ao produto retido da reação realizada em 473 K, os cristais alongados na região inferior do aglomerado (indicado por um círculo tracejado) são compostos de Al, S e O, indicando a presença de sulfato de alumínio. Em outras partes do aglomerado, onde a estrutura não é bem definida, a análise de EDS indica a presença de elementos do Verdete (Si, Al, K, Fe, Mg, O) e também de enxofre. No produto hidrotermal da reação conduzida em 493 K (Fig. 4.6H), as folhas finas formam-se pelo sulfato de alumínio, que não possui morfologia definida, e é

composta por Mg, Al, K, Fe, S e O. A análise EDS indicou a presença de Si na região delimitada pelo círculo tracejado, o que evidencia a presença de resíduos de silicatos, provenientes do verdete.

Figura 4.6. Micrografias MEV dos produtos hidrotermais obtidos após reações com ácido sulfúrico 5 mol L<sup>-1</sup>. (A) minério Verdete, (B) fração retida do produto de 60 min (453 K), (C-D) fração filtrada de produto de 15 min (453 K), (E-F) fração filtrada de 60 min produto (453 K), (G) produto retido de 15 min (473 K) e (H) produto retido de 60 min (493 K).

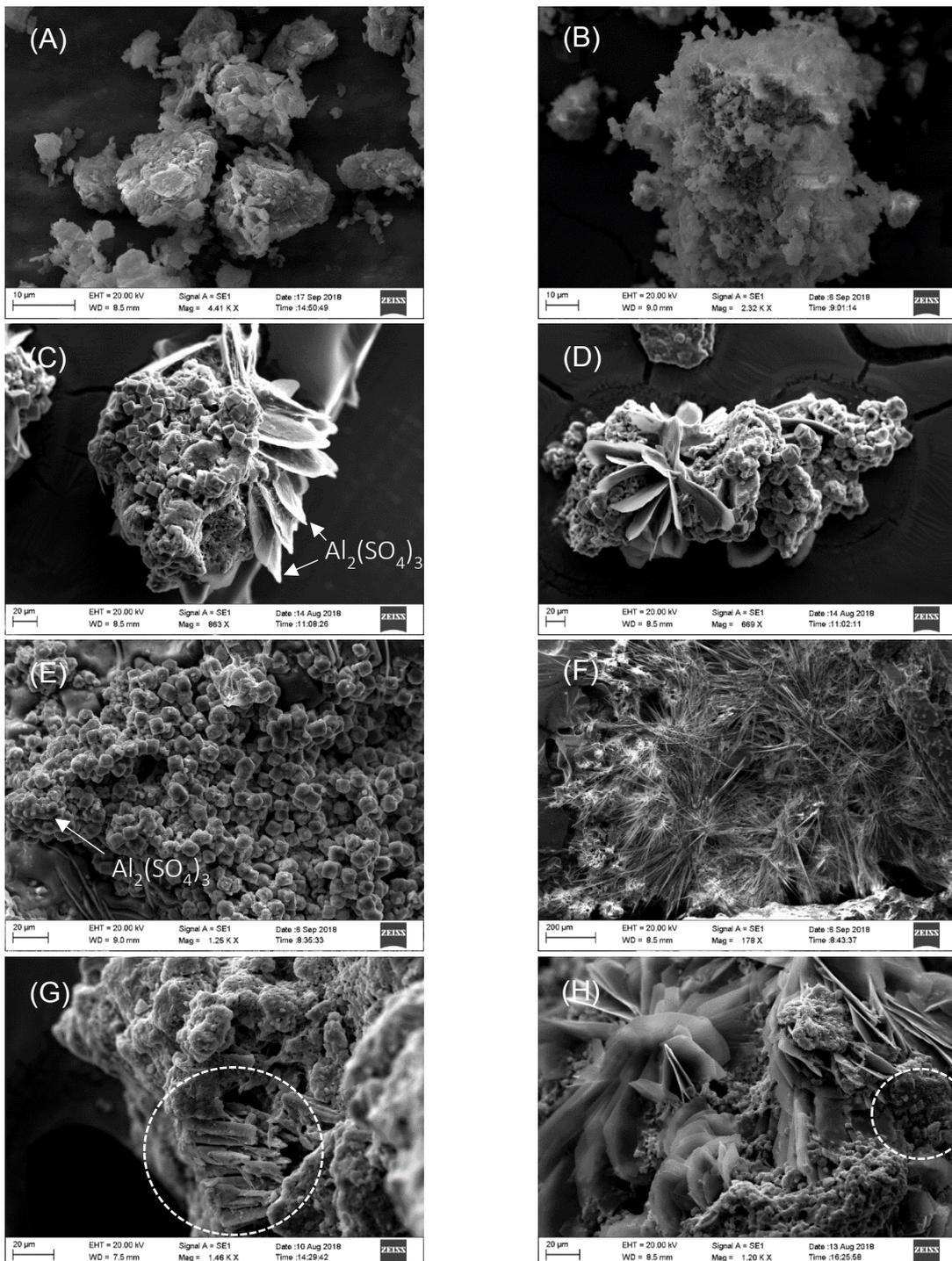


Tabela 4.1. Valores normalizados obtidos no EDS (correspondentes ao MEV da Fig. 4.6).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
Fração retida do produto de 60 min (453 K)									
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au	
1	0,5	7,4	0	0,4	1	0	0	0	
2	5,2	1,4	0	5,2	1	0	0,2	0,3	
3	0,7	6,2	0,4	0,1	1	0,1	0,2	0	
4	0,4	4,3	0,4	0,1	1	0,1	0,2	0	
5	1	1	0	0,3	1	0,1	0,2	0	
6	0,3	2,9	0,3	0,1	1	0,1	0,2	0	
Fração retida do produto de 60 min (453 K)									
1	1,5	10,5	0,1	0,5	1	0	0	0,1	
2	0,8	7,1	0,1	0,4	1	0	0	0,1	
3	3,6	6,2	0	0,4	1	0	0	0,2	
4	0,2	1,3	0	0,1	1	0,1	0,1	0	
5	1,3	2,6	0,1	0,2	1	0,1	0,1	0,1	
Fração filtrada de produto de 15 min (453K)									
1	0,5	4,9	0,3	0,1	1	0,2	0,2	0	
2	0	11,3	0	0,5	1	0,4	0	0	
3	1	6,3	0,3	0,1	1	0,2	0,2	0,2	
4	0,3	4,6	0,4	0,1	1	0,1	0,2	0	
Fração filtrada de produto de 15 min (453 K)									
2	0,4	4,5	0	0,4	1	0	0	0,1	
3	0	0,8	0	0	1	0,6	0,2	0	
4	0,3	8	0	0,6	1	0	0	0	
5	0	10,3	0	0,6	1	0	0	0	
Produto retido de 15 min (473 K)									
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	0,5	5,3	0	0,6	0	1	0	0	0
2	1	7,3	0	0,6	0	1	0	0	0
3	0,7	7	0	0,6	0	1	0	0	0,1
4	0,4	2,3	0	0,2	0,3	1	0,1	0,1	0,1
5	0,5	4,5	0,1	0,3	0,1	1	0	0	0,1
6	1,5	7,8	0,1	0,3	0,5	1	0,1	0,1	0,1
Produto retido de 60 min (493 K)									
1	1	9,5	0	0,5	0	1	0	0	0
2	0,4	10,2	0	0,6	0	1	0	0	0
3	0,8	11,2	0,1	0,5	0,1	1	0	0	0,1
4	9,7	13,3	0	0,3	0,2	1	0,1	0,1	0,3
5	0,4	7,7	0	0,5	0	1	0	0	0
6	0	6,4	0,3	0,1	0	1	0,1	0,2	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

## 5. DISCUSSÃO

Nas análises de DRX dos produtos hidrotermais obtidos após reação com a solução  $1\text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico a 453 K (Fig. 4.2A), as linhas de difração das micas perderam consideravelmente a intensidade, mas não desapareceram completamente. Nos produtos das reações realizadas com a solução  $5\text{ mol L}^{-1}$  a 453 K (Fig. 4.2B), especificamente aqueles obtidos após 5, 15 e 60 min, as linhas de difração das micas quase desapareceram. Embora exista uma diminuição proporcional da intensidade nas linhas de difração características das micas com o aumento da concentração de ácido, o mesmo não ocorre com o K-feldspato. Por exemplo, não é possível concluir com precisão se as linhas de difração de K-feldspato (especificamente a que aparece em  $27,5^\circ$  na Fig. 4.3B) não perdem intensidade (após os tratamentos hidrotermais) quando comparadas com o minério Verdete (Fig. 4.2A). Porém, é visível que a perda de intensidade das linhas de difração das micas é muito mais intensa que a perda de intensidade das linhas de difração de K-feldspato. Comparando com os dados apresentados na Fig. 4.1A, o aumento proporcional da recuperação de K com o aumento da concentração de ácido sulfúrico é um reflexo da taxa de extração cada vez maior de íons  $\text{K}^+$  das redes cristalinas de muscovita e glauconita. É difícil encontrar estudos que apresentem resultados negativos para a dissolução de K-feldspato via ácido sulfúrico. Aqueles que conduziram a dissolução mineral com este ácido geralmente empregam reagentes à base de flúor ou cloro para permitir a ruptura da estrutura (MA *et al.* 2017).

