

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

MARIA RITA COSTA TOMAZ

ESTUDO DA CINÉTICA DE RECUPERAÇÃO HIDROTERMAL DE POTÁSSIO DE
SILTITOS GLAUCONÍTICOS UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

UBERLÂNDIA – MG

2020

MARIA RITA COSTA TOMAZ

ESTUDO DA CINÉTICA DE RECUPERAÇÃO HIDROTERMAL DE POTÁSSIO DE
SILTITOS GLAUCONÍTICOS UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

UBERLÂNDIA – MG

2020

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

T655	Tomaz, Maria Rita Costa, 1993-
2020	Estudo da cinética de recuperação hidrotermal de potássio de siltitos glauconíticos utilizando hidróxido de cálcio [recurso eletrônico] / Maria Rita Costa Tomaz. - 2020.
<p>Orientador: Cícero Naves de Ávila Neto. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.101 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p>	
<p>1. Engenharia química. I. Ávila Neto, Cícero Naves de ,1982-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p>	
CDU: 66.0	

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgqe.ufu.br - secppgqe@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 02/2020, PPGEQ				
Data:	03 de fevereiro de 2020	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	16:10
Matrícula do Discente:	11822EQU015				
Nome do Discente:	Maria Rita Costa Tomaz				
Título do Trabalho:	Estudo da cinética de recuperação hidrotermal de potássio de siltitos glauconíticos utilizando hidróxido de cálcio				
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: Sônia Denise Ferreira Rocha - DEMIN/UFMG; Wedisson Oliveira Santos - ICIAG/UFU e Cícero Naves de Ávila Neto - PPGEQ/UFU, orientador da candidata. Ressalta-se que a Profa. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Belo Horizonte/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 à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da 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(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

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

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 **Sônia Denise Ferreira Rocha, Usuário Externo**, em 03/02/2020, às 16:12, 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 **Cicero Naves de Avila Neto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2020, às 16:12, 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 **Wedisson Oliveira Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2020, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1845713** e o código CRC **627C5F39**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Heloisa e Romildo, pelo amor incondicional, compreensão e incentivo. A Rômulo, João Vítor, Emília, Victor e Vallentina, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus amigos, pela amizade, companheirismo e suporte. Especialmente, à duas pessoas incríveis: Caroline, obrigada por todo apoio, toda paciência e ajuda, você foi fundamental para conclusão desta etapa; Henrique, obrigada pelas conversas, pelos conselhos e por toda atenção.

Ao professor Cícero, pela confiança e conhecimentos compartilhados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelos recursos e suporte concedidos. À Capes pelo apoio financeiro.

A todos que participam da minha vida e tornam, de alguma forma, possível a conquista de meus objetivos.

RESUMO

Potássio (K) é um macronutriente de grande importância para o desenvolvimento das plantas, sendo responsável por funções vitais como fotossíntese, transporte de açúcares, água e síntese proteica. Este nutriente é amplamente utilizado como matéria prima na composição fertilizantes agrícolas. O Brasil é um país altamente dependente de sua importação, sendo importante a busca por métodos alternativos de sua obtenção. O desenvolvimento de insumo agrícola proveniente de uma rocha existente em campo nacional seria extremamente conveniente para o país, uma vez que beneficiaria vários setores nacionais, como os agrícolas e minerais. Neste sentido, surge como alternativa o uso de um tipo de rocha encontrada no centro-oeste do estado de Minas Gerais, na região de São Gotardo, Brasil. Refere-se a rocha "Verdete", siltito glauconítico, composto principalmente por quartzo, micas e feldspato potássico. Esta rocha, *in natura*, apresenta teores de totais de óxido de potássio (K_2O) entre 7 e 14%. Este trabalho tem como objetivo estudar cinética de recuperação hidrotermal de potássio de siltitos glauconíticos utilizando hidróxido de cálcio. Os processos ocorreram em fornos estático e rotativo operando a diferentes temperaturas. Foram realizadas amostragens em tempos de 0,25, 0,30, 0,75, 1, 3, 5, 10 e 24 h. Os produtos hidrotermais foram caracterizados via Fotometria de Chama, pHmetria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados mostraram que, quando analisada a influência da agitação no processamento, algumas variáveis influenciavam no comportamento no sistema: A 140 e 180 °C, para baixas razões de hidróxido de cálcio e Verdete (R_{CV}), não havia diferença significativa na recuperação de potássio (R_K) entre as bateladas com e sem agitação. Com o aumento de R_{CV} , foram verificados que: a 180 °C, a agitação favoreceu o aumento de R_K ; a 140 °C, o sistema sem agitação favoreceu o aumento de R_K . Na análise da influência da temperatura, foi observado que para baixos valores de R_{CV} , a temperatura de 140 °C fornece melhores valores de recuperação; para altos de valores de R_{CV} , 180 °C garante os melhores valores de R_K . Foi observado também que com o aumento de R_K , há uma diminuição do pH dos produtos hidrotermais. No estudo cinético, foi possível determinar a ordem da reação (1^a ordem) e a constante cinética ($0,15 \text{ L}_{\text{solução}} \text{ g}_{\text{Verdete}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para processamento sem agitação, temperatura de 100 °C e baixos valores de R_{CV} . Além disso, o estudo sobre a etapa limitante possibilitou identificar a reação química como etapa controladora para processamentos com e sem agitação. Por fim, via MEV, foi verificado que a fração insolúvel dos produtos hidrotermais é composta por tobermorita e a fração solúvel, por carbonato de cálcio nas formas de aragonita e calcita.

Palavras-chave: Potássio, Verdete, Tratamento Hidrotermal, Estudo Cinético.

ABSTRACT

Potassium (K) is a macronutrient with enormous importance for plant development, responsible for vital functions such as photosynthesis, transport of sugar and water, and protein synthesis. It is widely used as raw material in the composition of agricultural fertilizer. Brazil depends on fertilizer importation, which reinforces the importance of obtaining K from alternative methods. Development of K-bearing fertilizers from national rocks is important for the country as it would benefit various sectors such as agricultural and minerals. In this sense, extraction of K from a rock found in the midwest of Minas Gerais state, in the vicinity of São Gotardo, appears as an alternative to the traditional KCl fertilizer. Refers to the rock called "Verdete", a glauconite siltstone composed of quartz, micas and K-feldspar, with K₂O content that may vary from 7 to 14%. This work aims to study the kinetics of (R_K) K recovery from Verdete in the presence of calcium hydroxide employing a hydrothermal procedure in traditional and rotary autoclaves. Samples were processed at times of 0.25, 0.30, 0.75, 1, 3, 5, 10 and 24 h. Hydrothermal products were characterized by flame photometry, pHmeter and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that agitation influenced the behavior of the reaction. At 140 and 180 °C, for low Ca(OH)₂ to Verdete ratios (R_{CV}), there was no significant difference in R_K comparing procedures conducted with or without agitation. Increasing R_{CV} , it was found that agitation favored R_K at 180 °C, but decreased its value when operating at 140 °C. In general, operations at 140 °C provide higher R_K for low R_{CV} , while operations at 180 °C gives higher R_K for higher R_{CV} . It was also observed that the pH of the reaction solution decreases gradually with time. For procedures without agitation at 100 °C with low R_{CV} values, the reaction rate was found to follow a 1st order kinetics with a rate constant of 0.15 L_{solution} g_{Verdete}⁻¹ h⁻¹. In addition, it possible to identify the chemical reaction as the rate-controlling step for agitated and non-agitated procedures. SEM analyses showed that the insoluble fraction of hydrothermal products is composed by tobermorite, while the soluble fraction is composed of calcium carbonate in the forms of aragonite and calcite.

Keywords: Potassium, Verdete, Hydrothermal Methodology, Kinetic Study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do feldspato potássico. Átomos de silício (Si^{4+}) e alumínio (Al^{3+}) encontram-se dentro dos tetraedros. Fonte: Adaptado de ICSD 88896.....	17
Figura 2 – Reservas mundiais de potássio. Fonte: Adaptado de Safatle (2018).....	19
Figura 3 – Representação da concentração de reagentes e produtos para a reação $A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{produto sólido}$, considerando uma partícula de tamanho constante. Adaptado de Levenspiel (1999).....	23
Figura 4 – Localização dos Pontos de coleta do Verdete. Fonte: Peixoto (2019). ...	29
Figura 5 – Região de recolhimento do Verdete. Fonte: Safatle (2018).	30
Figura 6 – Difratograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté e difratogramas padrão do feldspato potássico (F), moscovita (M), glauconita (G) e quartzo (Q). Fonte: Cordeiro (2018).	31
Figura 7 – Dados de distribuição granulométrica e ajuste pelo modelo GGS. Fonte: Cordeiro (2018).....	32
Figura 8 – Autoclave metálica, revestimento de Teflon e chave especial utilizadas. Fonte: a autora.....	33
Figura 9 – Forno estático: (a) fechado e; (b) aberto. Fonte: a autora.....	34
Figura 10 – Forno rotativo (velocidade de operação fixada em 84 rpm). Fonte: a autora.....	34
Figura 11 – Resfriamento das autoclaves. Fonte: a autora.....	35
Figura 12 – Esquema do processo de filtração. Fonte: a autora. Erro! Indicador não definido.	
Figura 13 – Fotômetro de chama Analyser® 910MS. Fonte: a autora.	37
Figura 14 – pHmetro Tecnal® Tec-3MP. Fonte: a autora.	38
Figura 15 – Equipamento Zeiss EVO MA10. Fonte: a autora.	39
Figura 16 – Progresso da reação de uma única partícula esférica com fluido envolvendo, medido em termos de tempo para uma conversão completa. Adaptado de Levenspiel (1999).....	41
Figura 17 – Micrografia eletrônica da fração solúvel dos produtos hidrotermais do procedimento com $R_{CV} = 10,08$ obtido após 24 h de reação em fornos estático (a e b) e rotativo (c e d).	42
Figura 18 – Estrutura cristalina da aragonita. Fonte: Reddy <i>et al.</i> (2013).	43
Figura 19 – Estrutura da aragonita. Fonte: Adaptado de ICSD 32100.	43
Figura 20 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de cristais de calcita. Fonte: Jones (2017).	44
Figura 21 – Estrutura da calcita. Fonte: Adaptado de ICSD 80869.....	45
Figura 22 – Difratograma de raios X do produto hidrotermal solúvel após 1 e 3 h de reação do tratamento com $R_{CV} = 5,04$ dos componentes formados. Fonte: Peixoto (2019).....	45

Figura 23 – Micrografia eletrônica da fração retida dos produtos hidrotermais do procedimento com $R_{CV} = 0,31$ obtido após 24 h de reação em forno estático.....	46
Figura 24 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de cristais de tobermorita. Fonte: Baltakys <i>et al.</i> (2017).....	46
Figura 25 – Estrutura da tobermorita 11 Å. Fonte: Adaptado de ICSD 92941.....	47
Figura 26 – Difratograma de raios X do produto hidrotermal formado após 24 h de reação e do componente formado. O índice H indica os picos de hibschita e o índice T, o pico da tobermorita. Fonte: Peixoto (2019).....	48
Figura 27 – Pontos selecionados no produto hidrotermal solúvel resultante do procedimento com $R_{CV}=10,08$ e 24 h de reação em forno estático.....	49
Figura 28 – Recuperação de potássio em relação ao tempo a 140 °C com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).....	50
Figura 29 – Recuperação de potássio em relação ao tempo a 180 °C com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).....	51
Figura 30 – Produto hidrotermal retido processado a 180 °C: (a) com agitação; (b) sem agitação. Fonte: a autora.....	52
Figura 31 – Recuperação de potássio em relação ao tempo mantendo-se fixada R_{CV} . Sistema com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).....	53
Figura 32 – Variação do pH com o tempo. Temperatura de 140 °C em sistema com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).....	54
Figura 33 – Variação do pH com o tempo. Temperatura de 180 °C em sistema com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).....	55
Figura 34 – Variação de pH com o tempo.	56
Figura 35 – Variação de $[OH^-]$, em mol/L, com o tempo.	56
Figura 36 – Gráfico cinético.....	57
Figura 37 – Mapeamento químico por EDS no produto hidrotermal solúvel resultante do procedimento com $R_{CV} = 10,08$ e 24 h de reação em forno estático.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da regressão não-linear	31
Tabela 2 – Série de reações hidrotermais realizadas.	35
Tabela 3 – Composição química do produto hidrotermal.....	49
Tabela 5 – Ajustes dos dados obtidos em processamento em forno estático	57
Tabela 6 – Ajustes dos dados obtidos em processamento em forno rotativo.....	58
Tabela 7 – Dados de solubilidade do Ca(OH) ₂	65
Tabela 8 – Porcentagem potássio extraído na amostra à temperatura ambiente. ...	68
Tabela 9 – Dados de R _K (%) para tratamento em forno rotativo com diferentes R _{CV} e temperaturas	68
Tabela 10 – Dados de R _K (%) para tratamento em forno estático com R _{CV} = 0,04...	68
Tabela 11 – Dados de R _K (%) para tratamento em forno estático R _{CV} = 0,08	69
Tabela 12 – Dados de R _K (%) para tratamento em forno estático R _{CV} = 0,31	69
Tabela 13 – Dados de R _K (%) para tratamento em forno estático R _{CV} = 5,04	69
Tabela 14 – Dados de R _K (%) para tratamento em forno estático R _{CV} = 10,08	70
Tabela 15 – Dados de pH para tratamento em forno rotativo com diferentes R _{CV} e temperaturas	70
Tabela 16 – Dados de pH para tratamento em forno estático com R _{CV} = 0,04.....	71
Tabela 17 – Dados de pH para tratamento em forno estático com R _{CV} = 0,08.....	71
Tabela 18 – Dados de pH para tratamento em forno estático com R _{CV} = 0,31.....	71
Tabela 19 – Dados de pH para tratamento em forno estático com R _{CV} = 5,04.....	72
Tabela 20 – Dados de pH para tratamento em forno estático com R _{CV} = 10,08.....	72
Tabela 21 – Valores de pH dos produtos hidrotermais processados em forno estático a 100 °C.	74
Tabela 22 – Valores de [OH ⁻] (mol/L) determinados a partir dos valores médios de pH	74
Tabela 23 – Linearização de dados de concentração para tempo variando de 0 a 0,25 h	74
Tabela 24 – Resultados da determinação da etapa limitante para processamento em forno estático.....	75
Tabela 25 – Resultados da determinação da etapa limitante para processamento em forno rotativo	75
Tabela 26 – Porcentagem de potássio presentes em amostras de produtos hidrotermais.	76

LISTA DE SÍMBOLOS

R_K	Porcentagem de recuperação de K
R_{AV}	Razão água e verdete
R_{CV}	Razão hidróxido de cálcio e verdete

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Considerações iniciais e justificativas	15
1.2. Objetivos.....	17
1.2.1. Objetivo geral	17
1.2.2. Objetivo específico	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Potássio.....	18
2.2. Verdete.....	20
2.3. Cinética química	20
2.3.1. Constante cinética e ordem da reação.....	20
2.3.2. Etapa limitante do processo.....	22
2.4. Revisão da literatura.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. Materiais.....	29
3.1.1. Verdete.....	29
3.1.2. Hidróxido de cálcio	32
3.2. Metodologia	32
3.2.1. Metodologia hidrotermal	32
3.2.2. Filtração do produto	35
3.2.3. Caracterizações do material	36
3.2.3.1. Fotometria de emissão de chama.....	36
3.2.3.2. pHmetria	37
3.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	38
3.2.4. Estudo cinético	39
3.2.4.1. Constante cinética e ordem da reação.....	39
3.2.4.2. Etapa limitante do processo.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	42
4.1.1. MEV.....	42
4.1.2. EDS	48
4.2. Recuperação de potássio	50
4.3. Análise de pH	54
4.4. Estudo cinético	55

4.4.1. Constante cinética e ordem da reação.....	55
4.4.2. Etapa limitante do processo.....	57
5. CONCLUSÕES.....	59
6. REFERÊNCIAS	60
APÊNDICE A – Cálculos Realizados	65
APÊNDICE B – Dados das Reações Hidrotermais	68
APÊNDICE C – Estudo Cinético	74
APÊNDICE D – Mapeamento EDS	76

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais e justificativas

A formação das primeiras civilizações esteve diretamente ligada ao desenvolvimento da agricultura, uma vez que possibilitou a fixação de povos em dadas regiões (RIBEIRO; MARINHO; ESPINOSA, 2018). O aumento da produção de alimentos contribuiu para o aumento da população, a qual atingiu a marca de 7,7 bilhões de habitantes em 2019. Porém, este quadro implica num aumento cada vez maior nesta produção, uma vez que há projeções de que nos próximos 30 anos a população mundial seja de aproximadamente 9,7 bilhões de pessoas (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2019).

As áreas agrícolas, numa escala mundial, têm-se tornado inadequadas para produção, havendo uma estimativa de que 25% de sua totalidade estejam altamente degradadas (CLERCQ *et al.*, 2018). Logo, tornam-se necessárias ações que visem minimizar os efeitos negativos neste cenário. Atualmente, no Brasil, parte dos solos das áreas de produção é classificada como “frágil”, devido a fatores como capacidade de uso e potencial de degradação (erosão, por exemplo) (RIBEIRO; MARINHO; ESPINOSA, 2018).

Mesmo com o cenário exposto, nos últimos 40 anos o Brasil se tornou o terceiro maior exportador de produtos agrícolas, estando atrás dos Estados Unidos da América e da União Europeia. Fato este possibilitado por avanços na ciência e tecnologia, políticas públicas e ao trabalho do agricultor (EMBRAPA, 2018).

Para que se garanta a produtividade agrícola no Brasil, são necessários trabalhos que envolvam a melhoria do solo. Apesar da disponibilidade de água e áreas extensas de produção, devem ser corrigidos fatores limitantes como a elevada acidez e baixa disponibilidade de nutrientes nos solos. Assim, o uso de fertilizantes se faz extremamente necessário no campo nacional (CORDEIRO, 2018).

O Brasil ocupa o posto de quarto maior mercado mundial de fertilizantes, estando atrás de China, Índia e Estados Unidos (NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO BRASIL, 2019). Na América Latina, o país encabeça esta lista, sendo seguido de Argentina, México e Colômbia (GUARESCHI *et al.*, 2019). Neste contexto, o Brasil despendeu parte de seus recursos financeiros importando os fertilizantes potássicos (SAFATLE, 2018). A importância deste macronutriente é dada pela sua participação essencial na armazenagem de energia e integridade estrutural da planta, participando da regulação do potencial osmótico das células vegetais e ativando enzimas envolvidas na respiração e fotossíntese (TAIZ; ZEIGER, 2003).

A maior parte do solo brasileiro é altamente intemperizado e, por consequência, pobre em nutrientes. Faz-se necessário o uso de corretivos de solos, como os fertilizantes potássicos; porém, há uma alta demanda de importação por conta de sua produção insuficiente. Possuindo apenas uma mina ativa, no estado do Sergipe, com reserva mineralável de silvinita ($KCl + NaOH$), o país produz cerca de 10% do volume necessário, havendo estimativa de queda neste valor, uma vez indicado o declínio de atividades nesta região devido à escassez de recursos minerais (NASCIMENTO; MIRANDA, 2015).

Faz-se necessário a busca por métodos alternativos de extração de potássio para produção de fertilizantes. No Brasil, principalmente, uma vez constatado o crescente aumento da demanda deste produto no meio agrícola e decréscimo de sua produção nacional. Além disso, o fato de o país depender fortemente do mercado externo na obtenção deste produto deixa a economia sujeita a flutuações de preços e traz riscos à produção agrícola (CICERI; OLIVEIRA; ALLANORE, 2017). Feldspatos alcalinos (feldspatos em cuja composição química predominam os silicatos de sódio e de potássio) e os feldspatóides (menor quantidade de sílica comparado aos feldspatos) surgem como opções de utilização, sejam na produção de sais de potássio ou aplicação direta na agricultura, como fertilizante de lenta solubilização. Silicatos, como as micas, também se apresentam como fontes potenciais de potássio para uso na agricultura (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004).

