

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Dissertação de Mestrado

LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO CONTIDO EM SILTITO
GLAUCONÍTICO POR PROCESSO TÉRMICO

Autor: Rodolfo Rezende Silva

Orientadora: Prof^ª. Sônia Denise Ferreira Rocha

Julho/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Rodolfo Rezende Silva

LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO CONTIDO EM SILTITO
GLAUCONÍTICO POR PROCESSO TÉRMICO.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Processos de Separação
Orientadora: Prof^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2017

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

Antoine Lavoisier

Dedico esse trabalho à minha esposa Josiane (*in memoriam*), exemplo de alegria e coragem.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me iluminou nos meus estudos, dando-me disciplina, persistência e determinação na busca pelo conhecimento científico, o que me permitiu avançar na vida profissional e acadêmica.

À minha filha Alice, que hoje é a inspiração para tudo em minha vida.

À minha esposa Josiane (*in memorian*), pelo companheirismo, compreensão e por ter sido sempre um porto seguro em todos os momentos que passamos juntos nesta vida.

Aos meus pais Maria Aparecida e Jayme (*in memorian*), pelo amor e carinho incondicional, e por terem me incentivado a buscar sempre o melhor nos meus estudos.

Às minhas irmãs Rose Meire e Sandra, meus sobrinhos e sobrinhas, meus cunhados, Lucila e Margarida, pelo apoio que sempre me proporcionaram.

À Diretoria da Verde Fertilizantes, pelo incentivo e disponibilização de dados referentes a pesquisas realizadas com o siltito glauconítico, o que contribuiu muito para a concretização deste trabalho.

À professora e orientadora Sônia Denise Ferreira Rocha, pelo acolhimento, compreensão e motivação em um momento tão delicado de minha vida pessoal.

Aos colegas da Verde Fertilizantes, em especial Cristiano Veloso, Débora Moreira, Pedro Ladeira e Patrícia Radino, pelas inúmeras discussões técnicas realizadas ao longo deste trabalho.

A Izabel de Sousa Batista Carvalho, pelo apoio e cuidados com as análises de raios-X e infravermelho.

Ao Wiliam do Centro de Microscopia da UFMG, pelo apoio com as análises de MEV/EDS.

Ao André Alvarenga Santos, pela importante ajuda na finalização do trabalho.

À FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO	1
2 OBJETIVOS	7
2.1 Objetivo geral.....	7
2.2 Objetivos específicos.....	7
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	8
3.1 Estudos de processo já realizados com silicatos potássicos visando a solubilização do potássio	8
3.2 Localização e aspectos geológicos da rocha potássica “Verdete”	18
3.3 Caracterização tecnológica do verdete	25
3.4 Determinação do potássio disponível para rochas potássicas silicatadas de baixa solubilidade em água	38
3.5 O tratamento térmico através da calcinação	39
3.6 Métodos e técnicas de caracterização.....	41
3.6.1 Termogravimetria (TGA/DSC).....	41
3.6.2 Difratomia de raios-X (DRX).....	42
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de Raios-X Dispersivo em Energia (EDS)	43
3.6.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	44
3.6.5 Espectrometria de Infravermelho	44
4 METODOLOGIA.....	46
4.1 Caracterização.....	46
4.2 Ensaio térmico	49
4.3 Avaliação do conteúdo de potássio disponível	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1 Caracterização química e mineralógica da mistura.....	53
5.2 Ensaio térmico e determinação da extração de potássio solúvel	62
5.3 Caracterização química e mineralógica dos produtos da reação	65
6 CONCLUSÕES.....	75
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3. 1: Diagrama da Energia livre de Gibbs versus Temperatura para os cloretos (DARKEN e GURRY, 1987 *apud* MAZUMDER et al, 1993).....12
- Figura 3. 2: Mapa de localização da Serra da Saudade em Minas Gerais, com as principais vias de acesso (LIMA et al., 2007).....19
- Figura 3. 3: Mapa geológico da região da Serra da Saudade em Minas Gerais (RIGBY et al., 2012).20
- Figura 3. 4: Coluna estratigráfica do Grupo Bambuí na região da Serra da Saudade e adjacências (LIMA, 2005).22
- Figura 3. 5: Afloramento mostrando a estratigrafia da região de São Gotardo – MG, detalhando o contato entre o grupo Areado e o verdete do grupo Bambuí (Adaptado de MOREIRA, 2015).....23
- Figura 3. 6: Granodecrescência ascendente. (A) Ritmito areno-pelítico verde (verdete) e (B) Fotomicrografia em luz analisada com aumento 80 X. (LIMA et al., 2007)24
- Figura 3. 7: Afloramento do verdete na região da Serra da Saudade.....25
- Figura 3. 8: Fotomicrografia de MEV: Fragmento de rocha: Quartzo, feldspato e mica imersas em uma matriz composta por agregados micáceos. Óxido de titânio e zircão também estão presentes (LCT-EPUSP, 2011).28
- Figura 3. 9: Distribuição das formas de associação dos minerais de potássio por fração granulométrica (Adaptado de LCT-EPUSP, 2011).30
- Figura 3. 10: Partículas extraídas das imagens de elétrons retroespalhados para classificação e processamento no MEV-MLA. Fração -44+37 μ m. Em azul, quartzo; laranja, mica + K-feldspato (LCT-EPUSP, 2011).....30
- Figura 3. 11: Fotomicrografias de verdetes da região de São Gotardo (MG) mostrando a laminação (A, B) e a mineralogia: glauconita (Gl), K-feldspato (Kf), quartzo (Qz), mica branca (Mu), biotita (Bt), goethita (Go), óxido de titânio (Ti) e zircão (Zr) (Adaptado de MOREIRA, 2015).....33
- Figura 3. 12: Difratoograma de raios-X da amostra (rocha total) - glauconita (Gla), microclina (Mic) e quartzo (Qua) (Adaptado de MOREIRA, 2015)34
- Figura 3. 13: Imagem de elétron retroespalhados obtidas no MEV mostrando a mineralogia da rocha: glauconita (Gl), quartzo (Qz), K-feldspato (Kf), biotita (Bt), muscovita (Mu), zircão (Zr), fosfato de terras-raras (Fo), goethita (Go) e óxido de titânio (Ti) (Adaptado de MOREIRA, 2015). .35
- Figura 3. 14: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das micas (adaptado de GRUNER, 1935) e da estrutura cristalina lamelar da glauconita (adaptado de CHESHIRE e BISH, 2012).37
- Figura 3. 15: Estrutura cristalina típica dos feldspatos potássicos (Adaptado de LIRA e NEVES, 2013).....38

