



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



ESTUDO DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE SILTITOS VERDES

G. R. S. SOUZA, R. S. SCHIMICOSKI, K. D. OLIVEIRA e C. N. ÁVILA NETO

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: gabrielrss@ufu.br

RESUMO – A viabilidade da utilização de rochas silicatadas como fonte de potássio têm sido uma peça chave para o agronegócio no Brasil. Um minério silicatado rico em íons K^+ , denominado “Verdete”, foi tratado hidrotermicamente na presença de ácido sulfúrico, variando a metodologia e tempo de reação. O objetivo foi estudar a cinética da lixiviação visando a extração dos íons K^+ presentes no verdete através da reação com ácido sulfúrico. O produto das reações foi analisado por fotometria de chama, microscopia eletrônica de varredura e difratograma de raio X, obtendo-se a fração de potássio extraída do minério. Os resultados demonstraram que, a maior razão líquido-sólido proporcionou uma maior extração do potássio, em um maior tempo. E que na reação de menor RLS e diferente método de extração, após 5 min de reação, atingiu-se um máximo de extração de potássio (10%), e que a fração solúvel é composta de sulfatos variados, como por exemplo, $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apesar de ser um dos países que mais demandam potássio no mundo, a produção doméstica de potassa, na forma exclusiva de KCl, produzida unicamente no complexo de Taquari-Vassouras (Se), representa somente cerca de 10% do consumo interno aparente.

Dentre as rochas silicatadas o “Verdete”, encontrado nos municípios de Matutina, Cedro e Cedro do Abaeté, no estado de Minas Gerais possui o teor de K_2O variando de 9 a 11%, e é constituído majoritariamente por uma mistura de glauconita, muscovita e feldspato potássico. De acordo com a U.S Geological Survey (2018), todavia, a utilização de fontes de baixo teor de potássio como fertilizante só seria viável economicamente se os locais de cultivo estiverem localizados relativamente próximos da mina. É por isto que o tratamento prévio e o enriquecimento do “Verdete” com produtos solúveis é uma peça chave para o agronegócio no Brasil.

A maneira mais simples de aumentar a solubilidade de rochas potássicas é a inserção de uma fonte externa de energia, num processo capaz de romper ou alterar a estrutura cristalina dos minerais portadores de nutrientes e aumentar sua solubilidade (LEITE, 1985).

Tratamentos químicos como a acidificação ou a alcalinização são caracterizados por quebrarem as ligações que dão estrutura ao mineral, objetivando solubilizar algum elemento da rocha. Considerando os tratamentos existentes e os estudos já realizados até então, conclui-se que geralmente, a eficácia agrônômica das rochas possui relação direta com vários sendo

eles: a sua origem e composição; das características do solo; do tratamento químico ou físico empregado e das culturas utilizadas; do tempo de exposição; e ainda, características do tratamento usado.

Este trabalho tem como objetivo realizar um tratamento químico do Verdete com ácido sulfúrico, caracterizar os produtos da reação e estudar os efeitos das variáveis do processo objetivando otimizar a reação, e, finalmente, entender o mecanismo específico de lixiviação de potássio.

2. METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho aconteceu no Laboratório de Cinética de Reações Sólido-Fluido da Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Realizou-se uma série de reações, utilizando um conjunto de cinco reatores do tipo autoclave, revestidos com teflon internamente e com corpo de aço-inox, que pode ser visto na Figura 1. A alimentação foi constituída por “Verdete” com diâmetro menor que 149 micrômetros, ácido sulfúrico e água. As reações foram realizadas a 453 K, com concentração de H_2SO_4 de 1 mol L^{-1} e diferentes razões líquido-sólido (L/S), como mostra a Tabela 1.

Figura 1 - (A) Reator tipo autoclave e (B) parte interna do reator.

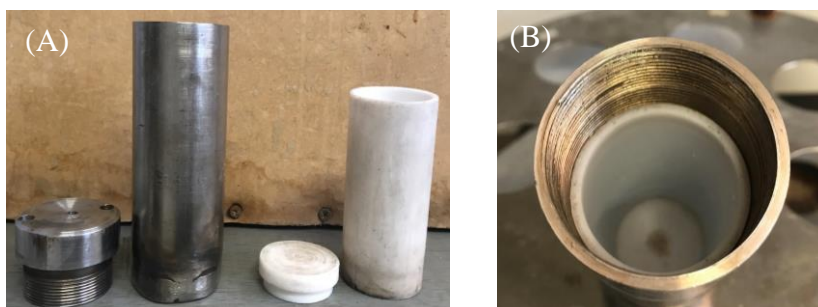


Tabela 1 - Massa e volume de reagentes alimentados ao reator.