O desenvolvimento de insumo agrícola proveniente de uma rocha existente em campo nacional seria extremamente conveniente para o Brasil, uma vez que beneficiaria os setores nacionais agrícolas e minerais. Sendo assim, há destaque para um tipo de rocha encontrada no centro-oeste do estado de Minas Gerais, na região de São Gotardo. Refere-se ao minério “Verdete”, composto principalmente por micas e feldspatos potássicos (SAFATLE, 2018).

O feldspato potássico apresenta uma estrutura tridimensional, contínua, carregada negativamente, composta de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 compartilhados pelos vértices, e carregadas positivamente de cátions, como os de potássio, sódio (Na) e/ou cálcio (Ca). Cada tetraedro é composto por um átomo de silício (Si) ou alumínio (Al) central ligado a quatro átomos de oxigênio (O). Na Figura 1 é representada a estrutura do feldspato potássico. Os feldspatos costumam ter um de cada quatro Si^{4+} substituído com Al^{3+} . O desequilíbrio de carga resultante acaba sendo compensado por íons de sódio ou potássio (LIRA; NEVES, 2013).

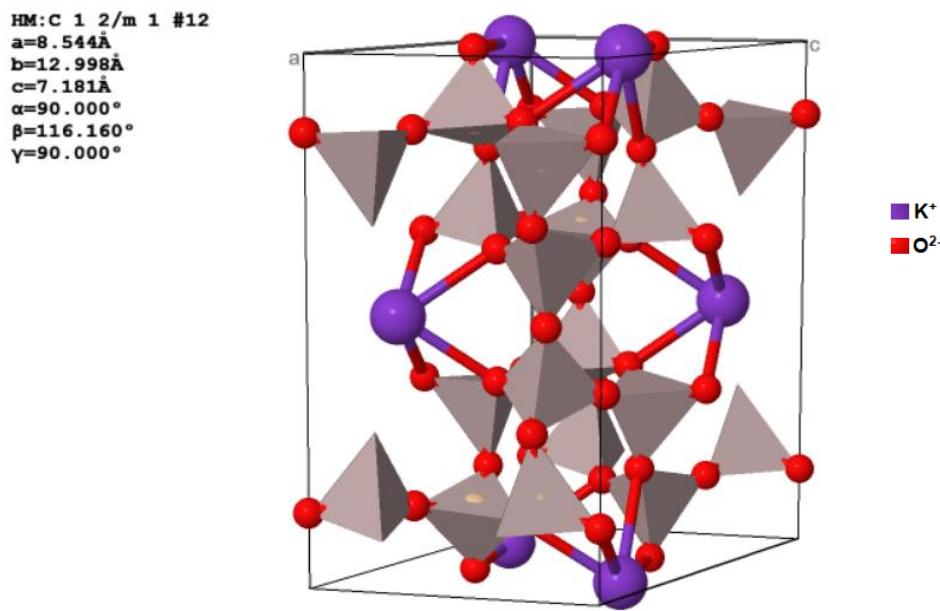


Figura 1 – Estrutura do feldspato potássico. Átomos de silício (Si^{4+}) e alumínio (Al^{3+}) encontram-se dentro dos tetraedros. Fonte: Adaptado de ICSD 88896.

Os processos de dissolução e extração de íons K^+ desta rede cristalina são possibilitados, por exemplo, a partir do ataque químico acompanhado de tratamento térmico. O estudo da cinética de extração destes íons da composição deste material será objeto de estudo do presente trabalho, considerando tratamentos com diferentes temperaturas, tempos de reação e alimentações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto foi realizar um estudo sobre a recuperação do potássio em siltitos glauconíticos via reações com hidróxido de cálcio por metodologia hidrotermal utilizando reatores estático e rotativo.

1.2.2. Objetivo específico

Os objetivos específicos foram determinar, nos produtos hidrotermais, os teores de potássio, o pH e as fases minerais constituintes. Além disso, a realização do estudo cinético a fim de determinar a ordem da reação, a constante cinética e a etapa controladora do processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Potássio

O crescente número da população mundial faz com que cada vez mais seja necessário aumentar o volume de alimentos produzidos. Em vista disso, torna-se essencial que a produtividade agrícola alcance números satisfatórios de modo a diminuir a demanda por novas áreas de cultivo. A utilização de corretivos de solos e fertilizantes contribui para que este objetivo seja alcançado (IBRAM, 2018).

Segundo estudos realizados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, em 2017, o Brasil foi considerado o país líder de produção agrícola mundial. O levantamento considerou todos os produtos das lavouras e da pecuária, relacionando-os com os insumos usados na produção (MAPA, 2017). Porém, apesar de o país ser considerado uma potência ascendente do agronegócio, é importante destacar que a demanda nacional de adubos minerais e corretivos de solo é suprida em mais de 80% por importações (IBRAM, 2018; NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO BRASIL, 2019). O consumo destes adubos, no Brasil, cresceu 450% nos últimos 30 anos, estando este valor muito acima da média mundial (50%) (NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO BRASIL, 2019).

Os solos brasileiros são classificados em dois tipos: um mais predominante, com cobertura de cerca de 70% do total, composto pelos Latossolos, Argissolos e os Neossolos. Estes, caracterizados por uma maior profundidade, baixa fertilidade e altos intemperismo, lixiviações e acidez; e uma classe menos recorrente, cerca de 30% da cobertura total, composto pelos Neossolos, Luvissolos, Planossolos, Nitossolos, Chernossolos e Cambissolos. Estes, caracterizados por média a alta fertilidade, em geral pouco profundos em decorrência de seu baixo grau de intemperismo (DOS SANTOS, 2018). Devido aos fatores de baixa disponibilidade de nutrientes nos solos e a elevada acidez, compromete-se o desenvolvimento agrícola do país, justificando-se o elevado uso de fertilizantes em campo nacional (MINERAÇÃO BRASIL, 2019).

O Brasil, em 2017, supriu a demanda interna de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) com importações, sendo 91% de potássio, 76% de nitrogênio e 43% de fosfato. Fica clara, então, a insuficiência de produção de K no país. Podem ser citados fatores que contribuem para este cenário, como o reduzido volume de reservas de potássio; estando as que existem comprometidas com restrições ambientais e de logística (IBRAM, 2018). Além disso, o clima tropical predominante no Brasil contribui para solos acidificados e intemperizados, possuindo pouca disponibilidade destes nutrientes (PIZA *et al.*, 2011). Destaca-se que quase a totalidade de K consumido na agricultura brasileira está na forma de KCl (MICROQUÍMICA, 2019).

Segundo dados da Agência Nacional de Mineração (2015), as reservas brasileiras de potássio estão localizadas em Sergipe e no Amazonas. Na Amazônia, a base de reserva em Autazes possui 800 milhões de toneladas de silvinita. Com a sua descoberta, o Brasil saltou da 11º para a 8º maior base de reserva mundial de K; já as reservas de K no Sergipe, nas regiões de Taquari/Vassouras e Santa Rosa de Lima, totalizaram, em 2008, 489,6 milhões de toneladas de silvinita ($KCl + NaOH$) e 11,5 bilhões de toneladas de carnalita carnalita ($KMgCl_3 \cdot 6(H_2O)$). A maior parte das reservas de K do mundo está localizada no hemisfério norte, estando 85% concentradas na Bielorrússia, Canadá e Rússia, como ilustrado na Figura 2.

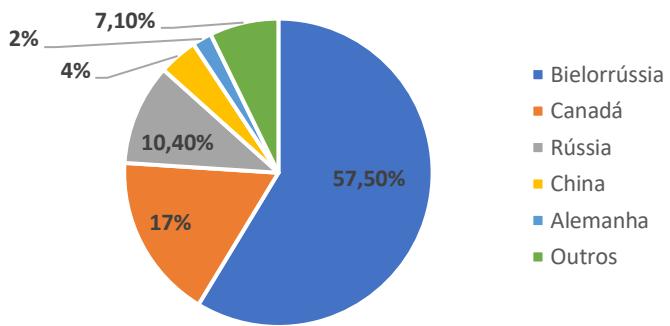


Figura 2 – Reservas mundiais de potássio. Fonte: Adaptado de Safatle (2018).

A exploração da mina de Taquari/Vassouras (SE) começou a ser realizada em 1985. Desde o final do ano de 1991, operação dessa mina estava à cargo da empresa Vale do Rio Doce/VALE. Em 2012, a concessão dessa operação foi estendida por mais 30 anos (VALE, 2013). Em 2018 foi concluído o processo de aquisição da Vale Fertilizantes pela Mosaic Fertilizantes (MOSAIC FERTILIZANTES, 2018), estando então esta empresa responsável pelo gerenciamento de 12 unidades de produção em dez estados brasileiros, incluindo Sergipe (MINÉRIOS E MINERALES, 2019).

As reservas localizadas no estado do Amazonas (Bacia Sedimentar do Amazonas-Solimões) ainda não possuem um projeto de exploração implementando, porém podem futuramente assumir o posto de fornecedor de potássio para a indústria de fertilizantes do Brasil. Entre 2008 e 2009, foi iniciado um projeto, pela companhia Potássio do Brasil, de pesquisa mineral para sais de potássio dessa bacia. A região de Autazes foi a primeira a receber o programa de sondagem, entre 2010 e 2014. Neste estudo foi determinado o teor médio de 30,71% de cloreto de potássio desta reserva (KIEFER; UHLEIN; FANTON, 2019).

2.2. Verdetes

Pelitos ou siltitos verdes, também denominado Verdetes, são rochas metassedimentares homogêneas, em termos estruturais, mineralógicos e de distribuição de potássio. Esta rocha ocorre em uma grande extensão territorial do estado de Minas Gerais, na região da Serra da Saudade. Os depósitos minerais em que se encontram esta rocha se apresentam como afloramentos superficiais, facilitando os trabalhos de exploração e pesquisa. Portanto, demandam-se menores investimentos iniciais e apresentam menor custo de lavra quando comparados a outras minas subterrâneas de outros minerais (CORDEIRO, 2018).

Trata-se de rochas silto-argilosas compostas por glauconita (40-80%), quartzo (10-60%), feldspato potássio (10-15%) e muscovita (5%) (CORDEIRO, 2018; MOREIRA *et al.*, 2016). A fração de composição por glauconita se apresenta de coloração verde escuro e detém os maiores concentrações enriquecidos de potássio, com teores de óxido de potássio (K_2O) entre 8 e 12% (MOREIRA *et al.*, 2016), indicando sua viabilidade como fonte para produção de fertilizantes (SAFATLE, 2018).

2.3. Cinética química

2.3.1. Constante cinética e ordem da reação

A cinética química é responsável pelo estudo da velocidade com as quais as reações acontecem, identificando os fatores de influência e fornecendo informações quanto ao modo de interação entre as moléculas. As velocidades de reações dependem de fatores como temperatura, superfície de contato, pressão, concentração de reagente, presenças de catalisadores e luz (LEVENSPIEL, 1999).

A taxa de reação é uma medida da velocidade de reação, podendo também ser definido a taxa de produção/consumo de uma espécie qualquer. Geralmente, medem-se as concentrações de produtos/reagentes de forma que a taxa medida experimentalmente seja a taxa de produção/consumo da espécie química de interesse. A taxa de produção/consumo pode ser definida segundo a Equação 1 seguinte (FOGLER, 2006):

$$r_i = \frac{\text{mols de } i \text{ produzidos/consumidos}}{\text{volume} \times \text{tempo}} \quad \text{Equação 1}$$

Em geral, a taxa de reação é o que une o balanço de massa com o modelo cinético da reação, segundo a Equação 2 (FOGLER, 2006).

$$(modelo\ do\ reator) = r_i = (modelo\ cinético) \quad \text{Equação 2}$$

De acordo com a Lei da Ação das Massas, a velocidade de reação é proporcional a concentração das espécies reativas. Dada a reação $A + B \rightarrow$ Produtos, de certa forma, pode-se definir a taxa de reação de acordo com a Equação 4 (FOGLER, 2006).

$$-r_A = [k(T)].[f(C_A, C_B)] \quad \text{Equação 3}$$

Onde $k(T)$ é a constante cinética da reação e sua dependência com a temperatura é geralmente descrita pela Equação 4 (equação de Arrhenius); C_A e C_B referem-se à concentração dos reagentes A e B, respectivamente (FOGLER, 2006).

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde E é a energia de ativação, k_0 é o fator pré exponencial, T é a temperatura e R é a constante dos gases ideais.

A função que expressa a dependência com as concentrações pode ser simples, seguindo a Lei da Ação das Massas, ou altamente complexa, sendo, em alguns casos, também função da temperatura. Uma forma de escrever a dependência com as concentrações é o uso da Lei das Potências. Para uma reação do tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$, a taxa de consumo do reagente limitante A numa reação irreversível é dada pela Equação 5.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{Equação 5}$$

Onde α e β são as ordens em relação a cada reagente (FOGLER, 2006).

Nas reações chamadas de elementares, que são reações que tem mecanismo em uma única etapa, as ordens de reação são iguais aos coeficientes estequiométricos (FOGLER, 2006), como demonstrado na Equação 6.

$$-r_A = k C_A^a C_B^b \quad \text{Equação 6}$$

A definição de reação elementar está associada à molecularidade da reação, que é o número de moléculas envolvidas na colisão que produz a reação química (FOGLER, 2006).

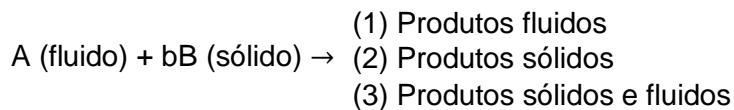
Para que se determine a lei de velocidade em sistemas em batelada, o procedimento usual é coletar dados de concentração-tempo. Após a escolha da lei de velocidade e sua incorporação ao balanço molar, utiliza-se um método de tratamento dos dados. Neste estudo, faz-se uso do método das velocidades iniciais para determinar a ordem e

a velocidade específica de reação. Neste método, conduz-se uma série de experimentos a diferentes concentrações iniciais, C_{A_0} . A velocidade inicial da reação, $-r_{A_0}$, é determinada para cada experimento (FOGLER, 2006).

2.3.2. Etapa limitante do processo

Podem ser encontradas situações em que as deduções para reações homogêneas, sozinhas, não sejam capazes de representar o que realmente está ocorrendo em um sistema. Neste sentido, quando o estudo envolve reações heterogêneas, algumas considerações extras devem ser feitas. Neste sentido, faz-se necessária a modificação de expressões cinéticas geradas a partir de balanço de massa entre as fases e se deve analisar o modo de contato das fases reagentes (LEVENSPIEL, 1999).

A cinética de reações fluido-partícula aborda o conjunto de reações heterogêneas que podem ocorrer entre um gás ou líquido com um sólido, havendo geração de produto (LEVENSPIEL, 1999). De uma forma geral, representam-se essas reações como:



A partícula sólida pode permanecer ou não com tamanho inalterado durante a reação. No primeiro caso, podem-se ter partículas com grandes quantidades de impureza permanecendo como uma cinza não floculada ou há formação de um produto consistente com as reações que estão ocorrendo. No segundo caso, pode ocorrer de um flocos de cinza ou um produto serem formados ou pode haver utilização de B na forma pura durante a reação (LEVENSPIEL, 1999).

É necessário que haja a seleção de um modelo que melhor represente o progresso da reação para que, a partir dele, o equacionamento de taxa de reação seja admitido. Para o estudo de reações não catalíticas, consideram-se dois modelos ideais simples: o modelo de conversão progressiva (PCM) e o modelo de contração do núcleo não reagido (SCM). De um modo geral, o modelo SCM se aproxima mais de partículas reais do que o PCM (LEVENSPIEL, 1999).

O modelo de núcleo não reagido foi pensado originalmente por Yagi e Kunii (1955. 1961) e envolve o processo ocorrendo em cinco etapas sucessivas durante a reação, podendo ser visualizado na Figura 3. Pode ocorrer de nem todas as etapas ocorrem em um

sistema. Além disso, a resistência de cada etapa pode variar muito em cada uma delas, devendo ser considerado a de maior resistência como a controladora da taxa de reação (LEVENSPIEL, 1999).

A etapa 1 explicita a difusão do reagente gasoso A através do filme envolvendo a partícula em direção a superfície do sólido. A etapa 2 relaciona a penetração e a difusão de A através das camadas de cinza em direção a superfície do núcleo não reagido. Na etapa 3 ocorre a reação do gás A com o sólido nesta superfície de reação. Na etapa 4 ocorre a difusão dos produtos gasosos através da cinza, de volta à superfície exterior do sólido. E, por fim, na etapa 5 ocorre a difusão dos produtos gasosos através do filme gasoso, de volta ao corpo principal de fluido (LEVENSPIEL, 1999).

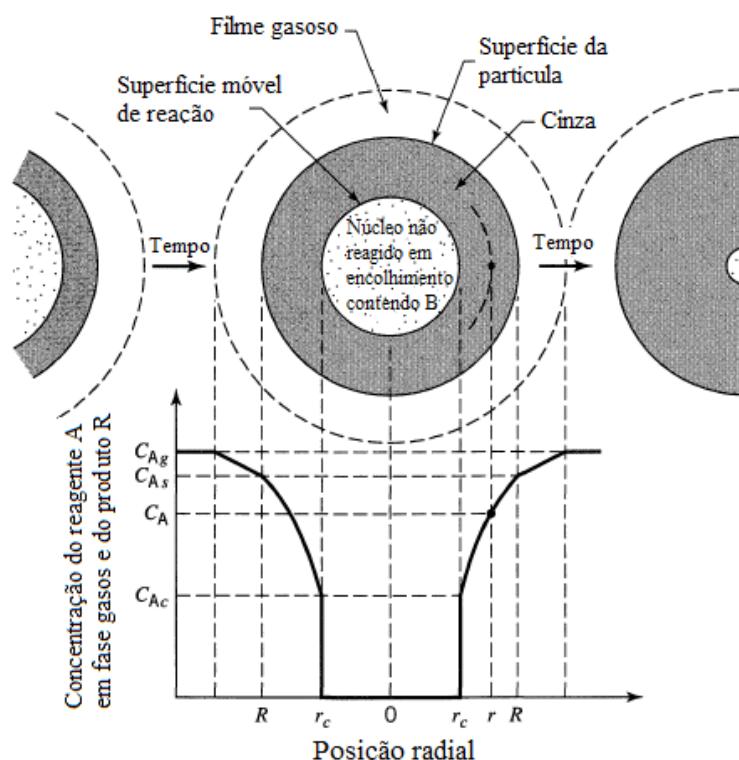


Figura 3 – Representação da concentração de reagentes e produtos para a reação $A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow$ produto sólido, considerando uma partícula de tamanho constante.

Adaptado de Levenspiel (1999).

As etapas 1, 2 e 3 podem ser controladoras do processo e, para cada caso, existem equacionamentos de conversão para partículas esféricas. Nestes, algumas variáveis são utilizadas, sendo elas: C_{A_g} é a concentração do reagente gasoso A; C_{A_c} é a concentração do reagente A na superfície do núcleo não reagido; C_{A_s} : concentração do reagente A na superfície da partícula; τ : tempo para conversão completa de uma partícula; ρ_B : densidade molar de B no volume sólido; R : raio da partícula; X_B : conversão

fracionária; b : constante; k_g coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula; C_{A_g} : concentração do reagente gasoso A; r_c : raio do núcleo não reagido; t : tempo de contração do núcleo não reagido; D_e : coeficiente efetivo de difusão do reagente gasoso na camada de cinza; k'' : constante de taxa de primeira ordem para a reação na superfície (LEVENSPIEL, 1999).

Taxa controlada pela difusão através do filme gasoso

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3b k_g C_{A_g}} \quad \text{Equação 7}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{Equação 8}$$

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume do núcleo não reagido}}{\text{volume total da partícula}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{Equação 9}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad \text{Equação 10}$$

Taxa controlada pela difusão através da camada de cinza

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{A_g}} \quad \text{Equação 11}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{Equação 12}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad \text{Equação 13}$$

Taxa controlada pela reação química

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k'' C_{A_g}} \quad \text{Equação 14}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad \text{Equação 15}$$

2.4. Revisão da literatura

Durante a Primeira Guerra Mundial, como consequência do embargo da exportação de sais de potássio pela Alemanha, iniciaram-se, nos Estados Unidos da América, pesquisas de decomposição de silicatos para produção de fertilizantes potássicos. Vários trabalhos foram realizados desde então, gerando-se elevados números de publicações e patentes relacionadas ao assunto. Porém, a descoberta de depósitos de sais de potássio em campo norte americano fez com que o número de pesquisas diminuisse drasticamente (VARADACHARI, 1997).