Embora a recuperação de outros íons não tenha sido quantificada, a análise EDS mostrou que a liberação de  $\text{K}^+$  ocorre simultaneamente à liberação de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  é evidenciada porque os minerais solúveis Voltaite [ $\text{K}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] e Yavapaiite [ $\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2$ ] foram detectados por DRX nos produtos hidrotermais das reações conduzidas em 453, 473 e 493 K. Ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) foram predominantemente extraídos da estrutura glauconita, uma vez que a muscovita não apresenta ferro em sua composição. Segundo Moreira *et al.* (2016), a sedimentação do minério de Verdete ocorreu devido a uma ampla transgressão marinha. Observações petrográficas em lâminas delgadas em microscópio convencional, microscópio eletrônico e microsound indicaram que os minerais verdes são importantes componentes da matriz rochosa, sugerindo processos de transformação diagenética da rocha sedimentar. Os resultados da química mineral indicaram a seguinte composição para glauconita:  $(\text{K}_{0,35-0,90}$

(Al<sub>0,01-0,87</sub>, Fe<sub>0,71-1,56</sub>, Mg<sub>0,34-0,70</sub>) (Si<sub>3,76-3,99</sub>, Al<sub>0,01-0,24</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>). Segundo Hendricks e Ross (1941), as ocorrências marinhas de glauconita (que é o caso de Verdete) apresentam um intervalo estreito para a relação Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> de 4,1 a 6,2. Acredita-se que a maioria dos íons de Fe ocupe sítios octaédricos em glauconita, embora evidências sugiram que alguns Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup> possam ocupar sítios tetraédricos (MCRAE, 1972).

Com relação aos íons Al<sup>3+</sup>, eles formam a estrutura da maioria dos sulfatos após a lixiviação, como Voltaite, Steklite, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O e H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. A alta dispersão de Al<sup>3+</sup> nesses vários minerais é consistente com a composição química de Verdete, que possui aproximadamente 15% de massa em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apenas menor que a fração mássica de SiO<sub>2</sub> (em torno de 60%) (SAFATLE, 2018). Voltaite, Steklite e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O são os minerais solúveis mais prevalentes, detectados em amostras não filtradas e filtradas. O composto à base de Mg [Mg(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] foi detectado somente após filtração dos produtos hidrotermais obtidos após reações a 453 K com ácido sulfúrico 5 mol L<sup>-1</sup> (Fig. 4.3A). Este fato pode ser explicado pelo baixo teor de Mg em Verdete (cerca de 3% MgO), o que representa, segundo a literatura (HENDRICKS e ROSS, 1941; KASTNER e BENTON, 1965), 0,35-0,45 Mg<sup>2+</sup> íons por unidade de meia-célula.

A recuperação de K a partir de Verdete com baixa relação líquido/sólido (2,11 mL g<sup>-1</sup>) parece ocorrer em altas taxas de reação, porque os pontos de recuperação máxima de K geralmente ocorrem dentro de 15 min [para reações conduzidas em 453 (Fig. 4.1A)] e dentro de 60 min [a 473 K (Fig. 4.1B) e 493 K (Fig. 4.1C)]. Após o ponto de recuperação máxima, geralmente há uma ligeira queda, seguida por uma certa estabilidade até 5 h de reação. O fato dos perfis de recuperação de K não continuarem a aumentar com o tempo pode ser um reflexo do bloqueio da superfície das micas pela acumulação dos íons recém extraídos. Este fato impediria a difusão dos íons H<sup>+</sup> da solução ácida em volume para a superfície das partículas. Outros autores relataram comportamentos semelhantes (ÖZDEMIR e ÇETİŞLI 2005; ÖZDEMIR *et al.* 2009; LUO *et al.* 2015).

Do ponto de vista do ataque ácido à glauconita, é aceito (BAIOUMY e HASSAN, 2006) que soluções ácidas concentradas substituem os cátions intercambiáveis K<sup>+</sup> por H<sup>+</sup> e alguns Al<sup>3+</sup> e parcialmente extraem Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> do 2: 1 camada do silicato. A remoção dos íons Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> da folha octaédrica (junto com OH<sup>-</sup>) resulta em um aumento de carga na estrutura de mica. Para compensar esse aumento de carga, a superfície do silicato em camadas adsorve íons H<sup>+</sup>, formando locais ácidos de Lewis, que, devido à sua capacidade

de extrair elétrons, aumentam a capacidade de troca iônica da estrutura modificada. Embora outros autores (BAIOUMY e HASSAN, 2006) tenham observado a extração de íons  $\text{Si}^{4+}$  da camada tetraédrica, os resultados de EDS e DRX não evidenciaram este fato no presente trabalho. Com a extração progressiva dos íons presentes na camada octaédrica e sua gradual ruptura com o tempo, o produto sólido restante é provavelmente sílica amorfa, como indica a pequena protuberância formada entre  $10^\circ$  e  $30^\circ$  nos padrões de DRX da Fig. 4.2B. A formação de sílica amorfa com estrutura granular também foi confirmada em outros lugares (BAIOUMY e HASSAN, 2006). Embora não seja possível especificar, não há evidências de que as micas passem por estruturas intermediárias após a conversão final em sílica amorfa.

## 6. CONCLUSÃO

A rocha Verdete, composta principalmente por micas (glauconita e muscovita) e tectossilicatos (K-feldspato e quartzo), recebeu tratamento hidrotermal com ácido sulfúrico para a recuperação de potássio. Na razão  $R_{L/S}$  de 2,11 ml  $g^{-1}$ , a taxa de reação de extração de K se mostrou alta, uma vez que os perfis de recuperação de K na maioria das vezes atingiram o pico durante os primeiros 30 min de reação. Além disso, a recuperação de K foi diretamente proporcional à concentração de ácido. O aumento da temperatura de 453 para 473 K levou ao aumento da recuperação de K, mas um novo aumento na temperatura gerou um efeito inverso, diminuindo seu valor. A liberação de potássio ocorreu principalmente devido à ruptura das estruturas cristalinas de glauconita e muscovita, embora o K-feldspato tenha começado a ser desmontado em temperaturas mais altas (entre 473 e 493 K). O mecanismo de reação nas micas parece ter seguido a teoria aceita de que os íons  $H^+$  substituem os cátions intercambiáveis  $K^+$  e parcialmente extraem  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  da camada 2: 1 da muscovita e da glauconita (VARADACHARI, 1992). Com o rompimento das estruturas cristalinas de silicato, o produto sólido remanescente foi sílica, provavelmente em sua forma amorfa.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o melhor entendimento dos mecanismos de reações é importante conhecer a cinética química, que é o ramo da química que estuda a velocidade das reações e os fatores que as influenciam. Dependendo do sistema, a cinética é afetada por fatores distintos. Considerando as reações homogêneas, temperatura, pressão e composição influenciam a velocidade da reação. Já nas reações heterogêneas, além dos fatores que alteram a reação homogênea considera-se também o transporte de massa, pois o material se movimenta de uma fase para outra (LEVENSPIEL, 1972).

No presente trabalho foi estudada a variação na temperatura de reação, concentração do reagente (solução ácido sulfúrico) e também o tempo de reação. Sugere-se para trabalhos futuros:

- Realizar reações hidrotermais com solução de ácido sulfúrico em diferentes razões líquido/ sólido, recomenda-se que aumente este valor de  $R_{L/S}$ . Com o intuito de ajudar no estudo da cinética da reação de lixiviação;
- Reações hidrotermais em reatores com agitação, também com o intuito de verificar se quem controla a reação é a reação química ou se ela é controlada pela difusão das espécies solúveis;
- Reações com diferentes granulometrias de Verdete, aumentando assim a área superficial da reação para o estudo de sua cinética.
- Reações na mesma  $R_{L/S}$  com tempos menores ou iguais a 60 min, e concentração da solução acida de  $5 \text{ mol L}^{-1}$  ou maiores.