Método	Verdete (g)	H_2SO_4 1 mol L^{-1} (mL)	Razão L/S (mL g^{-1})
(1)	11,15	23,6	2,11
(2)	2,36	23,6	10

Nas análises de fotometria de chama, o manejo dos produtos hidrotermais foi realizado de duas formas distintas. No Método 1, os produtos foram mantidos em estufa por um dia e, após secagem, foram extraídos (1 g de produto seco) com 100 mL de uma solução de ácido cítrico 2% (20 g L^{-1}). No Método 2, os produtos hidrotermais passaram por um processo de maceração para, posteriormente, serem extraídos com 100 mL de água. Para determinar o teor de potássio solúvel, foi utilizada a técnica de fotometria de chama com um equipamento Analyzer 910MS.

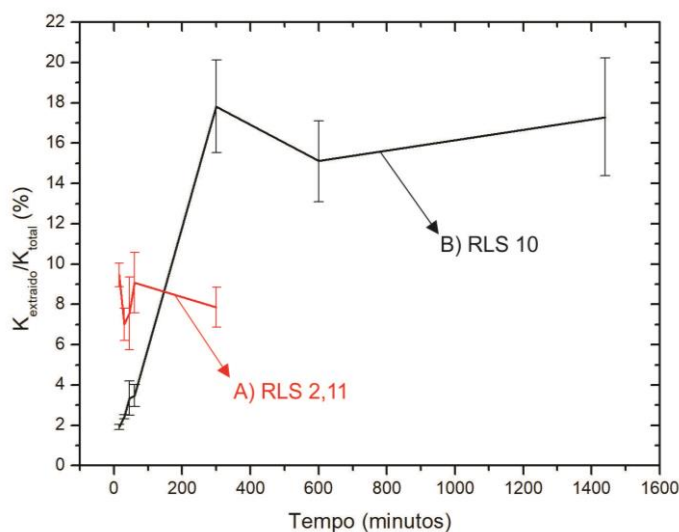
Para as análises de difração de raios X (DRX), utilizou-se um equipamento Shimadzu XRD-6000, empregando Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. O ângulo 2θ usado para escanear foi de 5° até 55° com a taxa de 2° min^{-1} . Já as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram obtidas com o equipamento EVO® MA 10 a 20 kV. As amostras foram dispersas em porta-amostras de alumínio e cobertas por uma fina camada de ouro (metalização). E as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram obtidas em um equipamento Oxford instrument model 51-ADD0048.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se as reações em diferentes tempos, e os resultados da caracterização dos produtos das reações são apresentados a seguir. Para iniciar a discussão, tem-se o resultado a partir do fotômetro, que fornece o teor de potássio solúvel de cada uma das amostras.

Partindo desses dados fez-se um gráfico da média do ($K_{\text{extraído}}/K_{\text{total}}$) *versus* o tempo com o seu desvio padrão. Tem-se a seguir a Figura 2 que traz os dados citados anteriormente.

Figura 2 – Gráfico da média dos resultados e seu desvio padrão (A) razão L/S = 2,11 e (B) razão L/S = 10,0.