Existem trabalhos publicados que datam do início do século XX, como o de Cushman e Hubbard (1908). Neste estudo, foi realizada a extração de potássio de uma rocha feldspática via metodologia eletrolítica. O material utilizado possuía uma composição de cerca de 9,32% de óxido de potássio (K_2O). Os autores verificaram que a utilização de material com menor granulometria fornecia melhores resultados de extração do potássio sob ação da água e que a adição de substâncias, como o gesso, favorecia esse efeito. Além disso, constataram a eficiência do método eletrolítico, porém destacaram o alto custo de processamento. Sugeriram, ainda, a abordagem com ácido fluorídrico, uma vez notada sua eficiência quando aplicado ao processo.

Foote e Scholes (1912), seguindo o trabalho de Cushman e Hubbard (1908), realizaram o estudo da extração de potássio e alumina do feldspato por meio do uso do ácido fluorídrico em uma rocha de feldspato previamente tratada, moída e peneirada. O material foi analisado e constatou-se uma composição de SiO_2 (67,12%), Al_2O_3 (18,70%) e K_2O (10,20%). Os experimentos foram conduzidos em tubos de vidros selados, os quais sofriam um leve ataque do ácido na temperatura de operação (100 – 200 °C). Os autores conseguiram determinar a quantidade de alumina e óxido de alumínio nos produtos, além disso, relacionaram as quantidades de feldspato, fluoreto de cálcio, água e ácido sulfúrico com diferentes temperaturas e tempos de operação.

Assarsson (1960) realizou reações hidrotermais com muscovita e hidróxido de cálcio e com feldspato e hidróxido de cálcio. Na muscovita coletada foi verificado uma composição teórica de SiO_2 (45,6%), Al_2O_3 (37,7%) e K_2O (9,2%); já no feldspato, verificou-se uma composição teórica de SiO_2 (64,9%), Al_2O_3 (19,2%) e K_2O (12,9%). O autor pôde concluir em seu trabalho que as reações que ocorrem entre os silicatos e o hidróxido de cálcio independe do mineral. Quando o hidróxido de cálcio atacou a superfície do silicato, as condições para a formação dos compostos dependeram essencialmente do estado da superfície alumina-silicato e da proporção alumina-sílica. Durante essas reações, a fase tobermorita sempre pareceu se formar mais cedo ou mais tarde, provavelmente por ser um dos compostos mais estáveis do sistema. Nos

casos em que não é mostrado, o silicato α -dicálcico monohidratado foi formado como um primeiro produto e posteriormente transformado no composto de tobermorita por tratamento prolongado em autoclave. Além disso, foi constatado que as condições de equilíbrio entre as fases do sistema foram difíceis de estabelecer, pois algumas delas não foram suficientemente conhecidas. Concluiu-se que vários tipos de compostos de cálcio podem resultar do ataque à superfície do silicato, e estes serão posteriormente transformados em outros pela extração adicional dos componentes do silicato. Foi levantada a hipótese pelo autor de que a quantidade de álcalis liberada pelo ataque na superfície mineral resulta em um aumento do pH das soluções, causando uma mudança nas condições de equilíbrio. Não podendo, portanto, serem previstos os compostos a partir do conhecimento das reações dos sistemas estabelecidos.

Varadachari (1997) utilizou a biotita, um tipo de mica, como fonte de potássio, para a produção de cloreto de potássio (KCl). No processo de extração de K, foi utilizado o ácido clorídrico (HCl). A metodologia de seu trabalho se baseou na condução de reações a temperatura de 25 °C em tubos de borossilicatos. A fração de biotita foi pipetada com HCl de diferentes concentrações, sendo o recipiente coberto com parafina. O procedimento ocorreu sem agitação, uma vez que esta pode elevar a taxa de reação. As soluções foram lavadas e diluídas e o potássio solúvel foi determinado por fotometria de chama. Os resultados obtidos pelo autor foram que, ao pipetar a amostra com diferentes concentrações de KCl, houve aumento da liberação de K^+ com o aumento da concentração do cloreto de potássio. Com o aumento da temperatura, foi observada a diminuição do tempo despendido para completar a extração. No estudo cinético realizado, utilizando a metodologia de Levenspiel (1999), foi verificado que a reação que ocorre é de 1^a ordem, havendo determinação da reação química como a etapa controladora do processo.

Liu *et al.* (2015) estudaram a decomposição hidrotermal do feldspato potássico sob condições alcalinas. O K-feldspato foi retirado de um depósito mineral da China e análises de caracterização indicaram as maiores composições sendo 63,89% de SiO₂, 18,07% de Al₂O₃ e 16,13% de K₂O. Foram utilizadas três autoclaves, sendo em cada uma delas inserida uma solução de 30 mL de NaOH, KOH e Ca(OH)₂. Essas autoclaves foram colocadas em um forno elétrico configurado em temperaturas de 160, 190 e 200 °C e tempo de 20 h. Decorrido o tempo de reação, as autoclaves foram resfriadas e o produto hidrotermal foi filtrado, sendo então caracterizado. Com o resultado das análises foi possível para o autor verificar as características do produto hidrotermal. A deposição de fases secundárias na superfície do K-feldspato foi observada por MEV, sendo concluído que o Ca(OH)₂ foi mais efetivo que o NaOH e o KOH sob as condições iniciais

pelo fato de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ser mais reativo com o K-feldspato para formar novas fases. A morfologia das fases recém-formadas se divergiram quando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagiu com o K-feldspato em diferentes temperaturas. Um componente de transição foi identificado inicialmente: Hidrogranada apareceu nas temperaturas de 160 a 220 °C e a tobermorita começou a se formar a 190 °C. O modelo de decomposição do K-feldspato sob condições hidrotermais é representado por uma reação mineral-mineral de substituição pelo mecanismo de dissolução-precipitação.

Ciceri, Oliveira e Allanore (2017) identificaram as limitações do uso de fertilizantes de potássio que utilizam sais solúveis, como o KCl. Com base nesta análise, por princípios da química verde, os autores sintetizaram um novo material potássio por meio do feldspato potássico disponível no sienito ultrapotássico. As reações hidrotermais ocorreram em tempo reacional de 5 h, temperatura de 200 °C e pressão aproximada de 14 atm. O agente extrator utilizado foi o óxido de cálcio, sendo hidratado em hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Os autores foram capazes de determinar a distribuição granulométrica do produto, além de constatarem que, após a lixiviação, a solubilidade de K no material hidrotérmico é melhorada, ficando duas vezes mais disponíveis do que no pó de rocha. As fases minerais constituintes identificadas pelos autores foram o hidrogrossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_4$), o silicato α-dicálcico monohidratado ($\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$), a 11 Å Tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e materiais amorfos.

Safaltle (2018) realizou estudos com o Verdete da região do Cedro do Abaeté (MG). Em seu trabalho, foram realizadas caracterizações física e mineralógica do material e o estudo da extração de potássio por metodologia hidrotermal. O processo hidrotermal ocorreu à temperatura de 180 °C em tempos de 2, 3,5, 5, 10 e 24 h. Os agentes extractores utilizados em seus testes foram cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), Cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e carbonato de cálcio calcinado (CaCO_3). As caracterizações realizadas pelo autor constataram um teor de potássio aproximado de 11% no Verdete, verificando, ainda, sua composição de quartzo, micas e feldspatos potássicos. Os produtos hidrotermais foram analisados via fotometria de chama e os resultados mostraram que as maiores extrações ocorreram quando utilizados o ácido sulfúrico (máximo de 24 %) e o carbonato de cálcio calcinado (máximo de 39 %). A caracterização destes produtos via DRX mostrou que conversão obtida a partir da reação com H_2SO_4 foi resultante da formação de sulfatos solúveis; com CaCO_3 foi constatado que a conversão obtida ocorreu por meio da reação entre hidróxido de cálcio e glauconita, mineral componente do Verdete, promovendo a liberação de K^+ .

Peixoto (2019) realizou a análise da eficiência da extração de potássio do Verdete obtido na região de Cedro do Abaeté (MG). Como agente extrator foi utilizado o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em condições hidrotermais utilizando água e ácido cítrico. A caracterização do material foi realizada via DRX e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As condições hidrotermais admitidas foram temperatura fixada a 180 °C e tempos de 5, 15, 30 min, 1, 2, 3, 5, 10 e 24 h. A determinação da quantidade de potássio presente no produto hidrotermal foi realizada via fotometria de chama. Os resultados obtidos por Peixoto (2019) mostram que, somente a partir de 2 h de processamento, a reação entre os componentes ocorreu de forma efetiva, estando a liberação de K^+ diretamente relacionada com a quebra das estruturas dos feldspatos potássicos. Por DRX, verificou-se a fração sólida dos produtos hidrotermais sendo composta principalmente por hibschita e tobermorita. Também foi verificado que o ácido cítrico propiciou uma maior extração de potássio quando comparado com os resultados obtidos utilizando água.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Verdete

Foram coletadas por Cordeiro (2018) amostras de Verdete em três diferentes pontos no estado de Minas Gerais, entre os municípios de Quartel de São João e Cedro do Abaeté. Na Figura 4 é possível visualizar os pontos de coleta e na Figura 5 é mostrada a região de recolhimento do material. Destaca-se que as amostras coletadas nestas regiões apresentaram, entre si, pouca diferença em sua composição química, então o material selecionado para posterior caracterização por Cordeiro (2018) foi o recolhido na região 3.

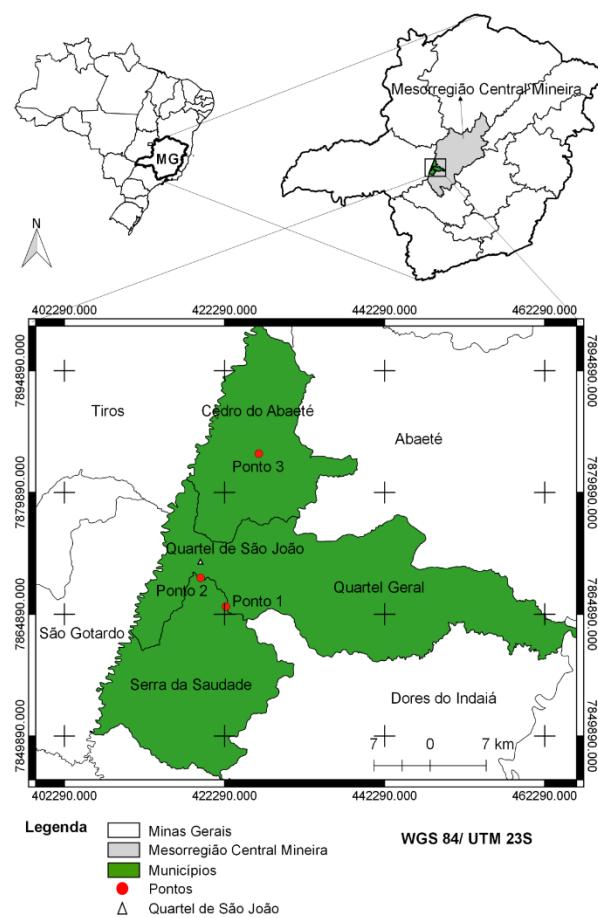


Figura 4 – Localização dos Pontos de coleta do Verdete. Fonte: Peixoto (2019).



Figura 5 – Região de recolhimento do Verdete. Fonte: Safatle (2018).

O processo de caracterização do Verdete foi realizado por Cordeiro (2018). Anteriormente às análises, o material passou por um processo de cominuição em moinho de martelos, seguido de peneiramento com conjunto de peneiras da série de Tyler. Foi verificado pela autora que o Verdete *in natura* apresenta teores totais de óxido de potássio (K_2O) entre 7 e 14%, estando distribuídos em estruturas minerais não absorvíveis por vegetais. Além disso, constatou-se que o minério é enriquecido em potássio com teor aproximado de 11%.

A Figura 6 mostra o difratograma de raios X do Verdete *in natura*, assim como os difratogramas de raios X padrão do feldspato potássico (ortoclase, ICSD 31134), muscovita (ICSD 25803), glauconita (ICSD 166961) e quarto (ICSD 174). Nesta figura pode ser observada a composição do Verdete por quartzo (SiO_2), micas (glauconita ($K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$) e muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OHF)_2$)) e feldspato potássico ($KAISi_3O_8$) (CORDEIRO, 2018).

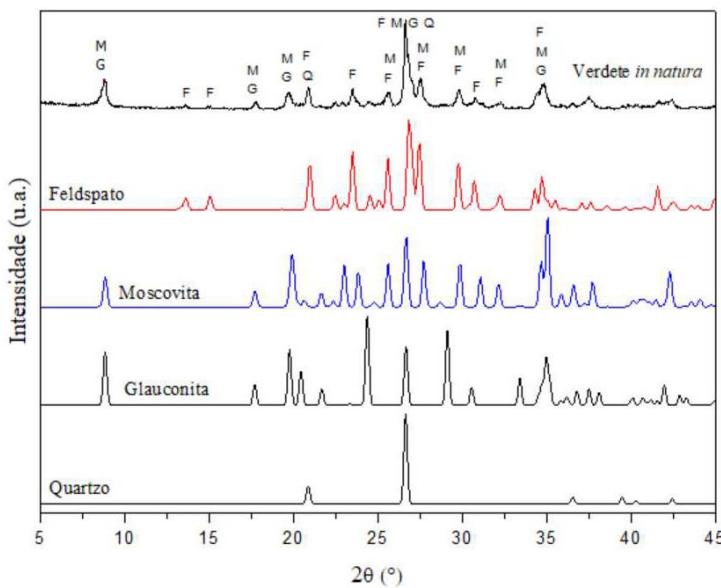


Figura 6 – Difratograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté e difratogramas padrão do feldspato potássico (F), moscovita (M), glauconita (G) e quartzo (Q). Fonte: Cordeiro (2018).

Foi realizado o estudo da distribuição granulométrica do Verdete por Cordeiro (2018) na fração passante em 100# (0,149 mm) via técnica de difração de raios laser. A análise dos resultados indicou que a rocha moída possuía uma larga variação no tamanho das partículas, sendo que 50% delas possuíam granulometria menor que 0,036 mm. Os resultados da regressão não-linear, com quadrado do coeficiente da correlação, parâmetros do modelo e desvio padrão, para o modelo GGS (Gates-Gaudin-Shaumann) que melhor se ajustaram aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da regressão não-linear

Parâmetro ajustado	k (μm)	m	r^2
Valor	94,93	0,65	0,995
Desvio padrão	2,01	0,01	-

Na Figura 7 é apresentado os dados de distribuição granulométrica e o melhor ajuste para os dados (Modelo GGS) obtidos a partir do Verdete *in natura*, sendo determinado o diâmetro médio de Sauter (D_{32}) de 21,925 μm .

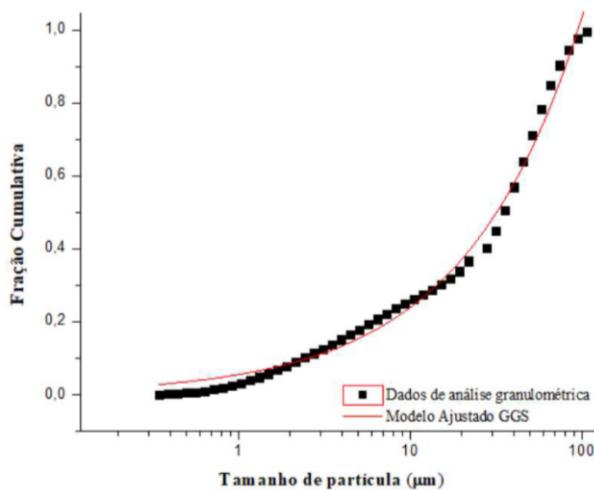


Figura 7 – Dados de distribuição granulométrica e ajuste pelo modelo GGS. Fonte: Cordeiro (2018).

Para o desenvolvimento deste estudo, foi utilizado o material coletado, preparado e caracterizado por Cordeiro (2018), sendo selecionado o material com distribuição de partículas com um diâmetro inferior a 125 μm (+120 #) e 11% em peso de K₂O (ou 9,36% em peso de K).

3.1.2. Hidróxido de cálcio

O reagente utilizado para obtenção do produto hidrotermal foi o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) 95% (Dinâmica Química Ltda).

3.2. Metodologia

3.2.1. Metodologia hidrotermal

Dentre os processos naturais de alteração de minerais pré-existentes, destaca-se o hidrotermal, o qual ocorre em diversos ambientes geológicos crustais. Em via de sintetizar a ação hidrotérmica, o processo faz uso de reações químicas processadas em autoclaves mantidas acima de temperatura e pressão ambientes (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

No processo de síntese hidrotermal importantes parâmetros devem ser levados em consideração, como o tempo de reação, temperatura, composição dos óxidos alvo e a concentração do mineralizador (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

Entre as vantagens de utilizar a síntese hidrotermal, destacam-se o baixo consumo de energia e método de operação com baixo impacto no meio ambiente (PEREIRA, 2012).

O processo hidrotermal proposto neste estudo fez uso de autoclaves metálicas, revestidas internamente de Teflon (Figura 8). O material a ser reagido foi devidamente pesado em uma balança analítica BioPrecisa® FA2104N com precisão de 4 casas decimais e inserido nos recipientes de Teflon, sendo estes pesados a fim de determinar a massa inicial a reagir. As autoclaves foram fechadas em uma morsa de bancada com o auxílio de uma chave especial.



Figura 8 – Autoclave metálica, revestimento de Teflon e chave especial utilizadas.

Fonte: a autora.

Para cada conjunto de reações, os reatores foram inseridos em fornos pré-aquecidos a diferentes temperaturas. Destaca-se que os experimentos ocorreram em dois diferentes tipos de forno: estático e rotativo, mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Para reações conduzidas em forno estático, foram realizadas amostragens em triplicata para todos as análises; para o forno rotativo, essa abordagem não foi possível devido ao tempo despendido em cada reação. Neste caso, a qualidade dos dados obtidos foi garantida pela análise do comportamento do pH nos produtos hidrotermais, o qual apresenta uma tendência no comportamento, e pelo controle de perda de água nas autoclaves. Peixoto (2019) realizou um estudo sobre a relação entre a perda de água e as leituras de potássio e verificou que perdas acima de 25% prejudicam a leitura. Então, com o controle dessa variável, foi possível determinar o uso ou não da medição obtida do produto hidrotermal.

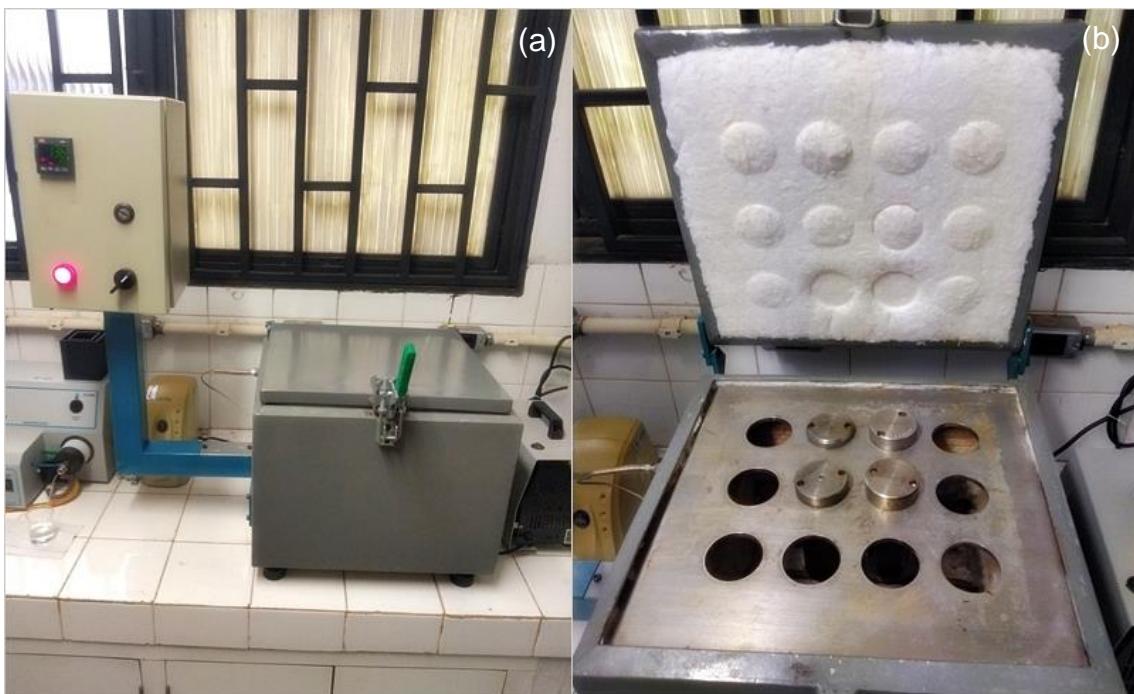


Figura 9 – Forno estático: (a) fechado e; (b) aberto. Fonte: a autora.