Para entender melhor o que acontece durante o processo da lixiviação, é necessário encontrar um modelo cinético o mais compatível possível com a realidade. Nesse contexto, sugere-se estudos que possam ajudar a encontrar esse modelo cinético, sabendo que na literatura temos quatro modelos mais frequentes nas reações do tipo sólido-líquido, sendo eles: modelo do núcleo não reagido (SCM – *shrinking core model*), modelo da partícula de tamanho decrescente (SPM - *shrinking particle model*), modelo de grãos (*grain model*) e modelo de fragmentação em grãos (*cracking shrinking model*) (OLIVEIRA, 2012).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIOUMY, H.M.; HASSAN, M.S. Structural and chemical alteration of glauconite under progressive acid treatment. **Clays Clay Miner.** 54(4):491-499, 2006. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540410>
- BURKIN, A. R. Chemical Hydrometallurgy - Theory and Principles. London: **Imperial College Press**. 414 p, 2001. <https://doi.org/10.1142/p158>
- CORDEIRO, L. C.B. **Análise da viabilidade de recuperar potássio de siltitos verdes por flotação em célula**. Uberlândia, 2018. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018.
- CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis 60 method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 178, n. 1-3, p. 128-134, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.152>
- CUSHMAN, A.S.; HUBBARD P. The extraction of potash from feldspathic rock.1. **Journal of the American Chemical Society**. V 30:, p. 779-797, 1908. <https://doi.org/10.1021/ja01947a015>
- CURI, N.; KÄMPF, N.; MARQUES, J.J. **Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros**. In: YAMADA, T. ROBERTS, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 91-122 p., 2005.
- DEDAVID, B.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** - Porto Alegre: EDIPUCRS, 60p, 2007.
- DUTRA, L. G. **Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (Zea mays L.) em casa de vegetação**. 1980. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1980.
- EICHLER, V. **Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa**. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Escola Superior de Agricultura de Lavras. Lavras, 147 p, 1983.
- ERNANI, P.R.; ALMEIDA, J.A.; SANTOS, F.C. "Potássio", In: Novais, R.F.; Barros, N.F.; Fontes, L.R.F.; *et al.* (eds), **Fertilidade do Solo**, 1 ed., capítulo 9, Viçosa, Minas Gerais, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- FAQUIN, V. **Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (Zea mays L.), em casa de vegetação**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115p, 1982.

FOGLER; H.S.; LUND; K.; MCCUNE; C.C. Acidization III - The kinetics of the dissolution of sodium and potassium feldspar in HF/HCl acid mixtures. **Chemical Engineering Science**. v. 30, p.1325-1332, 1975.

FOOTE; H.W.; SCHOLTES; S.R. The extraction of potash and alumina from feldspar. **Journal industrial and Engineering Chemistry**. V. 4, p. 377-377, 1912. <https://doi.org/10.1021/ie50041a013>

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

GUPTA, C.K.; MUKHERJEE, T.K. Hydrometallurgy in extraction processes. Boca Raton: **CRC Press**, v.1, 1990.

HEESINK, A. B. M.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M. A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions. **The Chemical Engineering Journal**, v. 53, 25-37 p, 1993. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(93\)80004-G](https://doi.org/10.1016/0923-0467(93)80004-G)

HENDRICKS; S.B.; ROSS. C.S. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite\*. **Journal of the mineralogical society of America**. V.26, 683-708 p, 1941.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010. Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios: síntese de indicadores. Rio de Janeiro, 2010

INOUE; A.; SHIMIZU; I.; MINATO; H. Mass transfer during alteration of phlogopite in calcium bearing acid aqueous solution. **Clay Science**. V. 5, 283-297 p, 1981.

JENA; S.K.; MISRA; P.K. Studies on extraction of potassium from feldspar by roast-leach method using phosphogypsum and sodium chloride. *Revista Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. V. 37, 323-332 p, 2016. <https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1218869>

KAHAN, H.; TASSINARI, M.N.; ANTONIASSI, J.L. **Estudo de caracterização mineralógica em amostra de verdete**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Laboratório de Caracterização Tecnológica. 11 de maio de 2011 (Relatório interno - Verde Fertilizantes Ltda), São Paulo, maio 2011.

KALINOWSK; I B.E.; SCHWEDA; P. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. **Geochimica Cosmochimica Acta**. V. 60, 367-385 p, 1996.

KASTNER; M.; BENTON; Y.K. Notes on the mineralogy and origin of glauconite. **Journal Sedimentary research**. V. 35, 155-166 p, 1965.

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

KOO, R. C. J. Potassium nutrition of citrus. In: MUNSON, R. S. **Potassium in Agriculture** ASA-CSSA-SSSA, Madison, WI.1077-1086 p, 1985.

KRONBERG, B. I.; LEONARDOS, O. H.; FYFE, W. S. The chemistry of some brazilian soils element mobility during intense weathering". **Chemical Geology**, v.60, 361-370p, 1987.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. *et al.* Tecnologias de aplicação de glauconita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. In: Congresso brasileiro de rochagem, Brasília. Planaltina: **EMBRAPA Cerrados**. 111-119p, 2010.

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**. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146p, 1985.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 2.a. ed. New York: John Wiley e Sons.578p, 1972.

LOPES, A.S. Reservas de minerais de potássio e produção de fertilizantes potássicos no Brasil. In: YAMADA, T. ROBERTS, T.L. (Eds.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 21- 32 p, 2005.

LUO; Z.; YANG; J.; MA; H.; LIU; M.; MA; X. Recovery of magnesium and potassium from biotite by sulfuric acid leaching and alkali precipitation with ammonia. **Hydrometallurgy**. v. 157 188-193 p, 2015.

MA, X.; YANG, J.; MA, H.; LIU, C. Hydrothermal extraction of potassium from potassic quartz syenite and preparation of aluminum hydroxide. **International Journal of Mineral Processing**. 147 (2016), 10-17 p, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.12.007>

MARTINS, J. P.; MARGARIDO, F. The cracking shrinking model for solid-fluid reactions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 44, 156-169 p, 1996.  
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01670-P](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01670-P)

MARTINS; E.S.; OLIVEIRA; C.G.; RESENDE; A.V.; MATOS; M.S.F.; Cap. 9, **Agrominerais - Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura** In: LUZ; A.B.; INS; F.; editors. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT; 205 p, 2008.

MARGARIDO, F. *et al.* Kinetics of acid leaching refining of an industrial Fe-Si alloy. **Hydrometallurgy**, v. 34, n. 1, 1-11 p, set. 1993.  
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90077-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90077-Q)

MCDONALD, R.G; WHITTINGTON, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel lateritis review. Part I. sulphuric acid technologies. **Hydrometallurgy**. v. 91(1-4), 35-55 p, 2008a.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>

MCDONALD, R.G; WHITTINGTON, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel lateritis review. Part II. Chloride and Biotechnologies. **Hydrometallurgy**. v. 91(1-4), 56-69 p, 2008b.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.010>

MCRAE; S.G.; Glauconite. **Revista Earth-Science**. V. 8, 397-440 p, 1972. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(72\)90063-3](https://doi.org/10.1016/0012-8252(72)90063-3)

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**. v. 35, 157-171 p, 2016.

MENGEL, K. Impact of potassium on crop yield and quality with regard to economical and ecological aspects. In: JOHNSTON, A. E. Food Security in the WANA region, the essential need for balanced fertilization Proceedings. **Regional Workshop of the International Potash Institute held at Bornova**, Izmir, Turkey, p.26- 30 1997. IPI, Bern, Switzerland, 157-174 p, 1997.

MEURER, E.J. ed. **Fundamentos de química do solo**. 3.ed. Porto Alegre, Evangraf, 285 p, 2006.

MORAIS, C.A.; ALBUQUERQUE, R O.; LADEIRA, A.C.Q. Processos físicos e químicos utilizados na indústria mineral. **Química Nova na Escola**, n 8, 9-17 p, 2014.

NASCIMENTO, M. LOUREIRO, F.E.L. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p (Série Estudos e Documentos, 61), 2004.

NASCIMENTO, L. R; MIRANDA, A. L. **Exploração de potássio no Brasil**. Brasília: Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2015.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M.B. DE M.; LAPIDO-LOUREIRO, F.E. Capítulo 8- Agrominerais - Potássio, In: LUZ, A. B.; LINZ, A.F. (Eds). **Rochas e Minerais Industriais**. 2 ed. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Rio de Janeiro, 2008.

NOVAIS, R.F.; *et al.* Fertilidade do solo, Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 101 p, 2007.

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

OLIVEIRA, P. C. F. DE. Valorização de Placas de Circuito. **Hidrometalurgia**. Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2012.

ÖZDEMİR; M.; ÇAKIR; D.; KIPÇAK; İ. Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching solution by evaporation. **Internacional Journal of Mineral Processing**. v. 93, 209-212 p, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.08.001>

ÖZDEMİR; M.; ÇETİŞLİ; H. Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid. **Hidrometallurgy**. v. 76, 217-224 p, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.11.003>

PEI; Z.; LIN; M.; LIU; Y.; LEI; S. Dissolution behaviors of trace muscovite during pressure leaching of hydrothermal vein quartz using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>Cl as leaching agents. **Minerals**. v. 8, 60 p, 2018.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biosólidos...** Tese (doutorado) - Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 106 p, 2003.