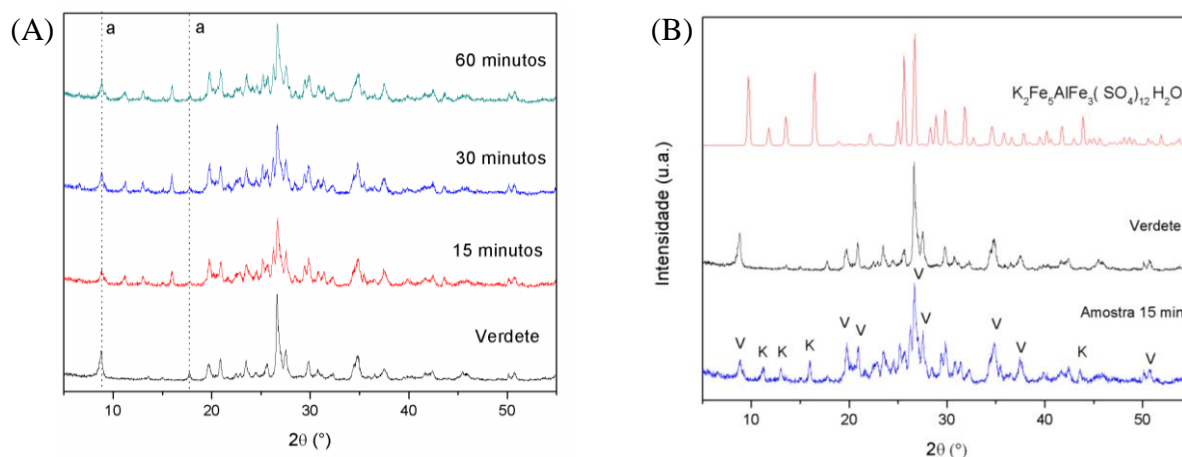


Observando os resultados da Figura 2 (razão L/S = 2,11) nota-se que foi extraído quase 10% do potássio total presente no verdete e que esse pico de extração ocorreu com um baixo tempo de reação. Nota-se também que existe um pico entre 5 e 15 minutos, seguido por uma queda na solubilização entre os tempos de 30 e 45 minutos e aparece novamente um novo pico em uma hora de reação. Para R/L = 10, foi extraído mais de 18% do potássio total presente, e diferentemente da RLS anterior, ouve um crescimento da extração com o passar do tempo, com o pico em 300 minutos.

Para caracterizar os produtos obtidos no primeiro método (extração com ácido cítrico 2%) nos diferentes tempos de reação, foram realizadas análises de DRX e para efeito de comparação da evolução da reação com o passar do tempo na figura 3 plotou-se as linhas de

difração do verdete *in natura*, dos produtos dos tempos 15 e 60 minutos que obtiveram os picos de solubilização e do produto da reação de 30 minutos que obteve o mínimo de solubilização do potássio.

Figura 3 – (A) Gráfico comparativo do DRX com o passar do tempo de reação. (B) DRX da amostra da reação com duração de 15 minutos.



Ao comparar as linhas de difração de cada produto, nota-se que mesmo a porcentagem de solubilização não sendo a mesma, essas linhas são bastante semelhantes indicando que os minerais relacionados aos planos cristalográficos foram consumidos ou formados desde os primeiros 15 minutos de reação. Os picos identificados por *a*, na Figura 3-A, são correspondentes a muscovita que provavelmente foi consumida, onde em 15 minutos (amostra com maior solubilidade) esses picos mostraram uma menor intensidade.

Objetivando identificar os componentes dos produtos formados, fez-se a análise de compatibilidade das linhas de difração da amostra obtida com 15 minutos de reação com a base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Escolheu-se a amostra obtida da reação com duração de 15 minutos, já que foi o produto que mostrou melhores resultados em relação a solubilização do potássio e também devido as semelhanças dos difratogramas de raios X das amostras, ele pode representar o produto formado nos 3 tempos analisados. Os componentes identificados nessa amostra estão apresentados na Figura 3-B.

A partir das linhas dos difratogramas da Figura 3 (B), sugere-se a formação de um sulfato, o $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$ (ICSD 9254). Aparecendo na Figura 3-B, nos picos de difração indicados pela letra *k*. Outras linhas de difração identificadas no produto obtido possivelmente são provenientes do verdete *in natura* não reagido, na Figura 3 (B) os picos estão identificados pela letra *v*.

A composição elementar do produto obtido após 15 minutos de reação foi estimada aplicando-se análise EDS em quatro pontos escolhidos do MEV desse material. Os pontos escolhidos e os resultados obtidos estão na Figura 4 e na Tabela 3.

Figura 4 - (A e B) MEV e EDS do produto da reação de 15 minutos entre o verdete e o ácido sulfúrico (1 mol/L).

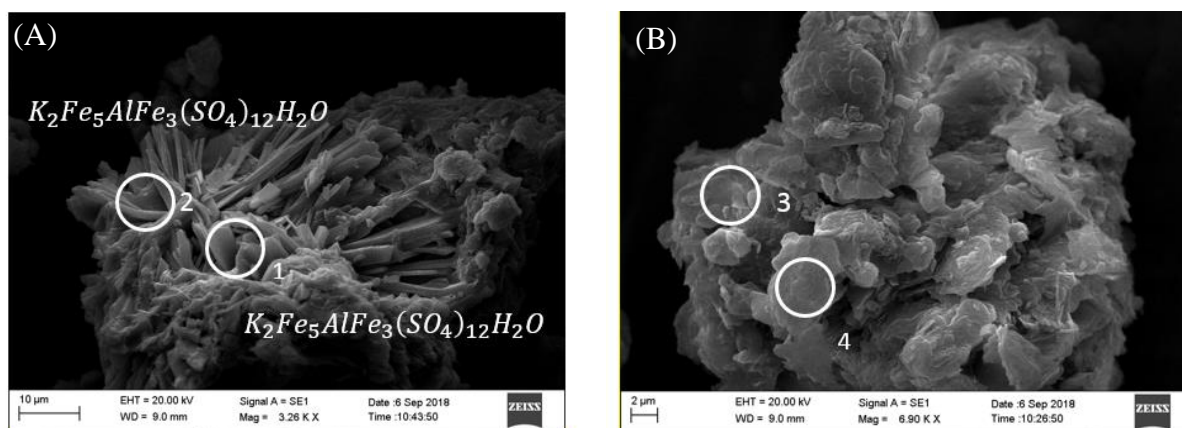


Tabela 3- Resultado do EDS da amostra da reação com duração de 15 minutos.