Figura 10 – Forno rotativo (velocidade de operação fixada em 84 rpm). Fonte: a autora

As séries de reações hidrotermais realizadas estão dispostas na Tabela 2. As massas dos reagentes foram estabelecidas a partir de dados de solubilidade do hidróxido de cálcio, podendo o equacionamento ser consultado no APÊNDICE A.

Tabela 2 – Série de reações hidrotermais realizadas.

Massas (g)				
Verdete	H ₂ O	Ca(OH) ₂	R _{AV}	R _{CV}
0,47	20	0,0046		0,01
		0,0092		0,02
		0,0185		0,04
		0,0370	42,55	0,08
		0,1480		0,31
		2,3680		5,04
		4,736		10,08

Fonte: a autora.

Nota: R_{AV} = M_{H₂O}/M_{Verdete} (razão água e verdete); R_{CV} = M_{Ca(OH)₂}/M_{Verdete} (razão hidróxido de cálcio e verdete).

Após o término do período de reação no interior dos fornos, as autoclaves foram postas em um suporte (Figura 11) e resfriadas com água corrente para que, posteriormente, fossem abertas. Após esta etapa, pesou-se novamente o Teflon a fim de se determinar a perda de água do processo.



Figura 11 – Resfriamento das autoclaves. Fonte: a autora.

3.2.2. Filtração do produto

O produto hidrotermal foi filtrado com papel filtro de retenção típica de partículas em líquido de 14 µm a fim de separar a fração solúvel da insolúvel em água, seguindo o esquema da Figura 12. Após decorrido o tempo de reação no forno, todo o material

alimentado no compartimento de Teflon, já resfriado, foi depositado no papel filtro. Posteriormente, este produto hidrotermal foi lavado com água destilada até que se completasse atingisse o menisco do balão de 100 mL.

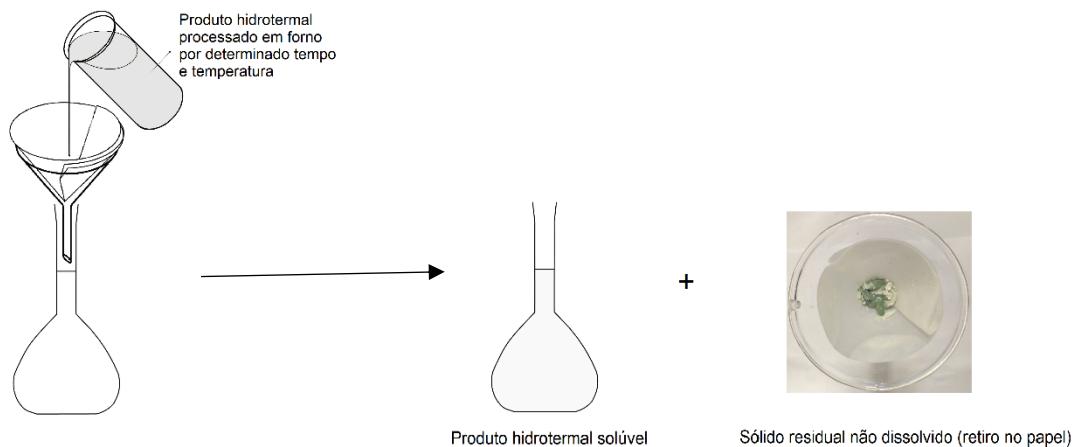


Figura 12 – Esquema do processo de filtração. Fonte: a autora.

3.2.3. Caracterizações do material

3.2.3.1. Fotometria de emissão de chama

A fotometria de chama é uma técnica analítica que se baseia na espectroscopia atômica, onde a amostra que contém cátions metálicos é analisada por intermédio da radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas quando posta em contato com a chama. Baseada em medidas da luz emitida ou absorvida pelos elementos da amostra, torna-se possível determinar sua composição elementar e concentração (OKUMURA; CAVALHEIRO; NÓBREGA, 2004).

Neste estudo foi utilizada a fotometria de chama para determinar o teor de potássio solúvel das amostras filtradas. O equipamento utilizado foi o Analyser® 910MS (Figura 13). Na realização das leituras, o equipamento foi configurado para 100 ppm Na^+/K^+ , sendo feitas curvas de calibração com padrões preparados a partir do composto cloreto de sódio (KCl), com concentrações variando de 1 a 100 ppm. Deste modo, foi possível determinar a leitura real, a qual indica a concentração de K, em ppm, a ser convertida em recuperação de K.



Figura 13 – Fotômetro de chama Analyser® 910MS. Fonte: a autora.

A porcentagem de recuperação de K (R_K) pode ser obtida a partir da concentração de K indicada pelo fotômetro utilizando a Equação 16 (desenvolvimento pode ser consultado no APÊNDICE A).

$$R_K(\%) = 100 * \left[\frac{\left(\frac{C_K}{10^6} \right) * 100 * FD}{\frac{9,48}{100} * M_v} \right] \quad \text{Equação 16}$$

Onde C_K é a concentração de potássio em ppm; 100 é o volume de água destilada usada na lavagem da amostra, em mL; FD é o fator de diluição (se não há diluição, FD = 1); M_v é a massa de Verdete alimentada nos reatores; 9,48% é a fração mássica do elemento potássio no Verdete utilizado na pesquisa.

3.2.3.2. pHmetria

O pHmetro é um equipamento utilizado na medição de pH de uma substância. O equipamento é constituído basicamente por um circuito potenciômetro e um eletrodo (NUNES *et al.*, 2018). Neste estudo, foi utilizado o equipamento Tecnal® Tec-3MP (Figura 14), calibrado com tampões de 4,01, 6,87 e 9,18. Os produtos hidrotermais solúveis em água foram submetidos à análise do pHmetro para posterior coleta de dados.



Figura 14 – pHmetro Tecnal® Tec-3MP. Fonte: a autora.

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

O princípio de funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura faz uso de dispersão ou emissão de elétrons a partir da superfície da amostra. O feixe de elétrons se localiza dentro de uma pequena sonda que se locomove rapidamente sobre a amostra realizando o rastreamento, o qual geralmente leva apenas alguns segundos. A resolução do equipamento é de 10 nm, constituindo-se um importante instrumento para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Além disso, no equipamento é possível inclinar e rotacionar a amostra sob o feixe eletrônico, possibilitando a obtenção de diferentes imagens tridimensionais (DE CASTRO, 2002).

O detector EDS consegue caracterizar uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta a incidência de partículas carregadas (CORBARI, 2008). Este instrumento pode ser utilizado para determinar a composição química de materiais em locais micrométricos e gerar mapas de composição elementar em determinada área (PORTAL PPG FEQ, 2017).

Neste estudo foi utilizado o equipamento MEV Zeiss EVO MA10 (Figura 15), o qual opera em alto vácuo ou no modo VP (pressão variável). Detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSD) e um detector de espectroscopia de energia dispersiva por Raio-X (EDS) da marca Oxford modelo 51-ADD0048 são complementos do Zeiss EVO MA10 (CORBARI, 2008).



Figura 15 – Equipamento Zeiss EVO MA10. Fonte: a autora.

Neste estudo, foram submetidas à análise de MEV e EDS amostras processadas em fornos estático e rotativo em temperatura de 140 °C por um tempo reacional de 24 h. Além disso, o produto hidrotermal analisado foi resultante de uma alimentação com $R_{cv} = 10,08$.

Foram analisados os produtos retidos e os solúveis em água. Ambos foram secos em estufa por 24 h e temperatura de 100 °C, sendo posteriormente macerados para que se obtivesse um produto homogêneo de menor granulometria.

3.2.4. Estudo cinético

3.2.4.1. Constante cinética e ordem da reação

Para o estudo realizado foi considerada a reação de dissociação do Ca(OH)₂ em água, dada a seguir.



Equação 17

A taxa de reação obtida a partir da reação adotada é dada por:

$$-\dot{r}_{(\text{Ca(OH})_2)_0} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = k[\text{Ca}^{2+}]^m [\text{OH}^-]^n \quad \text{Equação 18}$$

Considerando que $[Ca^{2+}] = [OH^-]$ e $m + n = p$, então:

$$-r_{(Ca(OH)_2)_0} = k[OH^-]^p \quad \text{Equação 19}$$

Linearizando, tem-se:

$$\ln(-r_{(Ca(OH)_2)_0}) = \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}_0\right) = \ln k + p \ln[OH^-] \quad \text{Equação 20}$$

Os valores de $[OH^-]$ no produto hidrotermal foram obtidos a partir de dados de pH, seguindo o equacionamento a seguir:

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)} \text{ (mol/L)}$$

As reações foram processadas a 100 °C no forno estático e com $R_{CV} = 0,01, 0,02$ e $0,04$. Estes valores foram definidos a partir de dados de solubilidade do $Ca(OH)_2$. A operação com temperatura de 100 °C garante a evaporação de água dentro das autoclaves, favorecendo a pressurização do ambiente. Além disso, os baixos valores de R_{CV} garantem a dissolução do $Ca(OH)_2$ na solução.

3.2.4.2. Etapa limitante do processo

Alguns fatores influenciam a conversão progressiva das partículas, fornecendo informações sobre a cinética e as etapas controladoras da taxa de uma reação sólido líquido. Dentre estes fatores, citam-se a temperatura operacional, tempo reacional, tamanho da partícula, resistência no filme vs. resistência na cinza, previsibilidade da resistência do filme, resistência global vs. resistência individual (LEVENSPIEL, 1999).

O uso das Equação 7 à Equação 15, auxiliam na obtenção de informações cinéticas do processo. Por exemplo, a partir do estudo de um gráfico que relate r_c/R com t/τ ou $(1 - X_B)$ com t/τ , é possível analisar a conversão progressiva de sólidos para cada etapa controladora (taxa reação química, difusão no filme e difusão na cinza), como pode ser observado na Figura 16. Ressalta-se, pela análise do gráfico, que a diferença entre difusão na cinza e a reação química como etapas controladoras não se diferem muito, podendo a dispersão dos dados experimentais falsear a análise obtida.

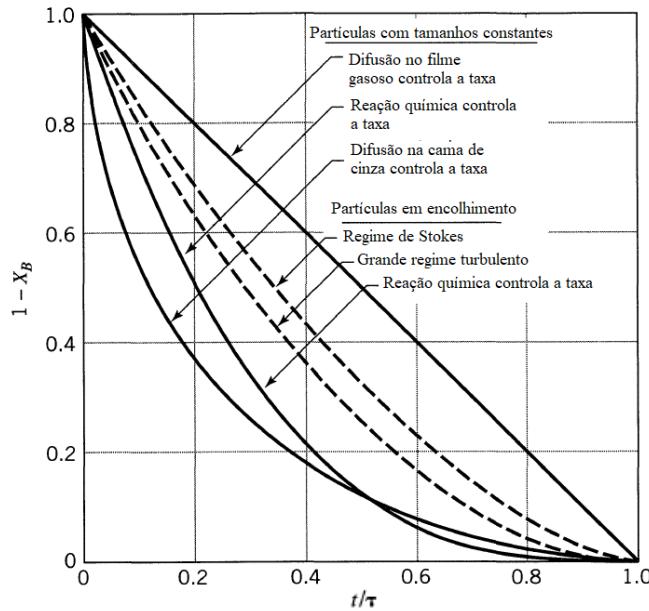


Figura 16 – Progresso da reação de uma única partícula esférica com fluido envolvendo, medido em termos de tempo para uma conversão completa. Adaptado de Levenspiel (1999).

Neste estudo, foram geradas curvas segundo a metodologia apresentada e os resultados foram analisados a fim de se determinar a etapa controladora do processo. Os valores de X_B adotados estão relacionados com a fração de recuperação de potássio e t/τ , por consequência, é uma função de R_K , podendo ser escrito como $t/\tau = f(R_K)$ e, por efeito, $t = \tau f(R_K)$. Essa mesma abordagem foi realizada no trabalho de Varadachari (1997).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

4.1.1. MEV

A Figura 17 mostra as micrografias de varredura da fração solúvel dos produtos hidrotermais.

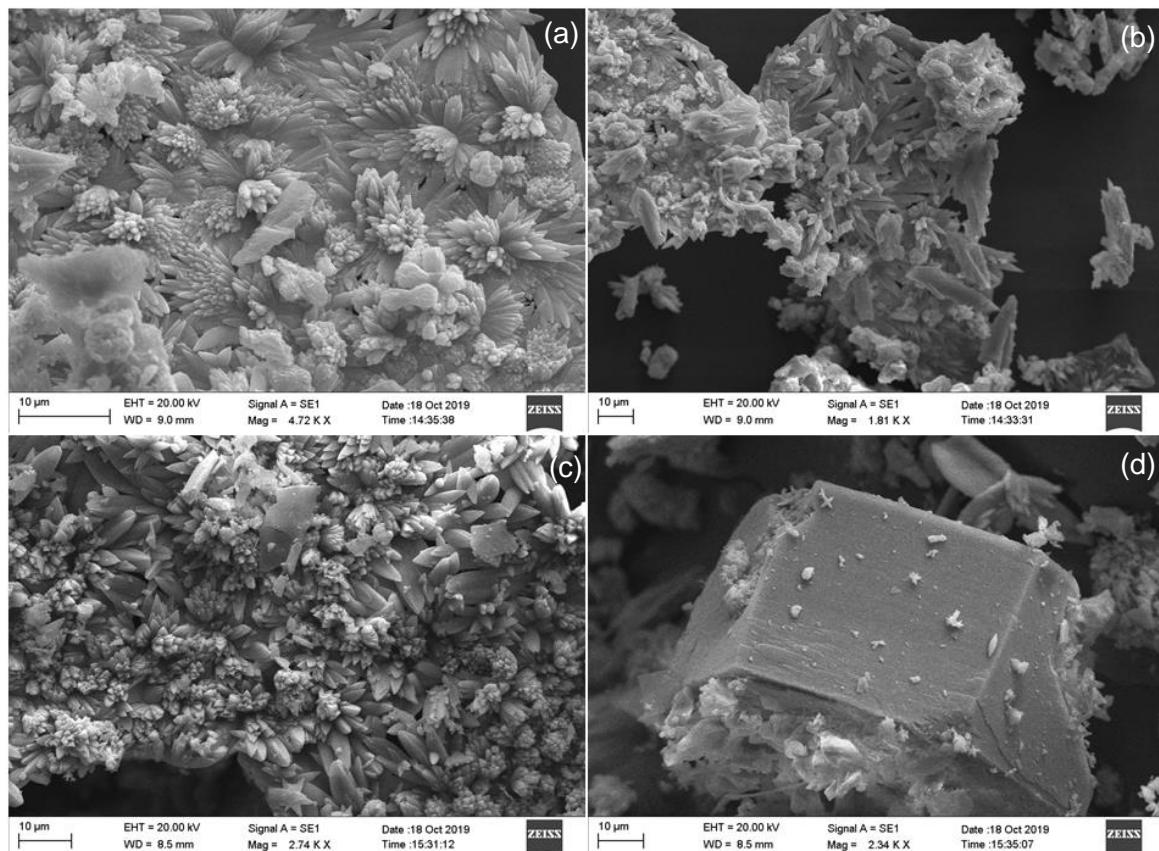


Figura 17 – Micrografia eletrônica da fração solúvel dos produtos hidrotermais do procedimento com $R_{CV} = 10,08$ obtido após 24 h de reação em fornos estático (a e b) e rotativo (c e d).

Na Figura 17 (a, b, c) é possível verificar a predominante presença do que se sugere ser uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio, a aragonita. Reddy *et al.* (2013) realizaram um estudo da biominalização do carbonato de cálcio e indicaram a algumas fases do carbonato de cálcio, como a vaterita, aragonita (Figura 18) e calcita. Os resultados obtidos neste trabalho apresentam uma estrutura semelhante à indicada pelos citados autores.

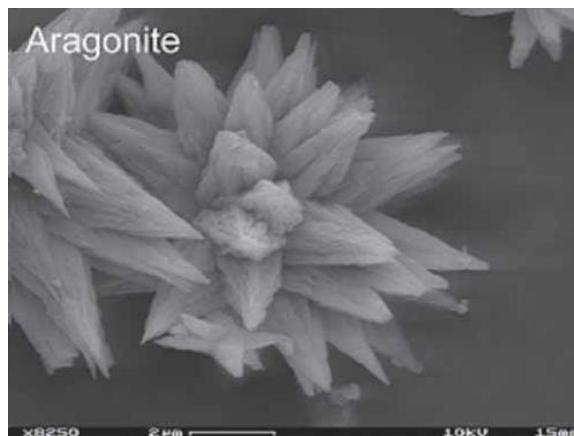


Figura 18 – Estrutura cristalina da aragonita. Fonte: Reddy *et al.* (2013).

Em solução aquosa, o carbonato de cálcio (CaCO_3) pode se precipitar em três formas do sistema cristalino, sendo na forma vaterita, aragonita e calcita. A diferença entre estes três minerais é exclusivamente estrutural: vaterita apresenta um sistema cristalino hexagonal; aragonita, sistema cristalino ortorrômbico e; calcita, sistema cristalino trigonal (MEDINA, 2017).

A aragonita é um tipo de mineral que contém o íon carbonato em sua estrutura, constituindo rochas calcárias, podendo se decompor na presença de H. (PERONI, 2003). Sua ocorrência se relaciona a determinadas circunstâncias físico-químicas durante sua formação, sendo frequentemente encontrada em depósitos calcários resultantes de águas termais (BESSLER; RODRIGUES, 2008). A forma deste mineral se cristaliza como agulhas longas e finas e se apresenta na forma ortorrômbica (SOUTO, 2008), estrutura cristalina esta que pode ser visualizada na Figura 19 .

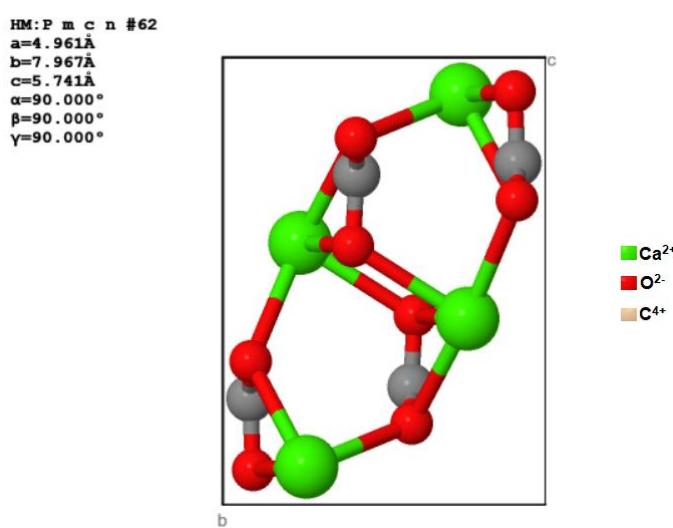


Figura 19 – Estrutura da aragonita. Fonte: Adaptado de ICSD 32100.

Uma varredura realizada na superfície mostrada na Figura 22 (c) possibilitou a identificação de uma nova estrutura cristalina, apresentada na Figura 22 (d). Esta estrutura se assemelha à indicada nos trabalhos de Falini *et al.* (2007) e Jones (2017). Jones (2017) realizou um estudo da estrutura morfológica da aragonita e calcita e foi capaz de identificar uma estrutura do cristal de calcita (Figura 20).