PIZA, P.A.T., FRANÇA, S.C.A. BERTOLLINO, L.C. Verdete do Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio, In: **XVII Jornada Interna de Iniciação Científica do CETEM**, 1286-32p, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 192-198 p, Julho 2009.

RAO; B.R.; RAO; L.S.; MAZUMDAR; A.K.; RAO; T.C. Fluoride aided potassium extraction from glauconitic sandstone for liquid fertilizer. **Journal Mineral Engineering** .v. 6, 405-413 p, 1993. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90019-J](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90019-J)

RUDMIN; M.; OSKINA; Y.; BANERJEE; S.; MAZUROV; A.; SOKTOEV; B.; SHALDYBIN; M. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential. **Applied Clay Science**, v. 162, 121-128 p, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.033>

RUFE; E.; HOCELLA; M.F. Quantitative assessment of reactive surface area of phlogopite during acid dissolution. **Science**. V. 285, 874-876 p, 1999. <https://doi.org/10.1126/science.285.5429.874>

SAMOILOV; V.I.; ONALBAEVA; Z.S.; ADYILKANOVA; M.A.; KOKAEVA; G.A.; ABDULINA; S.A. Complex loosening of lepidolite concentrate by sulfuric acid. **Metallurgist**. V. 62, 29-33 p, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0621-2>

SANTOS, E. A. **Efeito da Acidificação do Verdete de Abaeté na Disponibilidade do Potássio para Milho (Zea mays L.) em Casa de Vegetação**. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 126 p, 1984.

SANTOS, W.O.; MATTIELLO, E.M.; COSTA, L.M.; ABRAHÃO, W.A.P. Characterization of verdete rock as a potential source of potassium. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 62, n.4, 392-400 p, 2015. <https://doi.org/10.1590/0034-737X201562040009>

SANTOS, W.O. **Produção de fertilizantes potássicos e fosfatados por meio de processos térmicos e químicos e avaliação da eficiência agrônômica**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 84 p, 2015.

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**. 179: 547-556 p, 2016. <https://doi.org/10.1002/jpln.201500484>

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; PACHECO, A. A.; VERGUTZ, L.; DA SILVA, 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, 16-21 p, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.12.004>

SAFATLE, F. A. **Solubilização do potássio de siltitos verdes da região de São Gotardo, Minas Gerais, através de lixiviação ácida e básica, sob pressão**. Uberlândia, 2018.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 97 p, 2018.

SCHUELER, T. A.; RIZZO, A. C. L. Biossolubilização de potássio a partir de rocha, In: **VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional - PCI/CETEM** - 90-96 p, setembro 2017.  
<https://doi.org/10.5151/cobeq2018-PT.0860>

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

SILVA, A. A. S. **Caracterização de Flogopitito da Bahia para uso como fertilizante alternativo de potássio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 90 p, 2009.

SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.B.; SAMPAIO, J.A.; GAMIDO, F.M.S. Verdete de cedro de Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. **Revista Matéria**, 17:1062-1073 p, 2012a.  
<https://doi.org/10.1590/S1517-70762012000300004>

SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Síntese e caracterização de materiais com liberação controlada de potássio: efeito da ativação mecanoquímica. **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindoia, SP, 2012b.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400001>

SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Caracterização do verdete de cedro de Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Revista Holos**, ano 28, 5:42-51, 2012c.  
<https://doi.org/10.15628/holos.2012.1093>

SILVA, D. R. G. **Caracterização e avaliação agrônômica de rochas silicáticas com potencial de uso como fontes alternativas de nutrientes e corretivos da acidez do solo**. Tese (doutorado) - Universidade de Brasília. Brasília, 173 p, 2012.

SILVA, A. A.; LANA, R. M. Q. Incubação do verdete com diferentes fontes de ácidos para disponibilização de potássio, cálcio, magnésio do solo. **Revista Holos**, ano 31, 5:73-83 p, 2015.  
<https://doi.org/10.15628/holos.2015.3210>

SOHN, H. Y. Chemical reaction engineering in the chemical processing of metals and inorganic materials. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 2, 185-199 p, 2003.  
<https://doi.org/10.1007/BF02697228>

SRASRA, E. TRABELSI-AYEDI, M. "Textural properties of acid activated glauconite", **Applied Clay Science**, 17:71-84 p, 2000.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00008-9)

TEIXEIRA; A.M.S.; SAMPAIO; J.A.; GARRIDO; F.M.S.; MEDEIROS; M.E.; Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. **Revista Holos**. v. 5, 13 p, 2012. <https://doi.org/10.15628/holos.2012.1102>

THEODORO, S.H.; LEONARDOS, O.H. Sustainable farming with native rocks: the transition without revolution. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v.78, 715 – 720 p, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652006000400007>

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**, 30:345-356 p, 2011.

TREYBAL, R.E. Leaching. In: **Mass-Transfer operations**. 3ª ed. Singapura: Mc-Graw-Hill Book, Cap. 13, 717-765 p, 1981.

USHERWOOD, N.R. The role of potassium in crop quality. In Munson, R.D. (ed). **Potassium in Agriculture** ASA-CSSA-SSSA, Madison, WI, 489-513 p, 1985.

VALARELLI, J. V.; *et al.* Ardósias verdetes de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 65, n. 4, 343-375 p, 1993.

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

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

VIECELI; N.; NOGUEIRA; C.A.; PEREIRA; M.F.C.; DURÃO; F.O.; GUIMARÃES; C.; MARGARIDO; F. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite. **Hydrometallurgy**. v. 175, 1-10 p, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.022>

VILELA, L.; SOUSA, D.M.G. SILVA, J.E. Adubação potássica. In: SOUSA, D.M.G. LOBATO, E. (Eds.). Cerrado: correção do solo e adubação. Planaltina: **Embrapa Cerrados**, 169-183 p., 2004.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, **Examples and Solved Problems**, Springer, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>

WEED, S.B.; DAVEY, C.B.; COOK, M.G. Weathering of mica by fungi. **Soil Science Society of America, Proceedings**. 33: 702-706 p, 1969. <https://doi.org/10.2136/sssaj1969.03615995003300050024x>

XUE; N.N.; ZHANG; Y.M.; LIU; T.; HUANG; J. Study of the dissolution behavior of muscovite in stone coal by oxygen pressure acid leaching. **Metalurgical and Materials Transactions B**. v. 47, 694-701 p, 2016.

ZHANG; X.; TAN; X.; LI; C.; YI; Y.; LIU; W.; ZHANG; L. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching. **Hydrometallurgy**. v. 185, 244-249 p, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.011>

YUAN; B.; LI; C.; LIANG; B.; LÜ; L.; YUE; H.; SHENG; H.; YE; L.; XIE; H. Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl<sub>2</sub> calcination route. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 23, 1557-1564 p, 2015.

YAGI, S.; KUNII, D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds **5th Symposium (International) on Combustion**. Anais. New York, 1955. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(55\)80033-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80033-1)

YAMADA, T.; ROBERTS, T.L. Potássio na Agricultura Brasileira. Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato, Piracicaba-SP, 814 p, 2005.

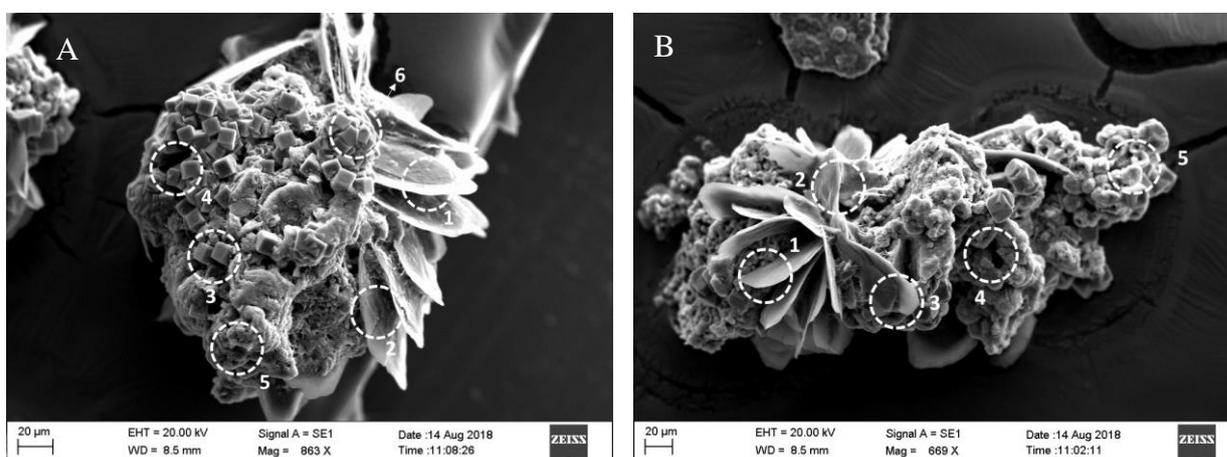
## APÊNDICE

### 1.1. Resultados MEV e EDS

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) apresentadas em seguida, são oriundas dos produtos hidrotermais obtidos a partir das reações com solução ácida na concentração de  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$  a 453K.