Figura 4. 1: Equipamento utilizado para as análises de Difração de Raios-X.....	48
Figura 4. 2: Equipamento utilizado para as análises de MEV/EDS.....	48
Figura 4. 3: Fotômetro de chama – Laboratório da Verde Fertilizantes LTDA.	51
Figura 4. 4: Etapas do procedimento de determinação do potássio disponível nas amostras de material calcinado. A) Material calcinado após saída da mufla. B) Material calcinado moído abaixo de 150 μ m e homogeneizado. C) Extração em chapa aquecedora com proporção de 1:500 (minério calcinado : Solução extratante) com a solução de ácido cítrico 2% m/m. D) Resfriamento da solução após a extração. E) Filtração da solução.	Erro!
	Indicador não definido.
Figura 5. 1: Difratoograma da mistura entre silito glauconítico e calcário	54
Figura 5. 2: Imagens de elétrons retroespalhados para a amostra de mistura de silito glauconítico e calcário com as respectivas análises químicas qualitativas das partículas destacadas.....	55
Figura 5. 3:Espectrograma de infravermelho do silito glauconítico (A), do calcário (B) e da mistura entre os componentes (C).....	58
Figura 5. 4: Espectrogramas das análises de TGA/DSC da amostra de mistura moída de silito glauconítico e calcário contendo 7,16% K ₂ O.....	59
Figura 5. 5: Mistura de silito glauconítico e calcário moídos em cadinhos de porcelana à Tr = 0 (A), submetidas em seguida ao tratamento térmico em forno mufla, e após o tratamento térmico à Tr = 0,96 (B).	62
Figura 5. 6: Mistura calcinada a uma temperatura de Tr=0,61 (K ₂ O solúvel=1,05%), Tr=0,84 (K ₂ O solúvel=1,75%); Tr=0,90 (K ₂ O solúvel=2,1%), Tr=0,92 (K ₂ O solúvel=2,7%), Tr=0,94 (K ₂ O solúvel=6,0%), Tr=0,96 (K ₂ O solúvel=6,8%)	63
Figura 5. 7: Médias das extração do potássio e do potássio solúvel na amostra de mistura moída de silito glauconítico e calcário em função do tratamento térmico, por um tempo de 30 minutos.	64
Figura 5. 8: Difratoograma das amostras dos produtos da reação em diversas temperaturas relativizadas.....	66
Figura 5. 9: Composição química dos feldspatoides comparada à dos feldspatos (Adaptado de KLEIN, 2002) com destaque para o sentido de desenvolvimento da reação na mistura silito glauconítico e calcário.....	70
Figura 5. 10: Espectrograma Infravermelho das amostras dos produtos da reação	71
Figura 5. 11: Imagem de elétrons secundários de partícula de material calcinado a Tr = 0,96 no MEV, com aumento de 4500 x, com respectivas microanálises das regiões A (clara) e B (escura) da partícula	74
Figura 5. 12: Imagens de elétrons secundários comparativas entre o silito glauconítico (A) aumento de 4200X e o material calcinado (B) a Tr = 0,96 aumento de 1000X.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1: Solubilização do potássio presente no feldspato em função de variação nas quantidades de carbonato de cálcio, cloreto de cálcio ou cloreto de sódio e tempo de permanência no forno (WHITNEY, 1912).	10
Tabela III.2: Quantidade de potássio extraído do verdete antes e após o tratamento térmico e reação com CaO (SILVA et al., 2012b).	17
Tabela III.3: Composição química da amostra de verdete da região de São Gotardo em Minas Gerais (LCT-EPUSP, 2011).	27
Tabela III. 4: Composição química do verdete de São Gotardo (MG) por fração granulométrica (Adaptado de LCT-EPUSP, 2011).	29
Tabela III.5: Principais características da amostra de verdete de São Gotardo-MG estudada na caracterização tecnológica (LCT-EPUSP, 2011).	31
Tabela III.6: Composição química média da glauconita presentes nos verdetes da região de São Gotardo e as citadas por MOREIRA (2015).	36
Tabela V. 1: Composição química da mistura de verdete e calcário utilizada nos ensaios térmicos em forno mufla	53
Tabela V. 2: Principais informações indicadas através do TGA/DSC da amostra de mistura de verdete e calcário	61

RESUMO

O agronegócio é um dos principais pilares da economia brasileira, representando atualmente cerca de 23% do PIB. Para garantir a grande produção agrícola, os fertilizantes NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio) são imprescindíveis. No entanto, o Brasil apresenta um déficit na produção interna de fertilizantes para suprir a demanda atual, principalmente em relação ao potássio, pois sua importação atual atinge 94% do consumo interno. Uma das principais fontes alternativas e disponíveis no país são silicatos com alto teor de K_2O . O objetivo deste trabalho é estudar, em escala de laboratório, o tratamento térmico do silito glauconítico, rocha silicatada que ocorre na região de São Gotardo–MG, em mistura com o calcário, avaliando as transformações mineralógicas e químicas que ocorrem através desta reação, que visa disponibilizar o potássio como nutriente para as plantas, tornando-o solúvel nas condições do solo. Uma mistura de silito glauconítico e calcário calcítico em uma granulometria inferior $74\mu m$, assim como os produtos do tratamento térmico foram caracterizadas por FRX, DRX, IV, MEV/EDS, TGA e DSC. A perda de massa (TGA/DSC) da mistura durante a reação foi de 21,35% e a entalpia líquida relativa do processo variou entre 720 a 910J/g, tratando-se de um processo endotérmico. As reações químicas e/ou transformações estruturais foram evidenciadas pela análise térmica (TGA-DSC) dos produtos do processo térmico. Observaram-se alterações na composição de minerais potássicos (glauconita, muscovita e microclina) que se convertem para os feldspatoides (leucita e kaliofilita), permitindo que o potássio se associasse a estruturas mais abertas de silicatos, o que favoreceu sua maior disponibilidade, segundo metodologia clássica. Essa transformação é responsável por aumentar a disponibilização do potássio de 4,2% na mistura chegando a 95% de extração de K_2O em solução de ácido cítrico 2% m/m (Proporção 1:500) na amostra de material calcinado à temperatura mais alta do tratamento, onde observou-se uma maior formação de fase líquida devido ao maior grau de fusão do material. Nestas condições, o produto se apresenta com bom potencial para uso como fertilizante na agricultura, pois além de conter potássio na forma disponível, contém ainda cálcio e magnésio, que são macronutrientes secundários.