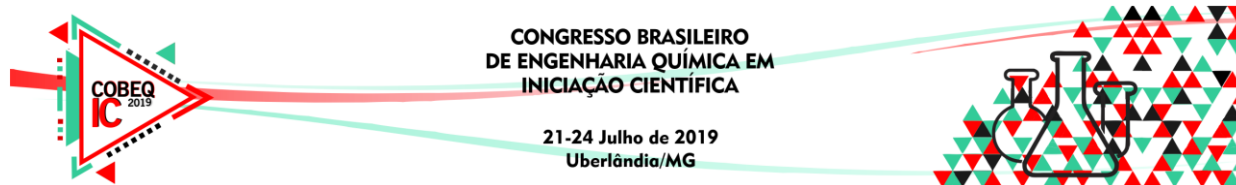
Análise EDS (% em peso)									
Ponto	Elemento								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Au*
1	3.45	46.88	0.40	0.93	0.87	17.96	8.77	10.35	8.20
2	11.62	33.07	0.55	1.11	1.83	16.39	8.28	10.87	14.25
3		47.49	0.65	8.45	19.27	3.76	5.45	0.21	0.74
4	2.12	51.32	0.45	3.99	26.15		2.07	0.60	13.18

Os teores obtidos pela análise EDS, apresentados na Tabela 3, ratificam os resultados adquiridos por meio do DRX (Figura 3 (B)), uma vez que nos pontos 1 e 2 os elementos encontrados são os necessários para formação do sulfato $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$, e os pontos 3 e 4 tem-se possivelmente a presença do verdete *in natura* que não reagiu.

4. CONCLUSÃO

Culmina-se que o ácido sulfúrico é eficaz no aumento da solubilidade do potássio no silito verde, chegando a extrair em 5 minutos de reação com RLS 2,11 quase 10% de solubilização do K total do minério. Quando aumenta-se a RLS para 10 e faz-se a extração por água, tem-se resultados mais expressivos, a extração do potássio chega a 18% do potássio total, porém foi necessário um maior tempo de reação.

Conclui-se também, que na maior RLS analisada existe um pico em 5 horas de reação e que na menor RLS, existem picos de solubilização em 5, 15 e 60 minutos de reação e após as análises de DRX, MEV e EDS nos produtos, conclui-se que possivelmente há a formação do sulfato $K_2Fe_5AlFe_3(SO_4)_{12}H_2O$, e que ainda existe verdete *in natura* não reagido em todos os produtos dos diferentes tempos de reação, já que os resultados das análises convergem.



6. REFERÊNCIAS

- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. *Fertilidade do solo e produtividade agrícola*. In: NOVAIS, R. F.; et al. (Ed.). *Fertilidade do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2007.
- McKinsey & Company. *Resource Revolution: Meeting the world's energy, materials, food, and water needs*. Nov, 2011
- MOREIRA, S. D; UHLEIN, A; FERNANDES, S. L. M; MIZUSAKI, M. A; GALÉRY, R; DELBEM, D. I. Estratigrafia, petrografia e mineralização de potássio em siltitos verdes do grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. *Geociências*, São Paulo v. 35 n. 2, p.157-171, 2016.
- NASCIMENTO, L. R; MIRANDA, A. L. *Exploração de potássio no Brasil*. Brasília: Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2015.
- NASCIMENTO, M. LOUREIRO, F.E.L. *Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na a agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66p. (Série Estudos e Documentos, 61), 2004.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.B.; SAMPAIO, J.A.; GAMIDO, F.M.S. Verdete de cedro de Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Revista Matéria*, 17:1062-1073, 2012a.
- U.S.G. Survey, *Mineral commodity summaries 2018*: U.S. Geological Survey, 2018, p. 200.
- WEED, S. B.; DAVEY, C. B.; COOK, M. G. Weathering of mica by fungi. *Soil Science Society American Procedures*, v. 33, p. 702-706, 1969.