A Fig. A1 apresenta o MEV do produto filtrado da reação de 15 min, e também os pontos onde fez-se o EDS.

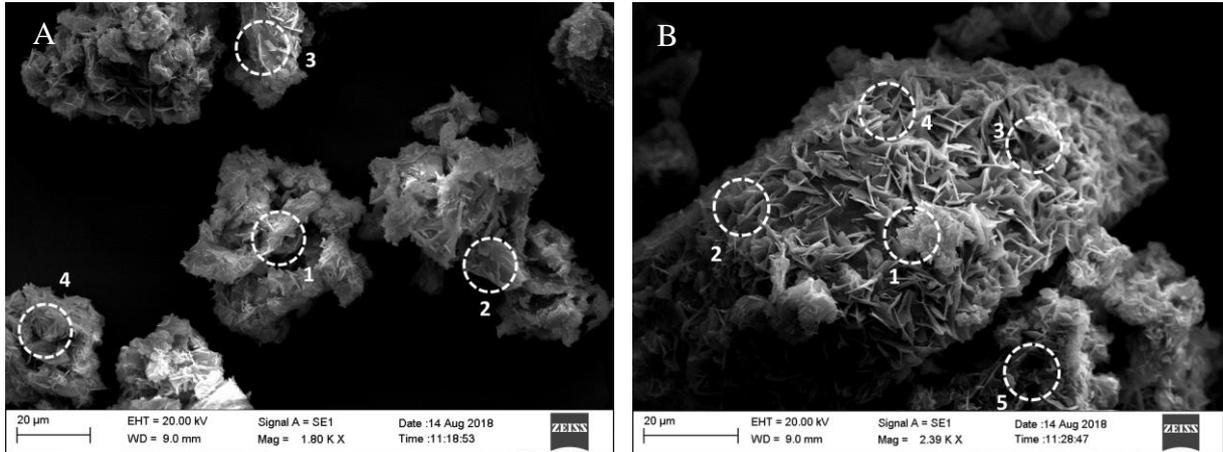
Figura A3. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ .



Analisando os resultados obtidos no EDS na Fig. A.1-A os pontos 1 e 2, onde há lâminas, é formado um sulfato de alumínio ( $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_x$ ), nos pontos 3, 4 e 6 existe possivelmente a presença de uma combinação de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ). Na Fig. A1-B nos pontos 1, 2 e 3, novamente é formado o sulfato de alumínio, que é encontrado como lâminas. Nos pontos restantes também são notadas possíveis combinações de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ).

A Fig. A.2 apresenta o MEV do produto filtrado da reação de 30 min, e também os pontos onde fez-se a análise de EDS.

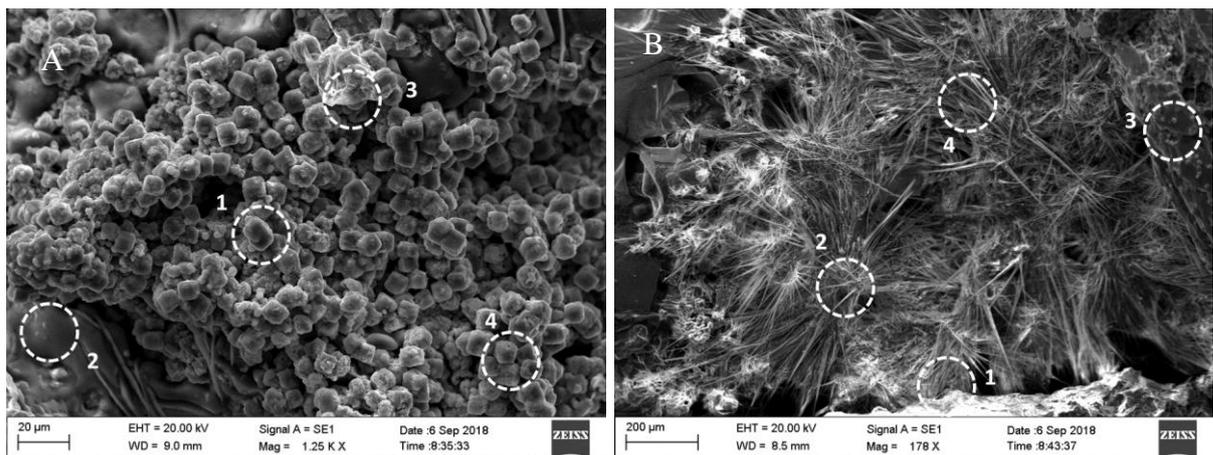
Figura A.4. (A) e (B) MEV do produto hidrotérmal filtrado da reação com duração de 30 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup>.



Observando os resultados obtidos no EDS na Fig. A.2-A todos os pontos escolhidos indicam que se forma uma combinação de sulfatos ( $Mg_xAl_xK_xFe_x(SO_4)_x$ ). Na Fig.A.2B com exceção do ponto 5, que indica a formação de um sulfato de alumínio ( $Al_x(SO_4)_x$ ), novamente são notadas possíveis combinações de sulfatos ( $Mg_xAl_xK_xFe_x(SO_4)_x$ ).

A Fig. A.3 apresenta o MEV do produto filtrado da reação de 60 min, e também os pontos onde fez-se a análise de EDS.

Figura A.5. (A) e (B) MEV do produto hidrotérmal filtrado da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup>.

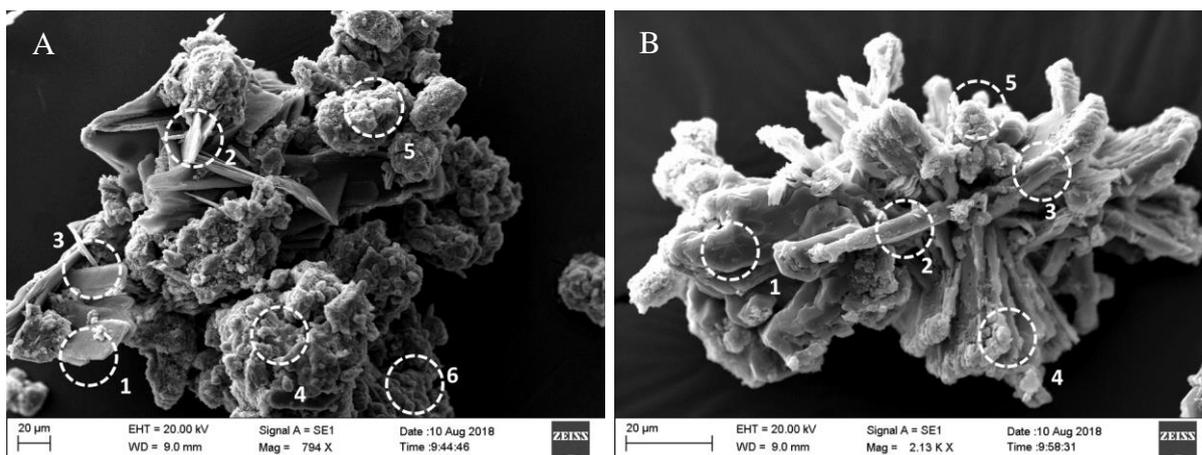


A partir dos resultados obtidos no EDS, na Fig. A.3-A nos pontos 1, 3 e 4 é possível existir a presença de uma combinação de sulfatos ( $Mg_xAl_xK_xFe_x(SO_4)_x$ ) e no ponto 2 é formado um sulfato de potássio e alumínio ( $K_xAl_x(SO_4)_x$ ). Na Fig. A3-B nos pontos 1, 3 e 4 forma-se o

sulfato de alumínio ( $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_x$ ), que é encontrado como lâminas. No ponto 2 forma-se um sulfato de potássio e ferro ( $\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ).

A Fig. A.4 apresenta o MEV do produto da reação de 15 min, e também os pontos onde fez-se a análise de EDS.

Figura A.6. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal obtido da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida  $5,0\text{mol L}^{-1}$ .