Palavras-chave: potássio, rocha silicatada; glauconita; tratamento térmico;

ABSTRACT

The agribusiness in Brazil is one of the most important sectors of Brazilian economy, being currently responsible for about 23% of the GNP (Gross National Product). To provide an increase in the agriculture productivity, fertilizers NPK (Nitrogen, Phosphorus and Potassium) play an essential role. However, Brazil currently presents a deficit in the production of fertilizers aiming to supply the growing demand. This is mainly concerning to potassium, since its current importation is 94% of the internal consumption. Based on this scenario, deposits of K-bearing silicates with high content of K_2O are main alternative that requires evaluation. This work has as the objective to study, in a laboratory scale, the thermal process of the reaction of glauconitic siltstone, a silicate rock that occurs in São Gotardo region-MG, with limestone, evaluating the chemical and mineralogical modifications that take place in the process, which aims to release potassium, making it more soluble in soil conditions and available for the crops. A mixture of glauconitic siltstone and calcitic limestone ground below $74\ \mu\text{m}$, as well as the thermal treated products, were characterized by XRF, XRD, FTIR, SEM/EDS, TGA and DSC. The weight loss of the mixture in the reaction was measured as 21.35% and the relative net enthalpy of the process varied between 720 to 910J/g, an endothermic process. The chemical and structural transformations in materials caused by the thermal process were evidenced by thermal analysis (TGA/DSC). Alterations in the potassic minerals composition (glauconite, muscovite and microcline) were observed, which were converted to feldspathoids (leucite and kaliophilite), minerals which bear potassium in an less packed crystalline structure, when compared to K-feldspar and micas, what increases its availability, determined according to classic methodology. This transformation was responsible to increase the potassium extraction by citric acid solution 2% w/w (1:500 solid-liquid ratio) from 4.2% in the crude mixture to 95% in the calcined product at the highest temperature of the treatment, where the liquid formation was observed due to a high fusion in the material. In this condition, the material presents a good potential to be used in agriculture, providing not only available potassium, but also calcium and magnesium, which are secondary macronutrients.

Keywords: potassium; silicate rock; glauconite; thermal treatment;

1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

O agronegócio representa para o Brasil um dos principais setores da economia, com 23% de participação no PIB e respondendo por 40% do saldo positivo da balança comercial brasileira. Além disso, emprega, aproximadamente, 37% da população economicamente ativa do Brasil (PORTAL AVANTE BRASIL, 2016). Isto torna o Brasil um dos grandes produtores mundiais de *commodities* agrícolas.

O crescente aumento da população mundial ocorrido nas últimas décadas associado com a maior qualidade e expectativa de vida da população têm proporcionado um aumento constante na produção agrícola mundial. A atual população mundial de 7,3 bilhões de pessoas vai alcançar a marca de 8,5 bilhões até 2030, e de 9,7 bilhões em 2050. Com esse ritmo, o planeta deve chegar a 2100 com 11,2 bilhões de seres humanos, um crescimento de 53% em relação ao presente (O GLOBO, 2016). Isto faz com que mais pessoas necessitem ser alimentadas em uma mesma base de área plantada.