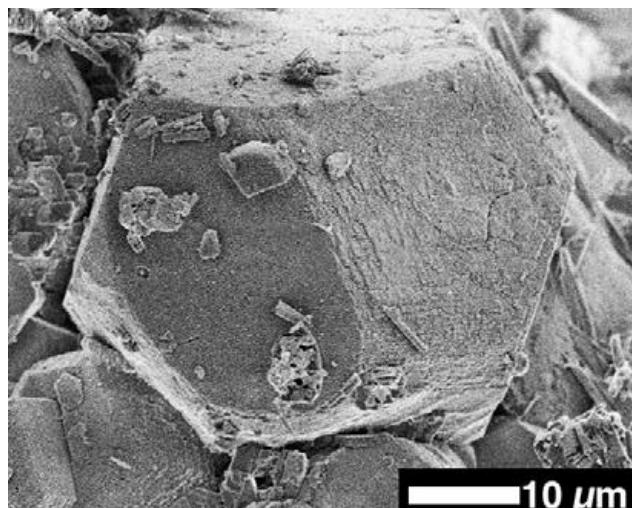


Figura 20 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de cristais de calcita.

Fonte: Jones (2017).

A calcita pode ser encontrada em diversos formatos, sendo o mais comum o romboédrico. Neste caso, tem-se o comprimento e diâmetro dos cristais similares, podendo os cristais estarem ou não agregados. Também há ocorrência na forma escalonenoédrica, estando os cristais dispostos em pirâmides duplas similares (SOUTO, 2008). Na Figura 21 é mostrada a sistema cristalino da calcita na forma trigonal.

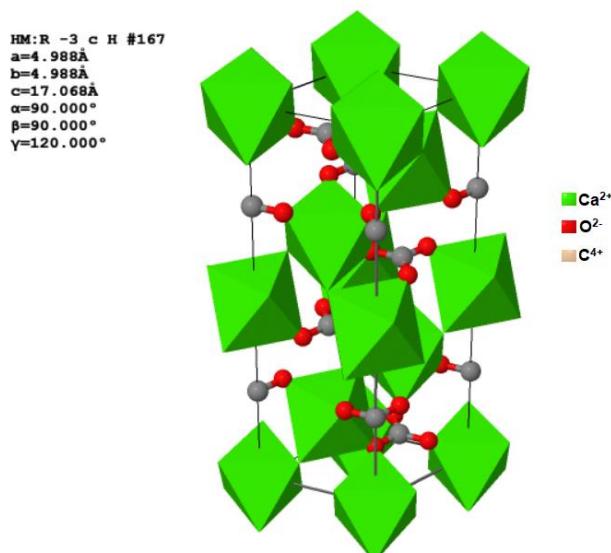


Figura 21 – Estrutura da calcita. Fonte: Adaptado de ICSD 80869.

Destaca-se que a presença de aragonita e calcita identificadas se relaciona com o processo de aquecimento em estufa no qual o produto hidrotermal, constituído por hidróxido de cálcio, fora submetido (CERQUEIRA; TEIXEIRA, 2009). No trabalho de Peixoto (2018) também houve identificação da presença de carbonato de cálcio nas formas de calcita e aragonita, sendo possível identificá-las a partir da análise de compatibilidade das linhas de difração da Figura 22.

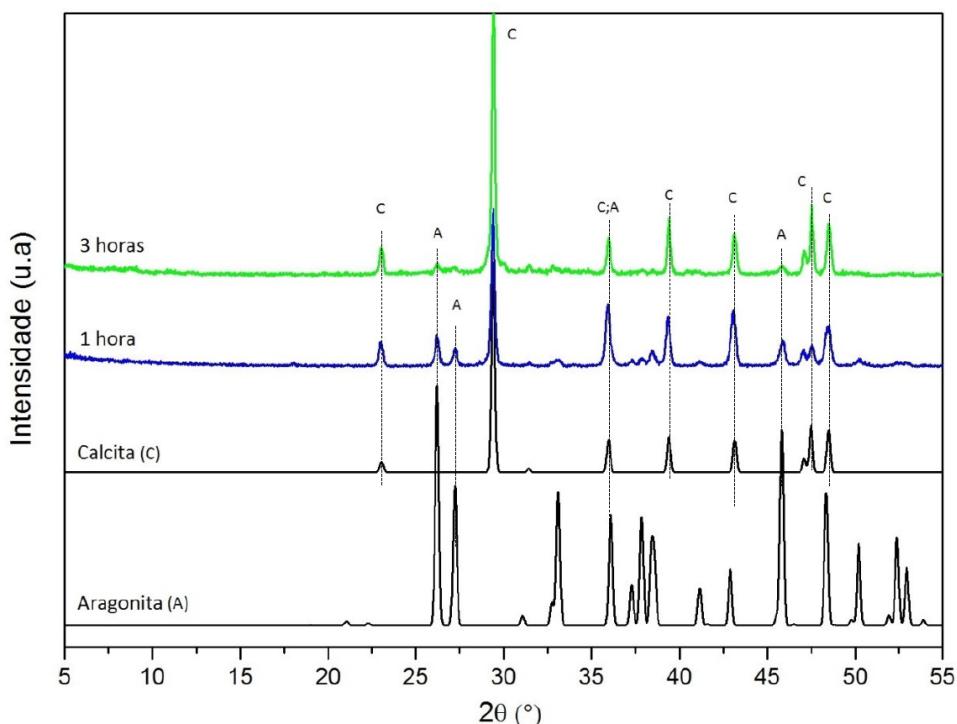


Figura 22 – Difratograma de raios X do produto hidrotermal solúvel após 1 e 3 h de reação do tratamento com $R_{CV} = 5,04$ dos componentes formados. Fonte: Peixoto (2019).

A análise por MEV no produto hidrotermal retiro também foi realizada. Na Figura 23 é mostrado o resultado obtido.

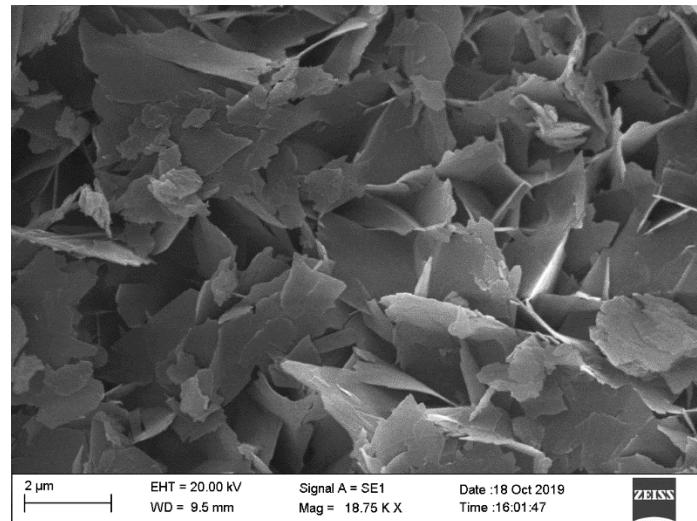


Figura 23 – Micrografia eletrônica da fração retida dos produtos hidrotermais do procedimento com $R_{CV} = 0,31$ obtido após 24 h de reação em forno estático.

A estrutura identificada pela micrografia sugere a presença da fase tobermorita, com fórmula química $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, apresentando partículas alongadas em forma de folhas. A literatura reporta alguns estudos em que essa configuração pode ser observada, como o de Baltakys *et al.* (2017). Na Figura 24 é possível identificar cristais de tobermorita, os quais se assemelham aos obtidos como resultado da análise deste estudo.

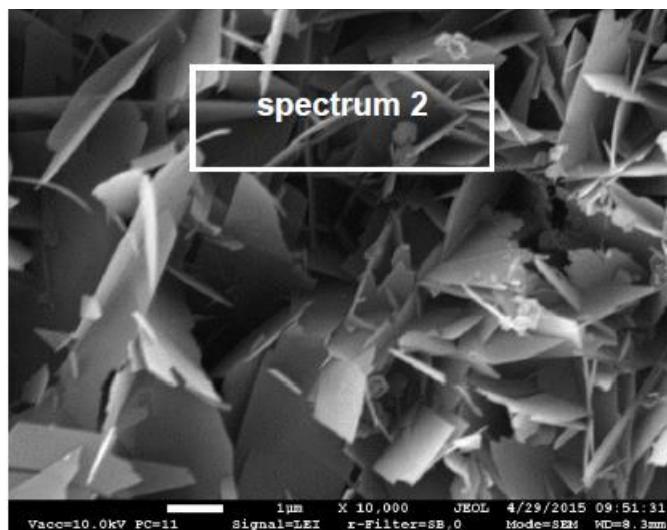


Figura 24 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de cristais de tobermorita.

Fonte: Baltakys *et al.* (2017).

A estrutura da tobermorita se consiste em camadas alternadas de poliedros de cálcio e de camadas de silicato perpendiculares, compreendendo uma camada intermediária. A camada de cálcio é composta por 7 poliedros de cálcio paralelos ao plano; a camada de

silício é formada por cadeias duplas e; a camada intermediária é a região onde existe troca de cátions e moléculas de água (ABE; ISHIDA, 2011). Na Figura 25 é mostrada a estrutura cristalina da tobermorita na forma ortorrômbica.

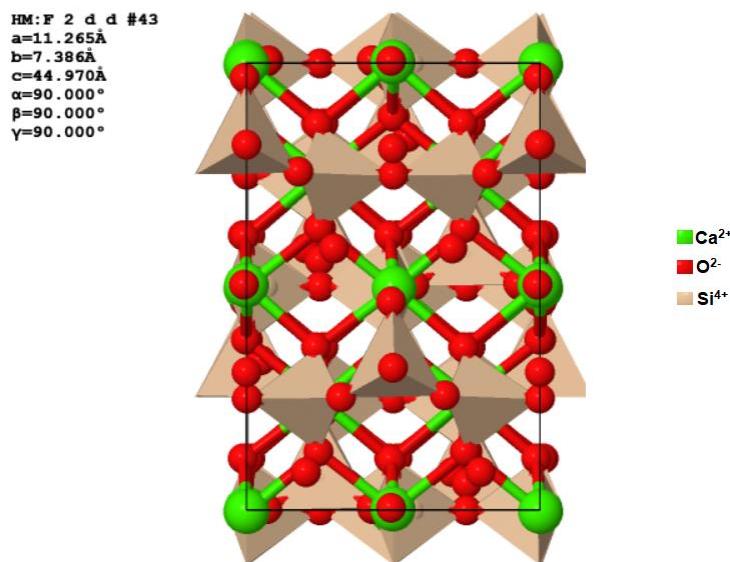


Figura 25 – Estrutura da tobermorita 11 Å. Fonte: Adaptado de ICSD 92941.

Peixoto (2019) também realizou a análise sobre a fração sólida dos produtos hidrotermais e foi capaz de identificar, via DRX e MEV, a presença de tobermorita e hibschita, uma variedade do grupo hidrogrossular. Hidrogrossular é uma série granada de cálcio e alumínio que apresenta fórmula química $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$. É caracterizado pela substituição 4OH^- no lugar de um tetraedro de SiO_4^{4-} , gerando grossular ($x = 0$), hibschita ($x = 0,2 - 1,5$) e katoita ($x = 1,5 - 3$) (CICERI; OLIVEIRA; ALLANORE, 2017). Por se tratar de um estudo conduzido sob as mesmas condições e materiais, assume-se a possibilidade da presença de hidrogrossulares no produto hidrotermal obtido neste trabalho. Na

Figura 26 é possível verificar o difratograma de raio X obtido pelo autor.

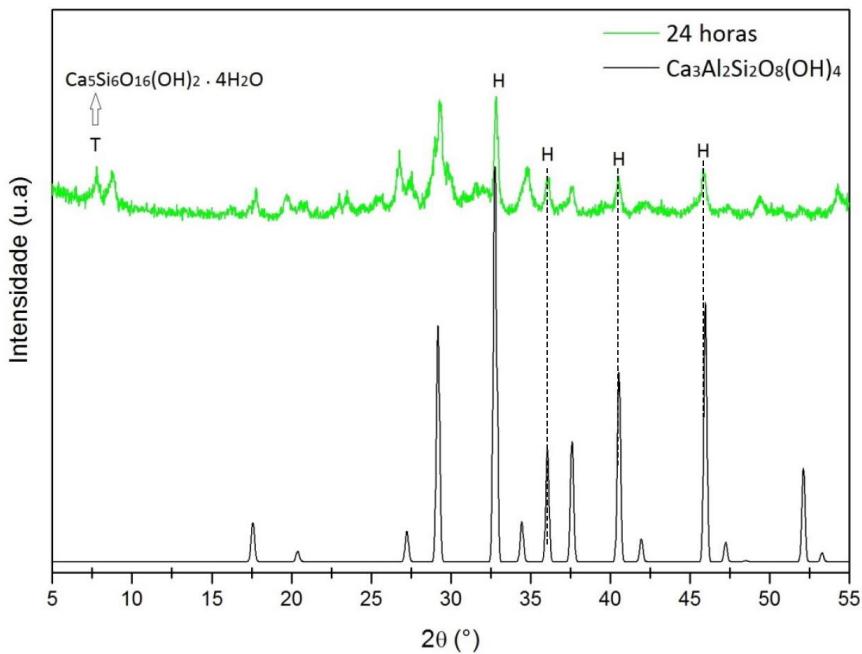
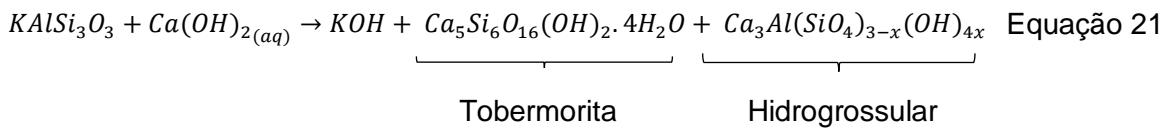


Figura 26 – Difratograma de raios X do produto hidrotermal formado após 24 h de reação e do componente formado. O índice H indica os picos de hibschita e o índice T, o pico da tobermorita. Fonte: Peixoto (2019).

Analisando os dados apresentados, a reação entre Verdete e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é compreendida ocorrendo seletivamente na superfície do feldspato potássico de acordo com a Equação 21.



Assarsson (1960) sugere que, quando o hidróxido de cálcio ataca a superfície do feldspato, as condições para formação dos produtos dependem essencialmente do estado da superfície alumina-silicato e da proporção alumínio-sílica. A formação da fase tobermorita refere-se à taxa de ataque de dissolução na superfície do silicato em relação à taxa de difusão do hidróxido de cálcio através da camada na solução de silicato na fronteira da fase. A formação de diferentes produtos se relaciona aos períodos de tempo de reação e à quantidade variável de hidróxido de cálcio na superfície dos silicatos presentes.

4.1.2. EDS

A Figura 27 mostra os pontos selecionados na amostra submetida ao EDS para que neles fosse determinada a composição química local.

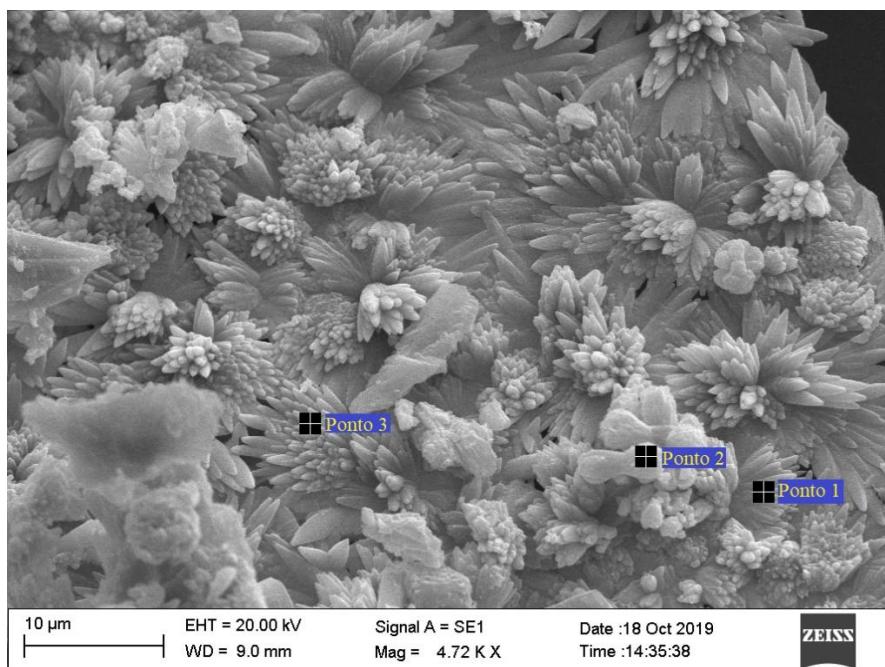


Figura 27 – Pontos selecionados no produto hidrotermal solúvel resultante do procedimento com $R_{CV}=10,08$ e 24 h de reação em forno estático.

Na Tabela 3 é possível consultar a porcentagem de cada elemento (C, O, Al, K, Ca e Au) presente no produto hidrotermal. Ressalta-se que a presença de ouro é devida à metalização que o material é submetido.

Tabela 3 – Composição química do produto hidrotermal.

	Elementos (%)						Total
	C	O	Al	K	Ca	Au	
Ponto 1	1,84	8,58	0,12	3,33	62,90	23,23	100,00
Ponto 2	2,35	8,69	0,13	4,94	59,81	24,08	100,00
Ponto 3	1,66	7,46	0,12	3,85	68,73	18,18	100,00

Como sugerido nas imagens de MEV, o elemento majoritário presente é o cálcio, com presença variando de 59,81 a 68,73%. Já a presença de potássio varia de 3,33 a 4,94%.

Foi realizado o mapeamento químico via EDS nesta mesma amostra e os resultados obtidos podem ser consultados no APÊNDICE D.

4.2. Recuperação de potássio

Os dados de recuperação de potássio podem ser verificados no APÊNDICE B (Tabela 8 à Tabela 13) para cada processamento demonstrado nessa seção. Foi quantificada a porcentagem de potássio disponível para cada alimentação (R_{CV} variando de 0,04 a 10,08) à temperatura ambiente. O material foi misturado, filtrado e submetido à análise do fotômetro de chama. Os resultados obtidos podem ser consultados no APÊNDICE B (Tabela 7).

Análise da influência da agitação na recuperação de potássio

Foram conduzidas reações nos fornos rotativo e estático. A influência da agitação na recuperação de potássio foi analisada mantendo-se a temperatura fixada em valores de 140 e 180 °C.

Tem-se representado na Figura 28 a variação da recuperação de potássio (R_K) em relação ao tempo, fixando-se a temperatura de operação em 140 °C. As razões R_{CV} variaram de 0,04 a 10,08.

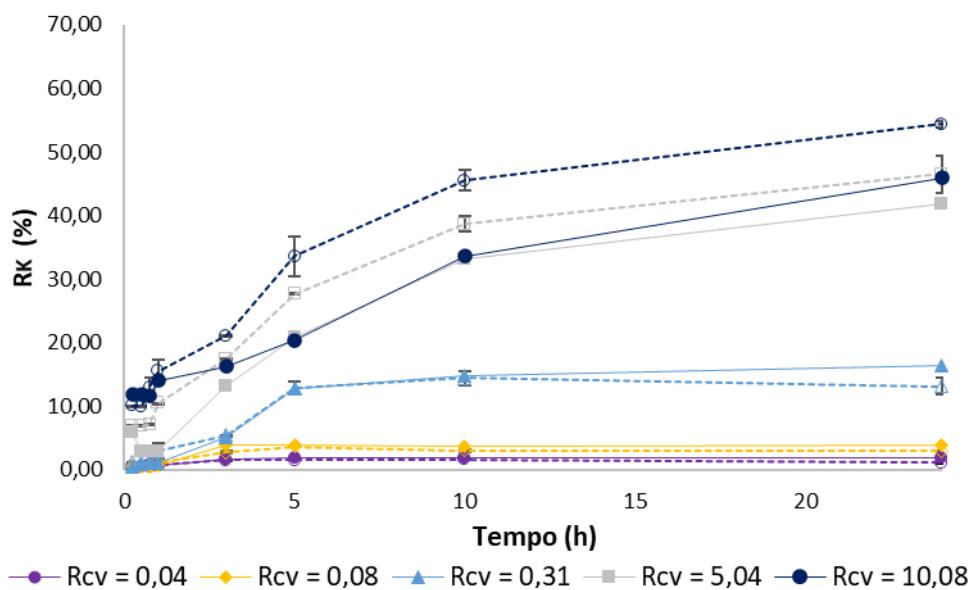


Figura 28 – Recuperação de potássio em relação ao tempo a 140 °C com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).