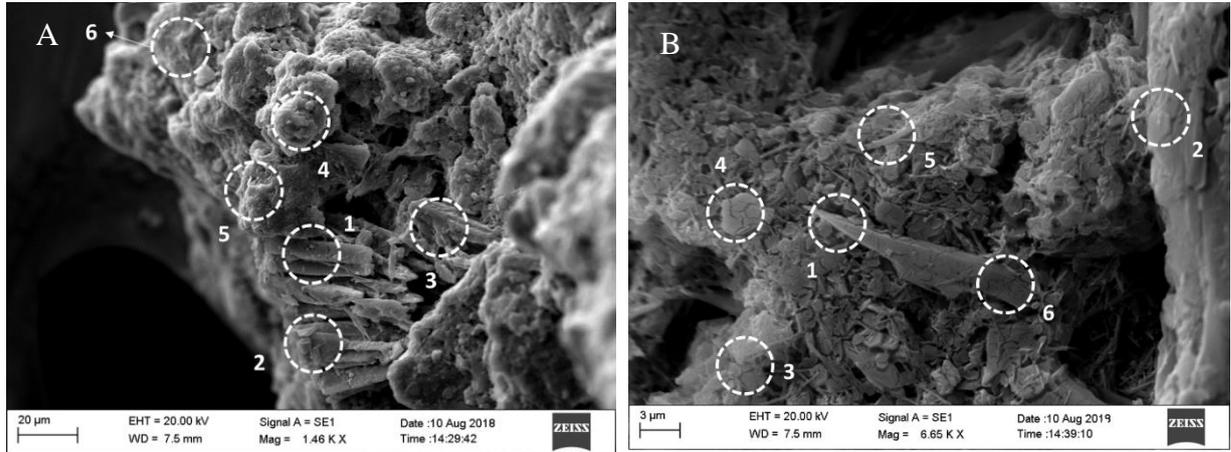


Analisando os valores obtidos no EDS da amostra de 15 min, observa-se na Fig. A.4-A nos pontos 1, 2 e 3, onde existem as lâminas, a formação do sulfato de alumínio ( $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_x$ ), e nos demais pontos encontra-se possivelmente uma combinação entre sulfatos e os componentes estruturais do Verdete. Na Fig. A.4-B no ponto 1 forma-se uma combinação de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ), nos pontos 2, 3 e 4 forma-se um sulfato de potássio ferro e alumínio ( $\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ), e nos pontos 5 e 6 existem indícios dos componentes estruturais do Verdete.

Fez-se também a análise de MEV e EDS para os produtos hidrotermais obtidos das reações nas temperaturas de 473 e 493K, e solução ácida na concentração de  $5\text{ mol L}^{-1}$ .

A Fig. A5 apresenta o MEV do produto da reação de 15 min à 473 K, e também os pontos onde fez-se a análise de EDS.

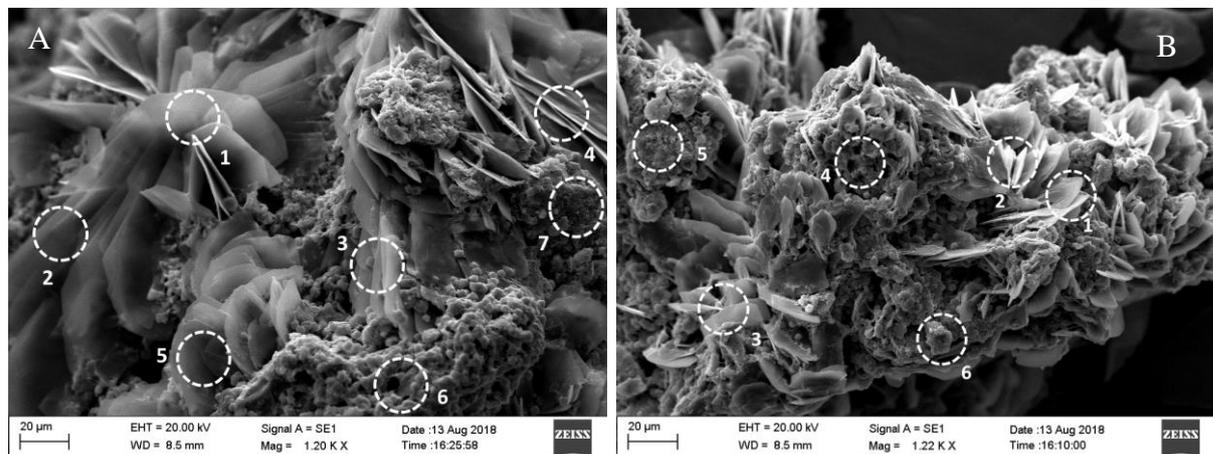
Figura A.7. MEV amostra do produto da reação com duração de 15 min, a 473K com solução ácida 5,0 mol/L.



Estudando os resultados obtidos, no produto da reação de 15 min à 473 K, em cada um dos pontos com a análise de EDS, observa-se que na Fig. A.5-A os pontos 1, 2 e 3 a formação do sulfato de alumínio ( $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_x$ ). Os demais pontos, onde tem-se uma morfologia indefinida, existe a combinação de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ) e elementos estruturais do Verdete. Na Fig. A5-B nota-se nos pontos 2 e 6 a formação do sulfato de alumínio ( $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_x$ ), no ponto 1 a possível formação de um sulfato de potássio e alumínio ( $\text{K}_x\text{Al}_x(\text{SO}_4)_x$ ), nos pontos 4, 5 e 6 existe uma combinação de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ) e elementos estruturais do Verdete.

A Fig. A.6 apresenta o MEV do produto da reação de 60 min a 493 K, e os pontos onde fez-se a análise de EDS.

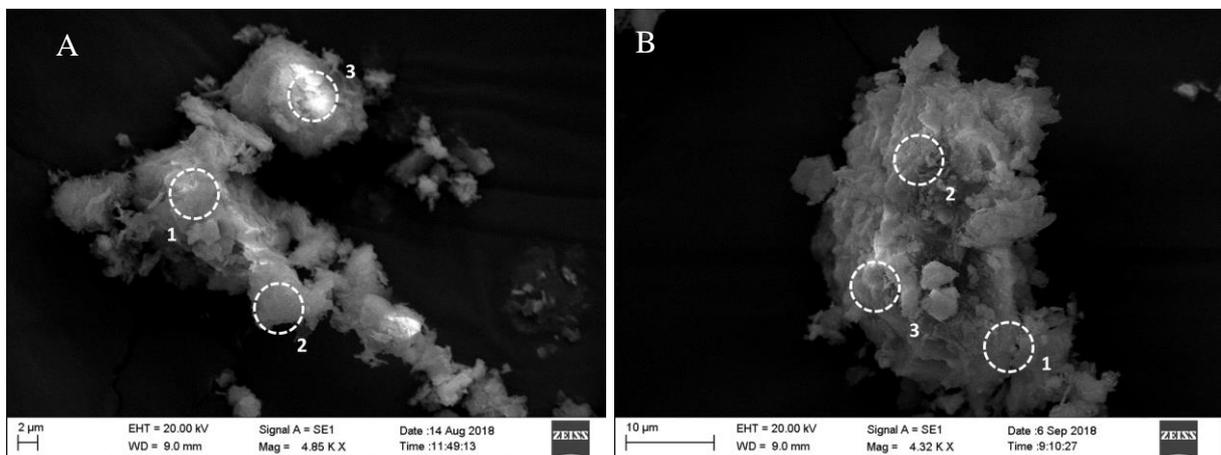
Figura A.8. MEV amostra do produto da reação com duração de 60 min, a 493K com solução ácida 5,0 mol/L.



Verificando os valores obtidos na análise de EDS, observa-se na Fig. A.6-A que nos pontos 1, 2 e 5 tem-se lâminas que são formadas por um sulfato de alumínio ( $Al_x(SO_4)_x$ ). Os pontos 3, 4 e 6 são formadas por combinação de sulfatos ( $Mg_xAl_xK_xFe_x(SO_4)_x$ ) e o ponto 7 é composto por elementos estruturais do Verdete. A Fig. A6-B, apresenta lâminas formadas por um sulfato de alumínio ( $Al_x(SO_4)_x$ ) nos pontos 1, 2 e 3. Nos pontos 4 e 5 existe a combinação de sulfatos ( $Mg_xAl_xK_xFe_x(SO_4)_x$ ) e no ponto 6 tem-se elementos estruturais do Verdete.

A Fig. A.7 apresenta o MEV do produto retido da reação de 15 min, e também os pontos onde fez-se o EDS.