A solução para este problema passa por um aumento na produtividade da área plantada, o que é possível, principalmente, com o uso de fertilizantes. E os países que possuem as maiores áreas com uso para a agricultura no planeta são Brasil, Estados Unidos, Rússia, Índia e China. Entre eles, o Brasil é o que possui o maior potencial de crescimento em áreas cultiváveis para novos plantios, em especial, na região do Cerrado (REVISTA EXAME, 2011). Neste contexto, o consumo de fertilizantes no Brasil vem crescendo significativamente ao longo dos últimos anos, sendo a principal alavanca do crescimento da produção agrícola no Brasil.

Os fertilizantes podem ser classificados em três grupos principais, também chamados macronutrientes: N (Nitrogênio), P_2O_5 (Fosfato) e K_2O (Potássio), que apresentam igual importância dentro da função de promover o crescimento das plantas, ou seja, se algum deles estiver em deficiência em relação aos demais, o crescimento máximo alcançado pela planta será devido ao nutriente mais escasso (INFORAGRO, 2010).

Imprescindíveis na agricultura, os fertilizantes são vistos hoje como um fator estratégico para o sucesso do agronegócio brasileiro. Entre os macronutrientes, o caso mais grave da dependência de importação é com relação ao potássio, onde o Brasil necessita importar aproximadamente 94% da quantidade que consome (OLIVEIRA, 2016).

As principais estatísticas relativas à produção, importação, exportação, consumo e preços de potássio no Brasil de 2012 a 2014, estão apresentadas na Tabela I.1.

Tabela I.1: Estatísticas do Potássio no Brasil (OLIVEIRA, 2016)

Discriminação		2012	2013	2014
Produção (t)	KCl	548.500	492.151	492.355
	K ₂ O equivalente	346.509	310.892	311.021
Importação (t)	K ₂ O equivalente	4.225.894	4.881.507	5.430.791
Exportação (t)	K ₂ O equivalente	7.312	20.377	15.967
Consumo ⁱ (t)	K ₂ O equivalente	4.565.091	5.172.022	5.725.845
Preço ⁱⁱ (US\$ FOB/t)	K ₂ O equivalente	831,28	681,14	533,46

O consumo aparente de K₂O equivalente em 2014 alcançou a marca de 5,7 milhões de toneladas. Isto equivaleria a um consumo equivalente de cloreto de potássio da ordem de 9 milhões de toneladas. Esta demanda tende a crescer 3% ao ano, apenas mantendo a atual produção agrícola (CARA et al., 2015). A fonte de potássio mais utilizada na agricultura é o cloreto de potássio, responsável por 90% do potássio aplicado como fertilizante (MARTINS et al., 2008), uma vez que o mesmo contém alta porcentagem de K₂O solúvel em água, elevada concentração de K₂O (58 a 62% de K₂O) e menor custo de produção por unidade de potássio (YAMADA e ROBERTS, 2005).

ⁱ Consumo aparente = produção + importação – exportação.

ⁱⁱ Preço médio FOB anual das importações brasileiras.

O mercado utiliza, frequentemente, a unidade “K₂O equivalente” para expressar o potássio contido em um determinado fertilizante potássico, embora esta unidade não expresse a presença do composto químico K₂O no fertilizante e sim uma forma de expressar a composição química da substância. Como exemplo, 1g KCl possui 0,5245g K, o que equivale a 0,63177 g K₂O equivalente. No entanto, algumas necessidades de culturas especiais frequentemente justificam o uso de outras fontes, incluindo sulfatos e nitratos de potássio (POTAFOS, 1996).

O potássio, um dos dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, ocorre na natureza como minerais típicos, tais como cloretos e sulfatos. No entanto, também está presente em numerosos outros minerais com teores acima de 10% e em uma centena de outros com teores menores entre 2% e 10%. Embora alguns silicatos sejam ricos em potássio, como o feldspato potássico e a muscovita, contendo entre 10 e 20% de K₂O equivalente e sendo abundantes na crosta, pois ocorrem naturalmente, os mesmos não constituem importantes fontes de potássio, uma vez que não são solúveis em água e suas estruturas não são rompidas com facilidade por meios artificiais (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