Em todas as condições de alimentação foi verificado um aumento gradativo de R_K com o aumento de R_{CV} . Para R_{CV} variando de 0,04 a 0,31, nota-se valores de R_K semelhantes para processamentos em fornos estático e rotativo. Para essas razões, é verificado que a partir de 10 h a taxa de recuperação de potássio tende a zero. Para $R_{CV} = 0,31$, a partir de 10 h, em forno estático, há uma diminuição da quantidade de potássio extraído. Logo,

nesta faixa analisada, não há indicativos de que a agitação favoreça grandemente na extração de potássio. Para R_{CV} igual a 5,04 e 10,08, verificou-se que o processamento em forno estático forneceu valores de R_K superiores aos do forno rotativo, havendo uma tendência de aumento na recuperação de potássio em ambos processamentos. Este fato pode ser justificado pela disponibilidade de reagentes para a continuidade da reação. Além disso, o maior valor de R_K obtido corresponde a 54,36% em alimentação com $R_{CV}=10,08$, sem agitação, em 24 h.

Na Figura 29, tem-se representado a variação da recuperação de potássio (R_K) em relação ao tempo, fixando-se a temperatura de operação em 180 °C. As razões R_{CV} variaram de 0,04 a 10,08.

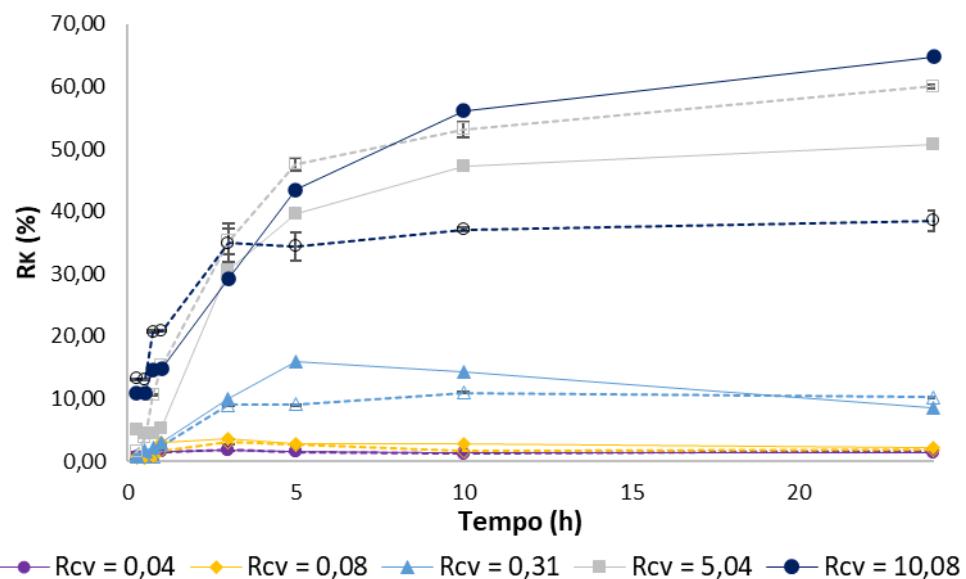


Figura 29 – Recuperação de potássio em relação ao tempo a 180 °C com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).

Os perfis de recuperação de potássio observados em processamento a 180 °C apresentam tendência similar àqueles obtidos para 140 °C (Figura 28), com maior valor de R_K sendo 64,62%, obtido com $R_{CV} = 10,08$, com agitação e em 24 h. Para baixos valores de R_{CV} (0,04, 0,08 e 0,31), R_K permanece semelhante em produtos operados com e sem agitação. Verifica-se que para $R_{CV} = 0,04$ e 0,08, a taxa de R_K a partir de 10 h tende a zero. Para $R_{CV} = 0,31$, com agitação, há uma diminuição de R_K a partir de 5 h de processamento. Para $R_{CV} = 5,04$, a operação sem agitação forneceu maiores valores de R_K ; fato não observado para $R_{CV} = 10,08$: neste caso, tem-se a operação com agitação fornecendo maiores resultados.

Ainda na Figura 29 é verificado que na maior alimentação, $R_{CV} = 10,08$, a recuperação quase dobra de valor ao modificar o tipo de operação: com agitação, o maior valor de $R_K = 64,74\%$; sem agitação, 38,54%. Um dos motivos que justificam este comportamento está no fato de o hidróxido de cálcio não estar totalmente disponível para reação. Na Figura 30 é mostrado o aspecto do produto retido neste processamento.

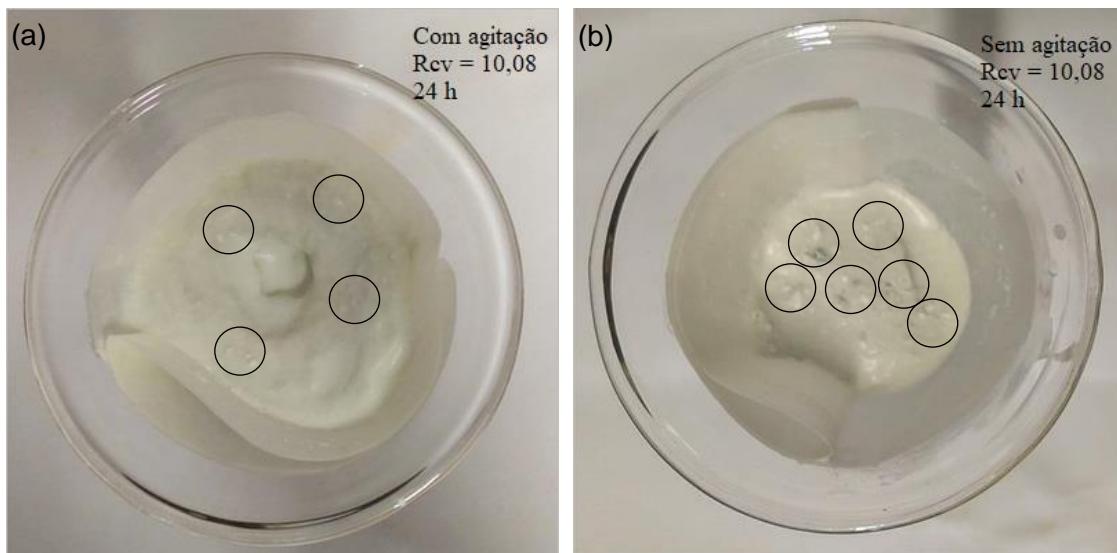


Figura 30 – Produto hidrotermal retido processado a 180 °C: (a) com agitação; (b) sem agitação. Fonte: a autora.

Pela Figura 30, nota-se que o produto hidrotermal obtido no processamento com agitação (a) apresenta um aspecto mais uniforme do que o produto processado sem agitação (b). O aspecto “encaroçado” observado em (b) corresponde à pequenos aglomerados de hidróxido de cálcio. Logo, para esta temperatura e tempo de operação, a agitação favorece uma melhor mistura dos reagentes durante o processamento. Pelo exposto, ressalta-se a importância de se determinar a quantidade de reagente necessária para cada tipo de processamento.

Análise da influência da temperatura na recuperação de potássio

Foram conduzidas reações nos fornos rotativo e estático. Para cada valor de R_{CV} , foram analisadas as variações de R_K com o tempo (Figura 31).

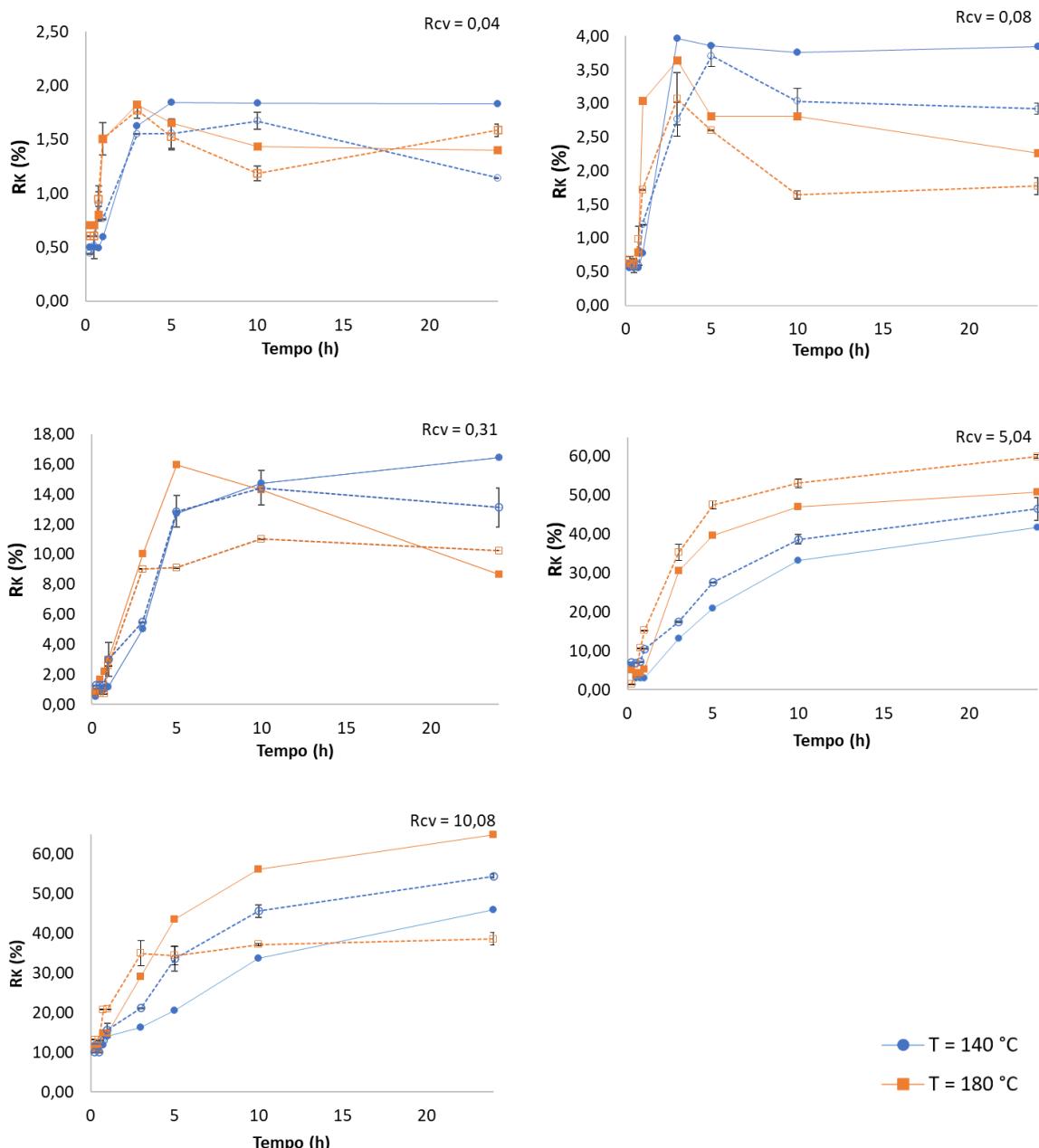


Figura 31 – Recuperação de potássio em relação ao tempo mantendo-se fixada R_{CV} . Sistema com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).

De um modo geral, para R_{CV} igual a 0,04, 0,08 e 0,31, a temperatura de 140 °C favoreceu a obtenção dos maiores valores de R_K ; além disso, são verificados perfis de R_K que apresentam um pico de extração seguido de um declínio. Este comportamento pode ser justificado pelo esgotamento do reagente limitante da reação.

Em alimentações com R_{CV} igual a 5,04 e 10,08, de um modo geral, bateladas processadas a 180 °C extraíram os maiores valores de R_K e, além disso, os perfis gerados apresentam uma tendência de aumento da taxa de recuperação de potássio, devido a maior disponibilidade de reagentes para a continuidade da reação. Para $R_{CV} =$

10,08, verifica-se que o sistema agitado a 180 °C apresentou aos maiores valores de R_K a partir de 10 h, o que não ocorre para temperatura de 140 °C.

4.3. Análise de pH

Os dados de pH podem ser verificados no Apêndice B (Tabela 14 à Tabela 19) para cada processamento demonstrado nessa seção.

Na Figura 32, tem-se representado a variação do pH em relação ao tempo, fixando-se a temperatura de operação em 140 °C. As razões R_{CV} variaram de 0,04 a 10,08.

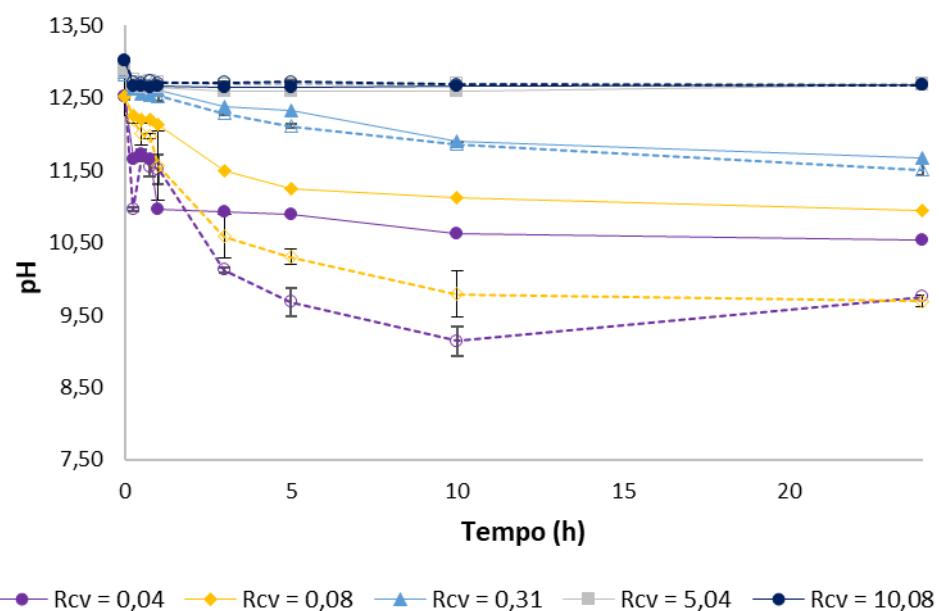


Figura 32 – Variação do pH com o tempo. Temperatura de 140 °C em sistema com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).

É possível relacionar os dados de pH da Figura 32 e da Figura 33 com os dados de recuperação de potássio (Figura 28 e Figura 29). Verifica-se que com o aumento da R_K , de um modo geral, diminui-se o pH dos produtos hidrotermais. Este comportamento pode ser justificado pela ocorrência da reação hidrotermal: sugere-se que o cálcio proveniente da dissociação do Ca(OH)_2 esteja entrando na estrutura do feldspato potássico, favorecendo a liberação do potássio e que a hidroxila disponível nesta dissociação esteja participando, de forma ainda desconhecida, da reação. A variação de pH também pode ser justificada pela hidrólise de metais presentes no Verdete, o qual possui elevadas concentrações de ferro e alumínio; nestas condições, poderia ocorrer a precipitação destes metais, contribuindo para elevação da acidez do meio.

Na Figura 32, observa-se que com o aumento de R_{CV} , a variação de pH ao longo do processamento diminui, fato justificado pela alimentação em excesso do hidróxido de cálcio. Para processamento com e sem agitação, verifica-se que as maiores variações de pH ocorreram em razões de 0,04 e 0,08.

Na Figura 33, tem-se representado a variação do pH em relação ao tempo, fixando-se a temperatura de operação em 180 °C. As razões R_{CV} variaram de 0,04 a 10,08.

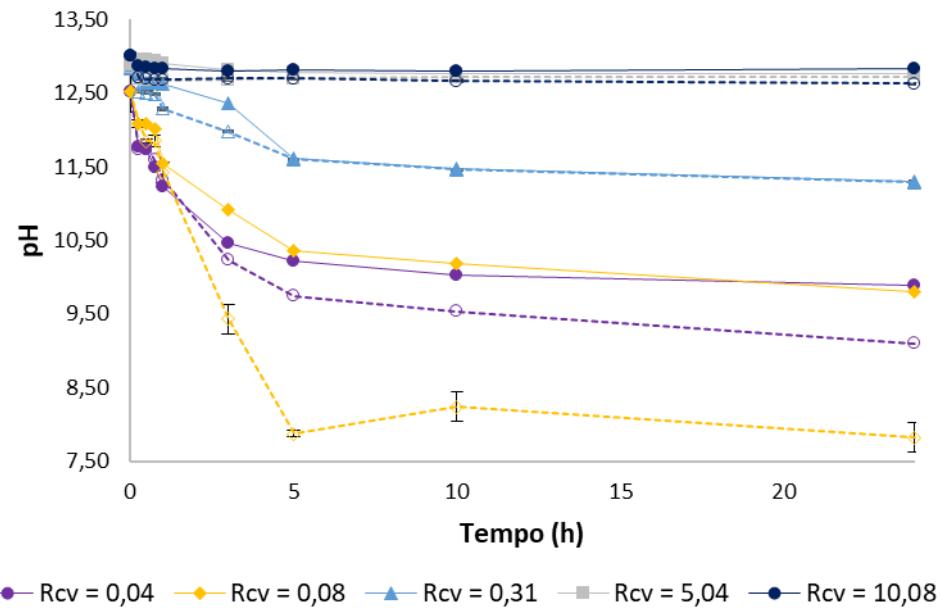


Figura 33 – Variação do pH com o tempo. Temperatura de 180 °C em sistema com agitação (linhas contínuas) e sem agitação (linha tracejada).

Assim como na Figura 32, é possível relacionar a R_k com a variação de pH. Há destaque para a operação com $R_{CV} = 0,08$ em forno sem agitação: nesta situação, tem-se uma brusca variação do pH do produto hidrotermal ao longo do tempo de processamento, sendo que em até 5 h, o produto antes básico assumiu caráter levemente neutro. Para os demais casos, a variação se mantém na faixa de alcalinidade, estando entre 13,01 e 9,13.

4.4. Estudo cinético

4.4.1. Constante cinética e ordem da reação

Nesta etapa do estudo cinético, foram consideradas as equações 17 a 20 (item 3.2.4), estando nelas descritas a reação ocorrida e o equacionamento seguido.

Foram coletados dados de pH para as reações conduzidas a 100 °C em forno estático com tempos variando entre 0,25, 0,30, 0,75, 1, 3 e 5 h e com alimentações $R_{CV} = 0,01$,

0,02 e 0,04. Na Figura 34 é mostrada a variação destes dados com o tempo. Os valores tabelados podem ser consultados no APÊNDICE C (Tabela 20).

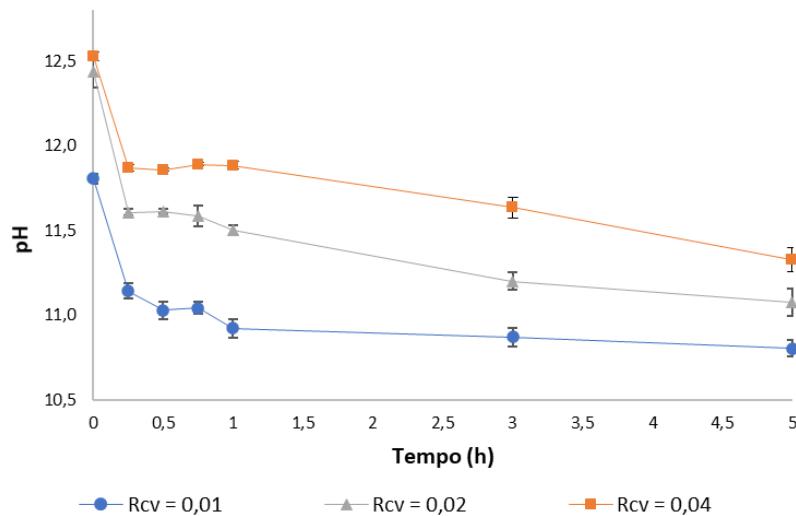


Figura 34 – Variação de pH com o tempo.