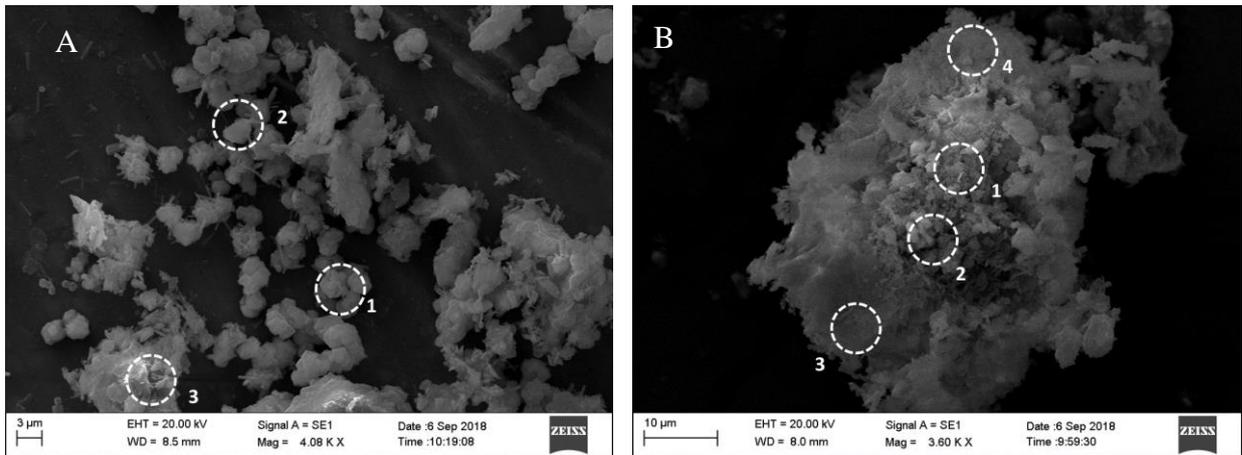
Figura A.9. (A) e (B) MEV do produto hidrotérmal retido da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ .



Analisando os resultados obtidos no EDS na Fig. A.7-A e A.7-B em todos os pontos existe a presença dos elementos  $Al_xK_xFe_xSi_xO_x$ , ou seja, possivelmente a presença de micas e tectossilicatos provenientes do Verdete. Assim como o esperado por se tratar do material retido após a filtração.

A Fig. A.8 apresenta o MEV do produto retido da reação de 60 min, e também os pontos onde fez-se o EDS.

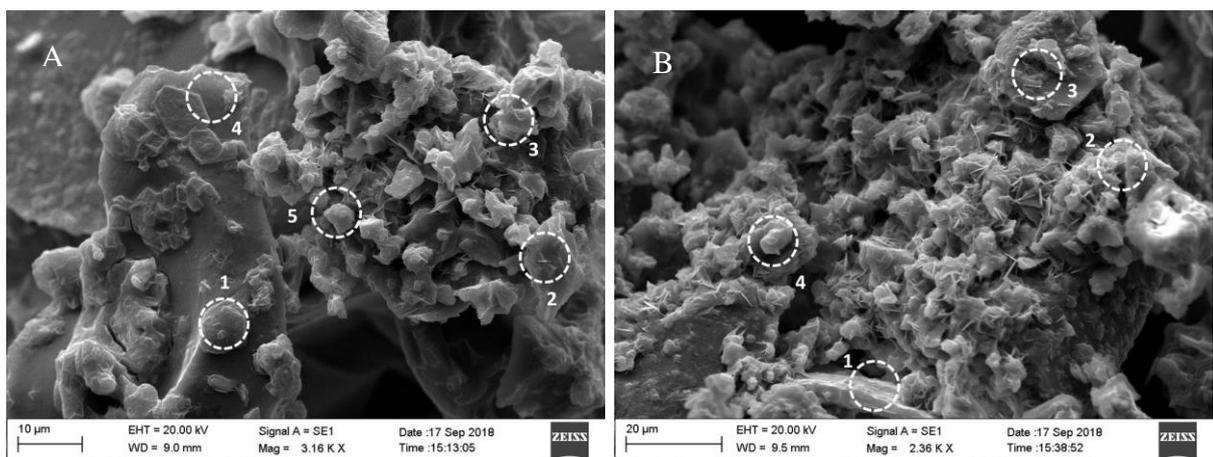
Figura A.10. (A) e (B) MEV do produto hidrotermal retido da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup>.



Analisando os resultados obtidos com a análise de EDS na Fig. A.8-A e A.8-B em todos os pontos existe a presença dos elementos  $Al_xK_xFe_xSiC_xO_x$ , ou seja, possivelmente a presença de micas e tectossilicatos provenientes do Verdete, em alguns pontos da Fig. A8-A existem resquícios de enxofre que podem ser devido a pequena quantidade de água usada para a filtração do material.

A Fig. A.9 apresenta o MEV do produto filtrado da reação de 15 min à 453 K com solução ácida na concentração de 1 mol L<sup>-1</sup>, e os pontos onde fez-se a análise de EDS.

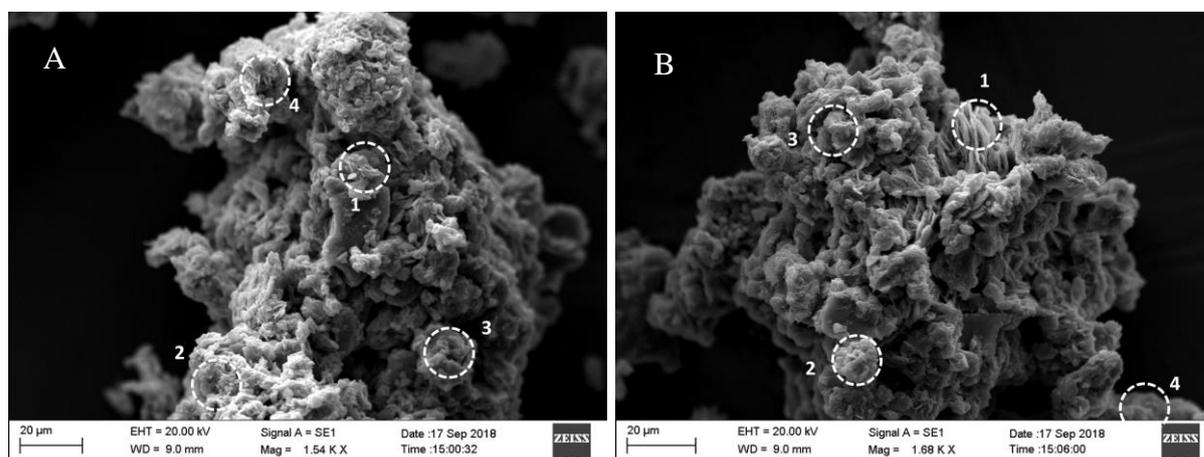
Figura A.11. MEV amostra do produto filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol/L.



Observando os resultados obtidos a partir do EDS, em todos os pontos das duas Fig.s A9-A e A9-B, existe a presença de uma combinação de sulfatos ( $Mg_xAl_xK_xFe_x(SO_4)_x$ ).

A Fig. A.10 apresenta o MEV do produto hidrotermal da reação de 60 min à 453 K com solução ácida na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e os pontos onde fez-se a análise de EDS.

Figura A.12. MEV amostra do produto hidrotermal da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol/L.



Observando os dados obtidos no EDS, na Fig. A.10-A nos pontos 1, 2 e 3 há a presença dos elementos  $\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x\text{SiC}_x\text{O}_x\text{S}_x$ , ou seja, além da formação de sulfatos tem-se possivelmente a presença de micas e tectossilicatos provenientes do Verdete. No ponto 4, provavelmente foi formada uma combinação de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x(\text{SO}_4)_x$ ).

Na Fig. A.10-B, nos pontos 1 e 3 há a presença dos elementos  $\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x\text{SiC}_x\text{O}_x\text{S}_x$ , indicando possivelmente a presença de micas e tectossilicatos, provenientes do Verdete, juntamente com a formação de sulfatos. E nos pontos 2 e 4 supostamente foram formadas combinações de sulfatos ( $\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{K}_x\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_x$ ).

## 1.2. Tabelas Resultados MEV e EDS

Para a montagem das tabelas fez-se uma normalização, com o intuito de uma melhor visualização dos resultados. Considerou-se o elemento enxofre como normalizador e a normalização foi feita pela divisão de todos os valores dos demais elementos pelo valor obtido para o enxofre.