Os depósitos evaporíticos constituem as mais importantes fontes de sais de potássio, pois os sais derivados desses depósitos são muito solúveis em água e podem ser explorados e processados mais facilmente. Os minerais de potássio mais importantes são silvita (KCl), carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O), kainita (KCl.MgSO₄.3H₂O), langbeinita (K₂SO₄.MgSO₄), leonita (K₂SO₄.MgSO₄.4H₂O) e polihalita (K₂SO₄.MgSO₄.2CaSO₄.2H₂O). Embora a carnalita, a kainita e a langbeinita sejam também exploradas comercialmente como fonte de potássio, em virtude do alto teor de potássio, a silvita é o mais importante mineral de potássio, ocorrendo principalmente com a halita (NaCl) na associação denominada silvinita (MONTE et al., 2002).

Em comparação aos evaporitos, que são solúveis em água, os silicatos de potássio possuem menor teor e baixa solubilidade (Tabela I.2). No caso dos silicatos, em que o potássio está na rede cristalina, o processo de dissolução só é possível a partir de ataque

químico ou tratamento térmico. Estas rochas também podem ser usadas para aplicação direta como fertilizantes de liberação lenta (SILVA, 2012c).

Tabela I. 2: Comparação dos teores equivalentes em K_2O e solubilidade em água entre a silvita e os principais silicatos de potássio (MOREIRA, 2015).

Mineral	Fórmula Química	K_2O equivalente (%)	Solubilidade em água
Silvita	KCl	60	Alta
Glauconita	$KMg(Fe,Al)(SiO_3)_6 \cdot 3H_2O$	10 – 15	Moderada
Flogopita	$KMg_3Al(OH)Si_4O_{10}$	10 – 15	Moderada
Biotita	$K_2(Mg,Fe)_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$	10	Moderada
Muscovita	$KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$	5 – 10	Baixa
Kalsilita	$KAlSiO_4$	25 – 30	Baixa
Leucita	$KAl(SiO_3)_2$	15 – 20	Baixa
Nefelina	$(Na,K)(Al,Si)_2O_4$	5 – 10	Baixa
Feldspatos alcalinos	$(K,Na)AlSi_3O_8$	5 – 15	Baixa

Os minérios evaporíticos formaram-se pela evaporação de antigos mares e lagos, que secaram em tempos antigos, depositando em seu fundo os sais de potássio e outros sais. Infelizmente, estas camadas do fundo dos mares foram cobertas por espessas camadas de rochas e solo (MARTINS et al, 2008). Assim, um dos maiores problemas da mineração de potássio é retirar o minério de profundidades de até dois mil metros, geralmente associado com altos custos de investimento e extração.

De acordo com o (OLIVEIRA, 2016), em 2014 o Canadá foi o maior produtor mundial de sais de potássio, seguido pela Rússia e Bielorrússia. Juntos, estes três países responderam por 70,9% da produção de potássio fertilizante no mundo, além de possuírem as maiores reservas mundiais.

Todo o hemisfério sul é pobre de depósitos evaporíticos. No Brasil há apenas uma mina em operação, a de Taquari-Vassouras (SE) que, em 2014, atendeu à aproximadamente 6% das necessidades do país em sais de potássio. A mina possui vida útil estimada, a princípio, até 2018, estando em andamento estudos com vistas à ampliação deste prazo. Projetos em andamento com depósitos evaporíticos visando aumentar a capacidade de

produção brasileira também são poucos. Dentre eles, destacam-se os projetos Carnalita, em Sergipe, e projetos no Amazonas (OLIVEIRA, 2016).

Com relação ao projeto Carnalita, que pertence a Vale e visa extrair o cloreto de potássio a partir de reservas de carnalita nos municípios de Capela e Rosário do Catete em Sergipe, o mesmo se encontra em fase de estudo de viabilidade técnica. Com a autorização dos acionistas para a implantação do projeto, a operação deve iniciar em 2020 (AGÊNCIA SERGIPE DE NOTÍCIAS, 2016).