Os dados de pH foram então convertidos em dados de $[OH^-]$ e dispostos de acordo com a Figura 35. Os valores tabelados podem ser consultados no APÊNDICE C (Tabela 21)

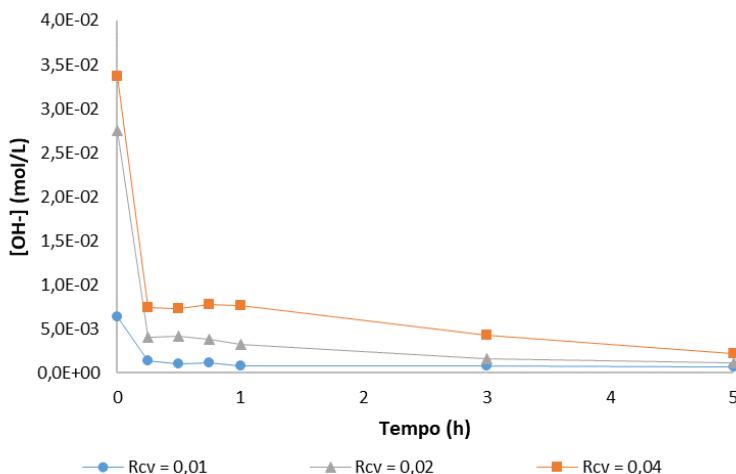


Figura 35 – Variação de $[OH^-]$, em mol/L, com o tempo.

Para cada curva gerada na Figura 35, selecionaram-se os pontos iniciais (de 0 a 0,25 h), para que pudesse ser aplicado o método das taxas iniciais. Então, a partir destes dados, foi gerado um novo gráfico, Figura 36, relacionando a linearização de dados iniciais de $[OH^-]$ e a derivada das curvas neste intervalo. Os valores tabelados podem ser consultados no APÊNDICE C (Tabela 22).

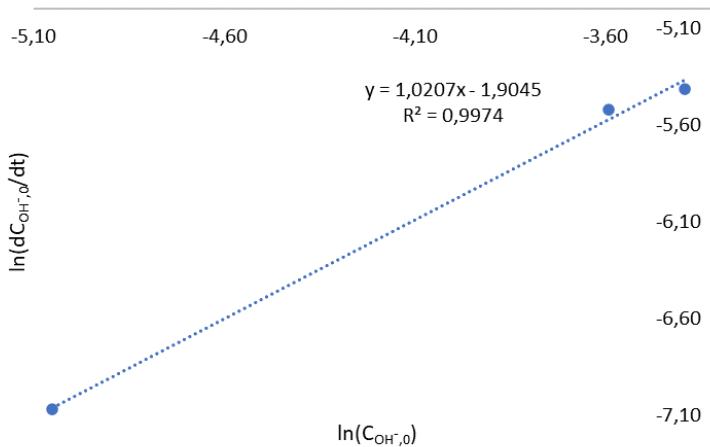


Figura 36 – Gráfico cinético.

A equação da reta de ajuste de dados possibilitou a obtenção dos dados cinéticos de interesse. A ordem da reação pôde ser encontrada pela análise do coeficiente angular, sendo, portanto, uma reação de 1º ordem; a constante cinética da reação foi obtida pelo exponencial do coeficiente linear. Ajustando o valor às unidades de interesse, obteve-se um valor de 0,5 L_{sol}/g_{verd} h.

4.4.2. Etapa limitante do processo

Nesta etapa do estudo cinético, foram consideradas as equações 7 a 15 (item 2.3.2), sendo graficamente plotado $t = \tau f(R_K)$, como descrito no item 3.2.4.2. Para os ensaios conduzidos nos fornos estático e rotativo, foi possível observar que a concentração de reagente na alimentação influencia diretamente na determinação da etapa limitante controladora do processo. Para R_{CV} variando de 0,04 a 0,31, os resultados obtidos não se apresentaram conclusivos, pois não houve ajuste dos dados à reta (consultar APÊNDICE C para verificar dados de equação e ajuste da reta – Tabela 23 e Tabela 24). Mas para alimentação de maior concentração, com R_{CV} variando entre 5,04 e 10,08, é possível verificar um melhor ajuste dos dados à reta (Tabela 4 e Tabela 5).

Tabela 4 – Ajustes dos dados obtidos em processamento em forno estático

	$R_{CV} = 5,04$		$R_{CV} = 10,08$	
	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C
Difusão através da camada de cinza	$y = 230,92x - 0,3113$ $R^2 = 0,9437$	$y = 111,06x - 0,8122$ $R^2 = 0,8327$	$y = 162,26x - 0,645$ $R^2 = 0,9437$	$y = 267,33x - 3,0059$ $R^2 = 0,5757$

	$y = 118,01x -$ 3,4577 $R^2 = 0,8624$	$y = 67,129x -$ 2,1887 $R^2 = 0,7045$	$y = 102,24x -$ 4,4952 $R^2 = 0,8721$	$y = 133,12x -$ 7,7419 $R^2 = 0,5169$
Reação química				
Difusão através do filme gasoso	$y = 47,529x -$ 4,0588 $R^2 = 0,8337$	$y = 28,051x -$ 2,4064 $R^2 = 0,6502$	$y = 43,559x -$ 5,5111 $R^2 = 0,8381$	$y = 53,581x -$ 8,7051 $R^2 = 0,5016$

Tabela 5 – Ajustes dos dados obtidos em processamento em forno rotativo

	$R_{cv} = 5,04$		$R_{cv} = 10,08$	
	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C
Difusão através da camada de cinza	$y = 298,95x +$ 0,308 $R^2 = 0,9656$	$y = 154,8x -$ 0,5268 $R^2 = 0,7954$	$y = 266,4x -$ 0,4869 $R^2 = 0,9876$	$y = 100,82x -$ 0,6099 $R^2 = 0,9194$
Reação química	$y = 128,32x -$ 1,8472 $R^2 = 0,8822$	$y = 78,322x -$ 1,6521 $R^2 = 0,6794$	$y = 152,34x -$ 6,171 $R^2 = 0,9661$	$y = 74,419x -$ 3,6934 $R^2 = 0,8374$
Difusão através do filme gasoso	$y = 49,784x -$ 2,1429 $R^2 = 0,8563$	$y = 31,47x -$ 1,8111 $R^2 = 0,6439$	$y = 63,319x -$ 7,5561 $R^2 = 0,8533$	$y = 33,467x -$ 4,6834 $R^2 = 0,7871$

Nas Tabela 4 e Tabela 5, é possível verificar que os melhores valores de ajustes, em temperaturas de 140 e 180 °C, correspondem à difusão através da camada de cinza e pela reação química. Porém, sabe-se que quando a etapa química do processo é lenta comparada às etapas de transporte, as variáveis hidrodinâmicas não afetam a velocidade de reação. Do item 4.2, foi verificado, no estudo da influência da agitação no sistema, que a agitação do sistema pouco influenciou no processo de recuperação de potássio. Portanto, há indicativos que a reação química seja a etapa controladora do processo.

De um modo geral, o estudo de reações entre líquido e sólido se torna complexo pelo número elevado de variáveis envolvidas. Determinar o verdadeiro mecanismo que controla o processo é algo complexo e requer um conhecimento mais aprofundado das variáveis que afetam a velocidade de reação, os efeitos físicos que ocorrem no processo, como difusão e transferência de calor. Podendo, inclusive, estas variáveis falsear os resultados experimentais obtidos.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos sob condições hidrotermais realizados com hidróxido de cálcio e Verdete se mostraram eficientes na recuperação de potássio na rocha. Os resultados obtidos indicaram conversões maiores que que 50% para processamento em 140 °C, com $R_{CV}=10,08$, sem agitação e em 24 h e; conversões maiores que 60% para processamento a 180 °C, com agitação e em 24 h.

O sistema agitado se mostrou eficiente quando combinado à temperatura de operação de 180 °C. Para 140 °C, observou-se pouca diferença entre a operação com e sem agitação. Variáveis como tempo de processamento, quantidades de hidróxido de cálcio e Verdete alimentadas, temperatura de operação e agitação são fatores que influenciam diretamente na recuperação de potássio, devendo cada uma delas serem analisadas para que se obtenha um resultado final de acordo com o interesse da análise.

A análise da variação do pH permitiu relacioná-lo com a taxa de recuperação de potássio (R_K) no sistema. De um modo geral, foi verificado que com o aumento da R_K , diminui-se o pH dos produtos hidrotermais, estando os valores oscilando entre 13,50 a 7,50, de acordo com cada processamento. A justificativa para este comportamento pode estar na reação entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a estrutura do feldspato potássico ou, ainda, a hidrólise de metais presentes no Verdete.

O estudo cinético realizado permitiu determinar, para processamento em forno estático, a ordem da reação e a constante cinética envolvida, sendo, respectivamente, 1º ordem e $0,5 \text{ L}_{\text{sol}}/\text{g}_{\text{verd}} \text{ h}$. Além disso, foi possível determinar para processamentos em fornos estático e rotativo que a reação química é etapa controladora do processo.

Foi possível identificar, via MEV, a formação de novas estruturas nos produtos hidrotermais. Na fase insolúvel retira no filtro, identificou-se a presença de tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); na fase solúvel, identificou-se a presença de carbonato de cálcio nas formas cristalinas de calcita e aragonita.

6. REFERÊNCIAS

- ABE, K.; ISHIDA, E. H. Hydrothermal synthesis of aluminum substituted tobermorite by using various crystal phases of alumina. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 119, n. 1389, p. 375-377, 2011. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.375>
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. 2015. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/potassio-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em 09 ago. 2019.
- ASSARSSON, G. O. Hydrothermal Reactions Between Calcium Hydroxide and Muscovite and Feldspar at 120-220°. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 64, n. 5, p. 626-632, 1960. <https://doi.org/10.1021/j100834a025>
- BALTAKYS, M.; SIAUCIUNAS, R.; EISINAS, A. Influence of hardening conditions of autoclaved aerated concrete on tobermorite formation. *Material e-romanian journal of materials*, v. 47, n. 4, p. 455-461, 2017.
- BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio-uma síntese fácil de aragonita. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 178, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100032>
- CERQUEIRA, W. V.; TEIXEIRA, A. M. R. F. Avaliação da formação de polimorfos de carbonato de cálcio por Termogravimetria e por espectroscopia do Infravermelho. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2009.
- CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; ALLANORE, A. Potassium fertilizer via hydrothermal alteration of K-feldspar ore. *Green Chem.* v. 19, n. 21, p.5187-5202, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7GC02633A>
- CLERCQ, M. *et al.* Agriculture 4.0: the future of farming technology, 2018.
- CORBARI, L; *et al.* *Biogeosciences*. 5: 1295–1310. 2008. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1295-2008>
- CORDEIRO, L. C. B. Análise da viabilidade de concentrar potássio de siltitos verdes por flotação em célula. 2018.
- CUSHMAN, A. S., & HUBBARD, P. THE EXTRACTION OF POTASH FROM FELDSPATHIC ROCK. 1908. <https://doi.org/10.1021/ja01947a015>
- DE CASTRO, L. A. S. Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura. Embrapa Clima Temperado-Fólder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E), 2002.

- DOS SANTOS, H. G *et al.* Sistema brasileiro de classificação de solos. Embrapa, 2018.
- EMBRAPA. Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira. Brasília, DF: Embrapa, p. 11, 2018.
- FALINI, G. *et al.* Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: relevance to cement industries and biomimetic mineralization. CrystEngComm, v. 9, n. 12, p. 1162-1170, 2007. <https://doi.org/10.1039/b707492a>
- FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering. Prentice Hall, 2006.
- FOOTE, H. W.; SCHOLES, S. R. The Extraction of Potash and Alumina from Feldspar. Industrial & Engineering Chemistry, v. 4, n. 5, p. 377-377, 1912. <https://doi.org/10.1021/ie50041a013>
- GUARESCHI, R. F. *et al.* Balanço de nitrogênio, fósforo e potássio na agricultura da América Latina e o Caribe. Terra Latinoamericana, v. 37, n. 2, p. 105-119, 2019. <https://doi.org/10.28940/terra.v37i2.423>
- IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. 2018. 105 p. Brasília. Eleições 2018: Políticas Públicas para Indústria Mineral, 2018 1. Mineração 2. Recursos Naturais 3. Meio Ambiente 4. Economia. Disponível em: <www.portaldamineracao.com.br/ibram>. Acesso em 03 out. 2019.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 32100. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 14 nov. 2019.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 166961. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 06 fev. 2020.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 174. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 06 fev. 2020.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 25803. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 06 fev. 2020.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 31134. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 06 fev. 2020.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 80869. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 14 nov. 2019.
- ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 88896. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 14 nov. 2019.

ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database*. Collection Code: 92941. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em 14 nov. 2019.

JONES, B. Review of aragonite and calcite crystal morphogenesis in thermal spring systems. *Sedimentary Geology*, v. 354, p. 9-23, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.03.012>

KIEFER, G. L. S., UHLEIN, A., & FANTON, J. J. 2019. O depósito potassífero de Autazes no contexto estratigráfico da Bacia do Amazonas. *Geosciences= Geociências*, 38(2), 349-365.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed.; Wiley Eastern: New York, 1999.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8, n. 3, p. 110-117, 2013.

LIU, S. K. et al. Hydrothermal decomposition of potassium feldspar under alkaline conditions. *Rsc Advances*, v. 5, n. 113, p. 93301-93309, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA17212H>

MEDINA, G. S. S. *Geologia das Fontes de Rochas para a Produção de Cal*. 2017.

MICROQUÍMICA. Disponível em: <<https://www.microquimica.com/site/nutricaoplantas/8/potassio>>. Acesso em 29 dez. 2019.

MINERAÇÃO BRASIL. 2019. Disponível em: <<https://www.noticiasdemineracao.com/produ%C3%A7%C3%A3o/news/1373892/consumo-de-fertilizantes-no-brasil-deve-bater-recorde-em-2019>>. Acesso em 05 jan. 2020.

MINÉRIOS E MINERALES. 2019. Disponível em: <<https://revistaminerios.com.br/solucoes-compartilhadas/>>. Acesso em 01 nov. 2019.

MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/brasil-lidera-produtividade-agropecuaria-mundial>>. Acesso em 09 ago. 2019.

MOREIRA, D. S. et al. Estratigrafia, petrografia e mineralização de potássio em siltitos verdes do grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. *Geosciences= Geociências*, v. 35, n. 2, p. 157-171, 2016.

- MOSAIC FERTILIZANTES. 2018. Disponível em: <<http://www.mosaicco.com.br/resources/3087.htm>>. Acesso em 01 nov. 2019.
- NAÇÕES UNIDAS BRASIL. 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/>>. Acesso em 25 ago. 2019.
- NASCIMENTO, M.; LOUREIRO, F. E. L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. 2004.
- NASCIMENTO, R. L., MIRANDA, L. A. Exploração de potássio no Brasil. Estudo, Consultoria Legislativa do Brasil, Brasília, 2015.
- NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO BRASIL. 2019. Disponível em: <<https://www.noticiasdemineracao.com/produ%C3%A7%C3%A3o/news/1373892/conselho-de-fertilizantes-no-brasil-deve-bater-recorde-em-2019>>. Acesso em 01 nov. 2019.
- NUNES, E. R. B. *et al.* construção de um phmetro digital pelo método de calorimetria. Revista Eletrônica da Estácio Recife, v. 4, n. 2, 2018.
- OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. Quim. Nova, v. 27, n. 5, p. 832-836, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500026>
- PEIXOTO, R. D. A. O. Recuperação de potássio da rocha Verdete via reação com hidróxido de cálcio em condições hidrotermais. 2019.
- PEREIRA, L. M. Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de LSCF para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- PERONI, Rodrigo. Mineralogia—estudos dos minerais. Apostila Geologia de Engenharia I. Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 8, 2003.
- PIZA, P. A. T. *et al.* Verdete da região de Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. Geosciences= Geociências, v. 30, n. 3, p. 345-356, 2011.
- PORTAL PPG FEQ. 2017. Disponível em: <<http://www.ppgeq.feq.ufu.br/en/node/245>>. Acesso em 22 out. 2019.

REDDY, M. *et al.* Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: a review. *Frontiers in microbiology*, v. 4, p. 314, 2013. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00314>

RIBEIRO, J. G.; MARINHO, D. Y.; ESPINOSA, J. W. M. Agricultura 4.0: desafios à produção de alimentos e inovações tecnológicas. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. 2018. p. 1-7.

SAFATLE, F. A. Solubilização de potássio durante lixiviação ácida e básica de siltitos verdes em reatores pressurizados. 2018.

SEIDELL, A. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds: A Compilation of Quantitative Literature. Supplement. D. Van Nostrand Company, 1928.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, v. 57, n. 4, p. 804-874, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.002>

SOUTO, E. C. S. Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado. 2008.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. 2003. *Fisiologia vegetal*, 3^a. Ed., Editora Artmed.

VALE. Formulário de referência. 2013. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/investors/information-market/annual-reports/reference-form/Paginas/default.aspx>>. Acesso em 28 out. 2019.

VARADACHARI, C. Potash fertilizer from biotite. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 36, n. 11, p. 4768-4773, 1997. <https://doi.org/10.1021/ie970220u>

APÊNDICE A – Cálculos Realizados

- ***Quantidade de hidróxido de cálcio***

A solubilidade do hidróxido de cálcio em água pode ser consultada na Tabela 6. É possível verificar que, com o aumento da temperatura, a solubilidade do Ca(OH)₂ diminui. Este comportamento é justificado por se tratar de uma reação exotérmica, na qual o Kps diminui com o aumento da temperatura, diminuindo, também, a solubilidade (Seidell, 1928).

Tabela 6 – Dados de solubilidade do Ca(OH)₂.

Temperatura (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ca(OH) ₂ (g/100 mL)	0,185	0,182	0,173	0,16	0,141	0,128	0,121	0,106	0,086	0,076	0,068

Fonte: Seidel e Linke (1941).

Tem-se que a 0°C, a solubilidade do Ca(OH)₂ é 1,85g/L A fim de se trabalhar com um volume de 20 mL de água, então determinou-se a quantidade máxima de Ca(OH)₂ solubilizado, ou seja, 0,037 g.

Dada a massa molecular do Ca(OH)₂, 74,09 g/mol, e sua densidade, 2240 Kg/m³, foi possível determinar a razão líquido/sólido (g/g) da amostragem obtida, a partir do seguinte equacionamento:

$$R_{L/S} = \frac{\text{massa}_{Ca(OH)_2} + \text{massa}_{H_2O}}{\text{massa}_{verdete}}$$

O Verdete possui baixa solubilidade (MOREIRA *et al.*, 2016), então a quantidade arbitrada foi escolhida a partir de análises previamente realizadas em laboratório, analisando-se uma faixa de interesse de extração.

- ***Recuperação do potássio***

O cálculo da recuperação de potássio (R_K) é realizado de acordo com o equacionamento abaixo.

$$R_K = \frac{M_{K,e}}{M_{K,a}}$$

Onde $M_{K,e}$ é a massa de potássio extraída e $M_{K,a}$ é a massa de potássio alimentada.

$$M_{K,a} = M_V * \frac{9,48}{100}$$

Onde M_V é a massa de Verdete e 0,098% corresponde à porcentagem de potássio na amostra de Verdete.

O equacionamento para $M_{K,e}$ é dado por:

Pela metodologia utilizada, no processo de lavagem do produto hidrotermal utiliza-se um balão volumétrico de 100 mL.

O fotômetro de chama fornece a leitura, em ppm, da quantidade de potássio presente na amostra. Para que se estabeleça a quantidade de potássio (x_1) presente em 100 mL de solução, realiza-se o cálculo seguinte:

$$x_1 = \frac{100 * C_K}{10^6}$$

Onde C_K é o valor fornecido pelo fotômetro (em ppm), 100 é a massa da solução (em g) (considerando a densidade da água como 1 g/ mL e que a solubilidade do hidróxido de cálcio não influencie na densidade final da solução) e 10^6 corresponde à potência “milhão”.

Caso haja uma diluição da amostra, é necessário considerá-la nos cálculos de recuperação. Deste modo:

$$x_2 = x_1 * \frac{V_{alíquota}}{100}$$

Onde x_2 é a quantidade de potássio na amostra diluída, 100 é o volume total da solução diluída, $V_{alíquota}$ é o volume da alíquota retirada da amostra original.