Tabela A.2. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.1-A).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	S	K	Ti	Fe	Au
1	0,5	7,4	0,0	0,4	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	5,2	1,4	0,0	5,2	1,0	0,0	0,0	0,2	0,3
3	0,7	6,2	0,4	0,1	1,0	0,1	0,0	0,2	0,0
4	0,4	4,3	0,4	0,1	1,0	0,1	0,0	0,2	0,0
5	1,0	1,0	0,0	0,3	1,0	0,1	0,0	0,2	0,0
6	0,3	2,9	0,3	0,1	1,0	0,1	0,0	0,2	0,0

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A.3. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A1-B).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au	
1	1,5	10,5	0,1	0,5	1,0	0,0	0,0	0,1	
2	0,8	7,1	0,1	0,4	1,0	0,0	0,0	0,1	
3	3,6	6,2	0,0	0,4	1,0	0,0	0,0	0,2	
4	0,2	1,3	0,0	0,1	1,0	0,1	0,1	0,0	
5	1,3	2,6	0,1	0,2	1,0	0,1	0,1	0,1	

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A4. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 30 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.2-A).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au	
1	0,7	8,4	0,2	0,3	1,0	0,1	0,1	0,1	
2	1,0	1,9	0,1	0,2	1,0	0,2	0,3	0,1	
3	0,7	2,2	0,1	0,2	1,0	0,2	0,3	0,0	
4	3,1	9,0	0,1	0,5	1,0	0,1	0,1	0,1	

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A5. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 30 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.2-B).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au
1	0,4	7,4	0,1	0,4	1,0	0,1	0,1	0,1
2	0,0	6,3	0,0	0,4	1,0	0,0	0,0	0,1
3	0,7	4,2	0,0	0,3	1,0	0,1	0,1	0,1
4	0,3	6,7	0,2	0,2	1,0	0,2	0,1	0,1
5	0,3	2,9	0,0	0,4	1,0	0,1	0,2	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A6. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.3-A).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au
1	0,5	4,9	0,3	0,1	1,0	0,2	0,2	0,0
2	0,0	11,3	0,0	0,5	1,0	0,4	0,0	0,0
3	1,0	6,3	0,3	0,1	1,0	0,2	0,2	0,2
4	0,3	4,6	0,4	0,1	1,0	0,1	0,2	0,0

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A7. Resultado EDS do produto solúvel da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.3-B).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au
1	0,4	4,5	0,0	0,4	1,0	0,0	0,0	0,1
2	0,0	0,8	0,0	0,0	1,0	0,6	0,2	0,0
3	0,3	8,0	0,0	0,6	1,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	10,3	0,0	0,6	1,0	0,0	0,0	0,0

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A8. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.4-A).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	0,8	6,6	0,0	0,5	0,1	1,0	0,0	0,0	0,2
2	0,0	11,2	0,0	0,9	0,0	1,0	0,0	0,0	0,2
3	0,0	8,7	0,0	0,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,1
4	0,6	7,2	0,0	0,1	1,1	1,0	0,4	0,3	0,1
5	3,1	4,9	0,0	0,5	0,9	1,0	0,5	0,5	0,3
6	14,9	9,6	0,0	0,3	1,1	1,0	0,7	5,2	0,4

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A9. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.4-B).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	0,0	2,7	0,2	0,1	0,0	1,0	0,2	0,2	0,1
2	1,5	2,9	0,0	0,1	0,2	1,0	0,4	0,5	0,2
3	0,9	4,2	0,0	0,1	0,0	1,0	0,3	0,3	0,1
4	1,8	1,8	0,0	0,1	0,2	1,0	0,3	0,3	0,1
5	0,7	2,0	0,0	0,2	1,0	0,2	0,3	0,0	0,1
6	2,7	3,8	0,0	0,1	1,0	0,3	0,1	0,0	0,2

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A10. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 473K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.5-A).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	0,5	5,3	0,0	0,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
2	1,0	7,3	0,0	0,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
3	0,7	7,0	0,0	0,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,1
4	0,4	2,3	0,0	0,2	0,3	1,0	0,1	0,1	0,1
5	0,5	4,5	0,1	0,3	0,1	1,0	0,0	0,0	0,1
6	1,5	7,8	0,1	0,3	0,5	1,0	0,1	0,1	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A11. Resultado EDS do produto da reação com duração de 15 min, a 473K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.5-B).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	0,4	5,1	0,0	0,5	0,1	1,0	0,1	0,0	0,1
2	0,4	6,6	0,0	0,6	0,1	1,0	0,0	0,0	0,1
3	0,7	5,7	0,1	0,4	0,5	1,0	0,1	0,1	0,2
4	0,8	5,8	0,1	0,4	0,2	1,0	0,2	0,1	0,1
5	0,7	5,5	0,0	0,4	0,2	1,0	0,1	0,0	0,2
6	0,4	4,0	0,0	0,4	0,1	1,0	0,0	0,0	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A12. Resultado EDS do produto da reação com duração de 60 min, a 493K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.6-A).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	1,0	9,5	0,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
2	0,4	10,2	0,0	0,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
3	0,8	11,2	0,1	0,5	0,1	1,0	0,0	0,0	0,1
4	9,7	13,3	0,0	0,3	0,2	1,0	0,1	0,1	0,3
5	0,4	7,7	0,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
6	0,0	6,4	0,3	0,1	0,0	1,0	0,1	0,2	0,1
7	0,7	1,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,2

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S) e ponto 7 por Silício (Si).

Tabela A13. Resultado EDS do produto da reação com duração de 60 min, a 493K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.6-B).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	1,0	7,3	0,0	0,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
2	1,8	5,5	0,0	0,4	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
3	0,6	7,4	0,0	0,4	0,1	1,0	0,0	0,0	0,1
4	0,0	4,4	0,1	0,2	0,1	1,0	0,1	0,1	0,2
5	0,2	2,8	0,0	0,1	1,0	0,3	0,1	0,0	0,1
6	0,0	2,4	0,0	0,3	1,0	0,0	0,3	0,0	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S) e pontos 5 e 6 normalizados por Si.

Tabela A14. Resultado EDS do produto hidrotermal retido da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.7-A e A.7-B).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	3,5	4,6	0,2	1,0	0,1	0,1	0,5	0,1
2	3,1	5,9	0,2	1,0	0,1	0,2	0,1	0,1
3	2,3	5,6	0,2	1,0	0,1	0,6	0,4	0,1
4	3,8	5,5	0,2	1,0	0,0	0,1	0,1	0,1
5	0,4	1,8	0,1	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0
6	10,4	6,7	0,2	1,0	0,0	0,2	0,1	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de silício (Si).

Tabela A15. Resultado de EDS do produto hidrotermal retido da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.8-A).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	3,5	4,6	0,2	1,0	0,1	0,1	0,5	0,1
2	3,1	5,9	0,2	1,0	0,1	0,2	0,1	0,1
3	2,3	5,6	0,2	1,0	0,1	0,6	0,4	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de silício (Si).

Tabela A16. Resultado de EDS do produto hidrotermal retido da reação com duração de 60 min, a 453K com solução ácida 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.8-B).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Al	Si	K	Fe	Au	
1	0,8	3,3	0,1	1,0	0,1	0,0	0,1	
2	0,6	3,4	0,1	1,0	0,1	0,1	0,2	
3	1,3	4,0	0,1	1,0	0,1	0,0	0,1	

\*Tabela normalizada por um mol de silício (Si).

Tabela 17. Resultado EDS do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.9-A).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au
1	0,0	3,7	0,2	0,2	1,0	0,2	0,1	0,1
2	0,9	2,5	0,1	0,1	1,0	0,2	0,2	0,1
3	0,4	6,8	0,2	0,3	1,0	0,1	0,1	0,1
4	0,6	2,8	0,1	0,1	1,0	0,1	0,2	0,2
5	0,0	7,0	0,2	0,2	1,0	0,2	0,2	0,2

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A18. Resultado EDS do produto hidrotermal filtrado da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.9-B).

Análise EDS (Normalizada)*								
Ponto	Elemento							
	C	O	Mg	Al	S	K	Fe	Au
1	0,3	5,6	0,1	0,1	1,0	0,2	0,4	0,1
2	0,5	5,6	0,2	0,2	1,0	0,1	0,3	0,0
3	0,0	2,3	0,1	0,1	1,0	0,1	0,2	0,1
4	0,4	5,8	0,1	0,3	1,0	0,2	0,1	0,1
5	0,5	5,6	0,1	0,3	1,0	0,2	0,1	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A19. Resultado EDS do produto hidrotermal da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.10-A).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	0,0	9,7	0,2	0,7	1,6	1,0	0,3	0,1	0,4
2	0,5	5,7	0,1	0,3	0,7	1,0	0,1	0,1	0,1
3	0,0	8,8	0,1	0,9	2,3	1,0	0,6	0,0	0,5
4	0,3	4,9	0,1	0,3	0,2	1,0	0,1	0,0	0,1

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).

Tabela A20. Resultado EDS do produto hidrotermal da reação com duração de 15 min, a 453K com solução ácida 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Referente a Fig. A.10-B).

Análise EDS (Normalizada)*									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au
1	11,2	12,4	0,1	0,3	0,9	1,0	0,2	0,4	0,2
2	0,6	4,6	0,1	0,3	0,3	1,0	0,1	0,0	0,1
3	0,5	15,2	0,3	0,3	3,6	1,0	0,1	0,1	0,2
4	4,6	7,6	0,1	0,3	0,6	1,0	0,5	0,8	0,3

\*Tabela normalizada por um mol de enxofre (S).