Novamente levando em consideração a relação entre a leitura fornecida pelo fotômetro e a quantidade de potássio da amostra, calcula-se:

$$x_2 = \frac{100 * C'_K}{10^6}$$

Logo, relacionando x_1 e x_2 , tem-se:

$$x_1 = \frac{100}{V_{alíquota}} * x_2 = \frac{100}{V_{alíquota}} * \left[\frac{100 * C'_K}{10^6} \right]$$

Portanto, $M_{K,e}$ é dado por:

$$M_{K,e} = \frac{100}{V_{alíquota}} * \left[\frac{100 * C'_K}{10^6} \right]$$

Chamando $\frac{100}{V_{alíquota}}$ de FD (fator de diluição), tem-se:

$$M_{K,e} = FD * \left[\frac{100 * C'_K}{10^6} \right]$$

Logo, substituindo as expressões de $M_{K,a}$ e $M_{K,e}$ na equação de recuperação, tem-se:

$$R_K(\%) = 100 * \left[\frac{\left(\frac{C'_K}{10^6} \right) * 100 * FD}{0,0948 * M_V} \right]$$

Se não há diluição, $FD = 1$ e $C'_K = C_K$.

APÊNDICE B – Dados das Reações Hidrotermais

- ***Recuperação de potássio***

Tabela 7 – Porcentagem potássio extraído na amostra à temperatura ambiente.

R_{cv}	R_K médio (%)	Desv. Pad (%?)
0,04	0,3741	0,002
0,08	0,5425	0,0043
0,31	0,3716	0,0013
5,04	12,539	0,0587
10,08	12,4594	0,0231

Forno rotativo

Tabela 8 – Dados de R_K (%) para tratamento em forno rotativo com diferentes R_{cv} e temperaturas

Tempo (h)	R_K (%)									
	R_{cv} = 0,04		R_{cv} = 0,08		R_{cv} = 0,31		R_{cv} = 5,04		R_{cv} = 10,08	
	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C
0,25	0,5002	0,7039	0,5594	0,6247	0,5398	0,8643	5,9457	5,0937	11,8691	10,9691
0,5	0,4993	0,7034	0,5576	0,6244	0,9343	1,6724	2,9509	4,3827	11,8314	10,9529
0,75	0,4974	0,7998	0,5570	0,7918	1,0363	2,2037	2,9385	4,3679	11,7296	14,7184
1	0,5962	1,5046	0,7733	3,0419	1,1349	2,9788	2,9373	5,2980	14,0443	14,7371
3	1,6240	1,8233	3,9617	3,6355	5,0351	10,0115	13,1192	30,6722	16,2668	29,1344
5	1,8429	1,6508	3,8612	2,8086	12,7109	15,9346	20,9528	39,6997	20,4557	43,4996
10	1,8359	1,4380	3,7563	2,8127	14,7127	14,2894	33,1637	47,1538	33,6536	56,1594
24	1,8332	1,4005	3,8448	2,2652	16,4272	8,6339	41,8145	50,7768	45,8957	64,7458

Forno estático

Tabela 9 – Dados de R_K (%) para tratamento em forno estático com R_{cv} = 0,04

Tempo (h)	T = 140 °C		T = 180 °C	
	Rk médio (%)	Desv. Pad	Rk médio (%)	Desv. Pad
0,25	0,4462	0,0001	0,6083	0,0005
0,5	0,5162	0,1217	0,6080	0,0006
0,75	0,9066	0,1652	0,9466	0,0693
1	0,7638	0,0003	1,5047	0,1494

3	1,5530	0,0023	1,7703	0,0743
5	1,5559	0,1369	1,5245	0,1224
10	1,6724	0,0781	1,1861	0,0698
24	1,1445	0,0005	1,5877	0,0587

Tabela 10 – Dados de R_K (%) para tratamento em forno estático $R_{CV} = 0,08$

Tempo (h)	T = 140 °C		T = 180 °C	
	Rk médio (%)	Desv. Pad	Rk médio (%)	Desv. Pad
0,25	1,2928	0,0017	0,7181	0,0068
0,5	1,2801	0,0021	0,7160	0,0053
0,75	1,2979	0,0023	0,7235	0,0009
1	2,9967	1,1347	2,5814	0,0008
3	5,4990	0,0074	9,0200	0,0361
5	12,8483	1,0552	9,1080	0,0450
10	14,4176	1,1439	11,0047	0,0509
24	13,1219	1,2974	10,2438	0,0107

Tabela 11 – Dados de R_K (%) para tratamento em forno estático $R_{CV} = 0,31$

Tempo (h)	T = 140 °C		T = 180 °C	
	Rk médio (%)	Desv. Pad	Rk médio (%)	Desv. Pad
0,25	1,2928	0,0017	0,7181	0,0068
0,5	1,2801	0,0021	0,7160	0,0053
0,75	1,2979	0,0023	0,7235	0,0009
1	2,9967	1,1347	2,5814	0,0008
3	5,4990	0,0074	9,0200	0,0361
5	12,8483	1,0552	9,1080	0,0450
10	14,4176	1,1439	11,0047	0,0509
24	13,1219	1,2974	10,2438	0,0107

Tabela 12 – Dados de R_K (%) para tratamento em forno estático $R_{CV} = 5,04$

Tempo (h)	T = 140 °C		T = 180 °C	
	Rk médio (%)	Desv. Pad	Rk médio (%)	Desv. Pad
0,25	6,9690	0,0219	1,5234	0,0016

0,5	6,9181	0,0730	3,8107	0,0198
0,75	7,1482	0,0204	10,6968	0,0843
1	10,5380	0,0300	15,2781	0,0894
3	17,4546	0,1302	35,2637	2,0887
5	27,6965	0,0662	47,5740	1,0041
10	38,7039	1,2826	53,1184	1,1591
24	46,5141	2,9846	60,0058	0,3921

Tabela 13 – Dados de R_K (%) para tratamento em forno estático $R_{CV} = 10,08$

Tempo (h)	T = 140 °C		T = 180 °C	
	Rk médio (%)	Desv. Pad	Rk médio (%)	Desv. Pad
0,25	10,0784	0,0709	13,1980	0,0738
0,5	10,0558	0,0090	13,1810	0,0225
0,75	13,0669	1,3498	20,7842	0,1474
1	15,5476	1,8227	20,8236	0,0807
3	21,0926	0,0189	34,9605	3,1415
5	33,6017	3,0906	34,3927	2,3469
10	45,5650	1,5691	37,1399	0,3166
24	54,3691	0,4765	38,5459	1,6080

• **pH**

Forno rotativo

Tabela 14 – Dados de pH para tratamento em forno rotativo com diferentes R_{CV} e temperaturas

Tempo (h)	pH									
	$R_{CV} = 0,04$		$R_{CV} = 0,08$		$R_{CV} = 0,31$		$R_{CV} = 5,04$		$R_{CV} = 10,08$	
	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C						
0	12,53	12,53	12,53	12,53	12,86	12,86	12,89	12,89	13,02	13,02
0,25	11,66	11,77	12,26	12,08	12,63	12,78	12,68	12,96	12,67	12,87
0,5	11,72	11,74	12,20	12,08	12,56	12,65	12,65	12,95	12,67	12,86
0,75	11,66	11,5	12,21	12,02	12,55	12,65	12,64	12,94	12,65	12,84

1	10,97	11,23	12,13	11,55	12,61	12,63	12,64	12,90	12,67	12,83
3	10,92	10,47	11,5	10,92	12,39	12,36	12,60	12,82	12,65	12,81
5	10,90	10,22	11,24	10,36	12,33	11,61	12,59	12,79	12,65	12,82
10	10,62	10,03	11,12	10,19	11,91	11,47	12,60	12,77	12,67	12,81
24	10,53	9,89	10,95	9,80	11,67	11,31	12,69	12,76	12,68	12,83

Forno estático

Tabela 15 – Dados de pH para tratamento em forno estático com $R_{CV} = 0,04$

Tempo (h)	140 °C		180 °C	
	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad
0	12,5267	0,0252	12,5267	0,0252
0,25	11,6400	0,1277	11,7350	0,1202
0,50	11,7967	0,0289	11,7967	0,0058
0,75	11,7067	0,0473	11,5950	0,0636
1	11,6550	0,0354	11,3200	0,0283
3	10,9200	0,1980	10,2300	0,0283
5	10,5550	0,1202	9,7433	0,1358
10	10,3450	0,0495	9,5400	0,1838
24	10,0450	0,0495	9,0967	0,0751

Tabela 16 – Dados de pH para tratamento em forno estático com $R_{CV} = 0,08$

Tempo (h)	140 °C		180 °C	
	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad
0	12,5267	0,2754	12,5267	0,2754
0,25	11,9600	0,0707	12,0900	0,0557
0,50	11,9200	0,0141	11,8500	0,0265
0,75	12,0350	0,0212	11,8533	0,0839
1	11,8350	0,0495	11,4267	0,1365
3	11,0267	0,0351	9,4300	0,2042
5	10,9067	0,0586	7,8733	0,0379
10	10,4667	0,0289	8,2400	0,1952
24	10,2600	0,0566	7,8200	0,2007

Tabela 17 – Dados de pH para tratamento em forno estático com $R_{CV} = 0,31$

Tempo (h)	140 °C		180 °C	
	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad
0	12,8300	0,0058	12,8300	0,0058
0,25	12,6850	0,0071	12,5250	0,0071
0,50	12,6750	0,0071	12,5100	0,0141
0,75	12,6900	0,0141	12,4950	0,0071
1	12,5300	0,0707	12,2900	0,0141
3	12,2850	0,0212	11,9800	0,0141
5	12,1150	0,0212	11,6000	0,0141
10	11,8650	0,0212	11,4600	0,0141
24	11,5100	0,0849	11,2900	0,0141

Tabela 18 – Dados de pH para tratamento em forno estático com $R_{CV} = 5,04$

Tempo (h)	140 °C		180 °C	
	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad
0	12,8600	0,0265	12,8600	0,0265
0,25	12,7500	0,0283	12,7050	0,0071
0,50	12,7250	0,0071	12,6850	0,0071
0,75	12,7450	0,0071	12,6750	0,0071
1	12,7200	0,0141	12,6750	0,0071
3	12,6850	0,0212	12,6850	0,0071
5	12,6850	0,0212	12,7050	0,0071
10	12,7000	0,0000	12,7150	0,0071
24	12,6950	0,0071	12,7200	0,0141

Tabela 19 – Dados de pH para tratamento em forno estático com $R_{CV} = 10,08$

Tempo (h)	140 °C		180 °C	
	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad
0	13,0167	0,0351	4,3506	7,5051
0,25	12,7200	0,0141	4,3280	7,2686
0,50	12,7050	0,0071	4,4040	7,1931
0,75	12,7300	0,0141	4,4980	7,1386
1	12,7050	0,0071	6,8525	8,2767
3	12,7100	0,0141	7,8550	6,8660

5	12,7250	0,0212	5,9154	6,4012
10	12,6850	0,0071	11,3425	1,8986
24	12,6750	0,0071	18,3375	8,0080

APÊNDICE C – Estudo Cinético

- **Constante cinética e ordem da reação**

Tabela 20 – Valores de pH dos produtos hidrotermais processados em forno estático a 100 °C.

Tempo (h)	$R_{cv} = 0,01$		$R_{cv} = 0,02$		$R_{cv} = 0,04$	
	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad	pH médio	Desv. Pad
0	11,8067	0,0306	12,4400	0,0985	12,5267	0,0252
0,25	11,1433	0,0451	11,6067	0,0208	11,8700	0,0200
0,50	11,0300	0,0520	11,6133	0,0115	11,8600	0,0100
0,75	11,0433	0,0379	11,5867	0,0611	11,8900	0,0100
1	10,9233	0,0551	11,5033	0,0252	11,8850	0,0212
3	10,8700	0,0557	11,2000	0,0520	11,6350	0,0636
5	10,8033	0,0493	11,0767	0,0833	11,3300	0,0707

Tabela 21 – Valores de $[OH^-]$ (mol/L) determinados a partir dos valores médios de pH

Tempo (h)	[OH⁻] (mol/L)		
	$R_{cv} = 0,01$	$R_{cv} = 0,02$	$R_{cv} = 0,04$
0	6,4072E-03	2,7542E-02	3,3625E-02
0,25	1,3910E-03	4,0427E-03	7,4131E-03
0,50	1,0715E-03	4,1052E-03	7,2444E-03
0,75	1,1049E-03	3,8607E-03	7,7625E-03
1	8,3817E-04	3,1866E-03	7,6736E-03
3	7,4131E-04	1,5849E-03	4,3152E-03
5	6,3582E-04	1,1931E-03	2,1380E-03

Tabela 22 – Linearização de dados de concentração para tempo variando de 0 a 0,25 h

	$R_{cv} = 0,01$	$R_{cv} = 0,02$	$R_{cv} = 0,04$
$C_{OH^-_0}$ (mol/L)	0,00641	0,02754	0,03363
$-\frac{d(C_{OH^-_0})}{dt}$ (mol/g _{verd} h)	0,00085	0,00383	0,00454
	-5,05034	-3,59203	-3,39248

$$\ln(C_{OH^-_0})$$

$\ln\left(\frac{d(C_{OH^-_0})}{dt}\right)$	-7,06557	-5,56485	-5,39461
--------------------------------------------	----------	----------	----------

- **Etapa limitante**

Tabela 23 – Resultados da determinação da etapa limitante para processamento em forno estático

	$R_{cv} = 0,04$		$R_{cv} = 0,08$		$R_{cv} = 0,31$	
	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C
Difusão através da camada de cinza	$y = 76854x + 2,0791$ $R^2 = 0,1111$	$y = 96196x + 0,2024$ $R^2 = 0,1733$	$y = 24542x + 1,2441$ $R^2 = 0,2839$	$y = 7882,5x + 4,6743$ $R^2 = 0,011$	$y = 1877,4x + 0,6664$ $R^2 = 0,5549$	$y = 3221x - 0,0349$ $R^2 = 0,5294$
Reação química	$y = 1949,5x - 1,4189$ $R^2 = 0,1526$	$y = 2364,3x - 4,0728$ $R^2 = 0,1951$	$y = 1081,9x - 1,4539$ $R^2 = 0,3428$	$y = 2364,3x - 4,0728$ $R^2 = 0,1951$	$y = 295,95x - 1,2039$ $R^2 = 0,5636$	$y = 347,95x - 1,0372$ $R^2 = 0,4858$
Difusão através do filme gasoso	$y = 655,15x - 1,4465$ $R^2 = 0,1529$	$y = 794,49x - 4,1067$ $R^2 = 0,1953$	$y = 365,86x - 1,491$ $R^2 = 0,3435$	$y = 210,03x + 2,1333$ $R^2 = 0,0516$	$y = 47,529x - 4,0588$ $R^2 = 0,8337$	$y = 120,26x - 1,0694$ $R^2 = 0,4837$

Tabela 24 – Resultados da determinação da etapa limitante para processamento em forno rotativo

	$R_{cv} = 0,04$		$R_{cv} = 0,08$		$R_{cv} = 0,31$	
	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C	140 °C	180 °C
Difusão através da camada de cinza	$y = 107321x - 0,6856$ $R^2 = 0,4885$	$y = 60452x + 2,0195$ $R^2 = 0,0731$	$y = 19519x + 0,5139$ $R^2 = 0,398$	$y = 7633,3x + 4,1182$ $R^2 = 0,0232$	$y = 1808x + 0,1042$ $R^2 = 0,8082$	$y = 710,82x + 3,5127$ $R^2 = 0,0966$
Reação química	$y = 2445,4x - 3,8887$ $R^2 = 0,468$	$y = 1807,8x - 2,0237$ $R^2 = 0,1122$	$y = 885,16x - 1,1054$ $R^2 = 0,4078$	$y = 1807,8x - 2,0237$ $R^2 = 0,1122$	$y = 283,39x - 0,9305$ $R^2 = 0,7151$	$y = 168,15x + 1,4335$ $R^2 = 0,1897$
Difusão através do filme gasoso	$y = 821,37x - 3,913$ $R^2 = 0,4679$	$y = 608,4x - 2,061$ $R^2 = 0,1125$	$y = 299,6x - 1,1302$ $R^2 = 0,408$	$y = 185,45x + 1,7134$ $R^2 = 0,0766$	$y = 49,784x - 2,1429$ $R^2 = 0,8563$	$y = 60,323x + 1,2955$ $R^2 = 0,1958$

APÊNDICE D – Mapeamento EDS

Foi realizado o mapeamento químico via EDS no produto hidrotermal solúvel resultante do procedimento com $R_{CV}=10,08$ e 24 h de reação em forno estático, sendo possível observar a distribuição química dos elementos C, O, Si, K e Ca no material. Visualmente, percebe-se que os elementos com um maior destaque no mapeamento são o cálcio e o potássio.

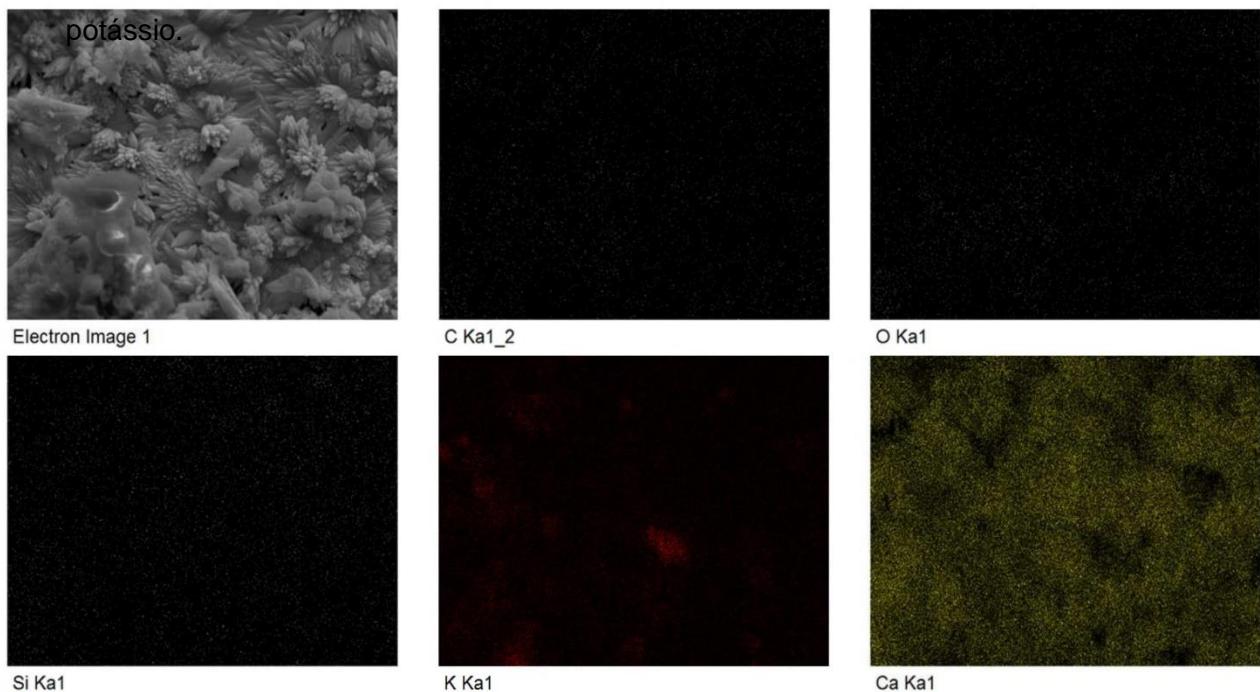


Figura 37 – Mapeamento químico por EDS no produto hidrotermal solúvel resultante do procedimento com $R_{CV} = 10,08$ e 24 h de reação em forno estático.

Demais amostras processadas por um tempo de 24 h em fornos rotativo e estático foram selecionadas e submetidas à análise de EDS a fim de se determinar a quantidade média de potássio presente. Na os resultados, em %, podem ser consultados.

Tabela 25 – Porcentagem de potássio presentes em amostras de produtos hidrotermais.

R_{CV}	Forno estático		Forno rotativo
	Solúvel	Retido	
0,31	-		5,37
5,04	7,76	-	
10,08	4,04	-	

Logo, percebe-se que a maior porcentagem de potássio está na amostra solúvel processada em forno estático com $R_{CV}=5,04$.