Quanto aos depósitos evaporíticos localizados no estado do Amazonas, destacam-se as jazidas de silvinita de Arari e Fazendinha, sob titularidade da Petrobras, situada nos domínios político-administrativo dos municípios de Itacoatiara e Nova Olinda do Norte (RODRIGUES et al., 2010). Os direitos minerários no estado do Amazonas, além de estarem vinculados à Petrobras, também pertencem a Potássio do Brasil, uma subsidiária brasileira da Brazil Potash Corp., uma companhia privada canadense que tem seu escritório técnico localizado em Belo Horizonte. O foco da empresa é a exploração e o desenvolvimento destes depósitos de potássio no estado do Amazonas (POTÁSSIO DO BRASIL, 2016).

Dada a carência de minérios de potássio no Brasil um dos caminhos é a busca por minerais de potássio não convencionais e rotas alternativas para a produção de fertilizantes potássicos como suprimento para a agroindústria.

Os feldspatos alcalinos e os feldspatóides – silicatos anidros similares aos feldspatos, porém com menor quantidade de sílica – são considerados fontes potenciais de potássio para a fabricação de fertilizantes, tanto na forma de sais, como na forma de termofosfatos, ou para aplicação direta ao solo. Nesses dois grupos, enquadram-se o ortoclásio, a microclina e a leucita. Os dois primeiros são feldspatos e a leucita, de ocorrência pouco comum, é um feldspatóide. As micas, dentre os minerais silicatados, constituem o grande potencial para a extração de K, devido ao seu considerável teor de K_2O e ocorrência abundante (MARTINS et al., 2008).

O mineral leucita é um silicato que possui teores elevados de potássio, com até 21% de K_2O . As micas, pela sua estrutura aberta e teores de potássio, são bons indicadores de rochas favoráveis para aplicação na remineralização de solos. Alguns teores de K_2O em micas são: biotita (7-12%), flogopita (17-11%), muscovita (7-10%), ilita (4-8%), glauconita (5-8%). Os K-feldspato, como o ortoclásio, podem conter entre 8 e 15% de K_2O , mas a sua solubilização natural é muito lenta (NASCIMENTO, MONTE e LOUREIRO, 2008)

Entre as rochas silicatadas com alto teor de potássio existentes no Brasil, destaca-se o verdete, tendo em vista que apresenta depósitos de porte significativo na região do Alto Paranaíba (Minas Gerais), além de ter sido importante alvo de pesquisas no passado e também recentemente, visando o desenvolvimento de fertilizantes potássicos. EICHLER (1983) avaliou a disponibilização de potássio do verdete simplesmente moído (pó de rocha) com misturas moídas de verdete e calcário magnesiano submetidos a tratamentos térmicos por calcinação, quando aplicados à cultura de milho. O autor mostrou qualitativamente que, após a calcinação, o potássio do verdete tornou-se parcialmente liberado. No entanto, não foram explicadas como e quais as transformações sofridas pelo verdete propiciaram esta mudança de comportamento frente à liberação do potássio.

Tendo como matérias-primas o verdete que ocorre na região de São Gotardo – MG, o qual se denomina tecnicamente siltito glauconítico, associado ao calcário, que é um insumo de custo acessível e largamente disponível em algumas regiões de Minas Gerais, esse trabalho objetiva estudar a calcinação de uma mistura de siltito glauconítico e calcário, de modo a avaliar como as modificações estruturais provocadas por esse tratamento térmico atuam na liberação do potássio do silicato, contribuindo desta forma para uma melhor compreensão deste assunto. Este processo também apresenta como vantagem a inexistência de subprodutos, tendo em vista que todo o material calcinado já seria o fertilizante final.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o tratamento térmico do silito glauconítico da região de São Gotardo (MG) em mistura com calcário visando-se o aumento da disponibilidade de potássio presente nos minerais contidos no minério.

2.2 Objetivos específicos

- Conhecer o estado da arte referente à liberação do potássio proveniente de rochas silicatadas;
- Avaliar estudos de caracterização já realizados da rocha silicatada “Verdete”, sob o ponto de vista químico e mineralógico;
- Caracterização químico-mineralógica do silito glauconítico, e avaliação da viabilidade de concentração das espécies minerais portadoras de potássio presentes na estrutura;
- Avaliar as transformações mineralógicas e químicas que ocorrem no silito glauconítico através do tratamento térmico com calcário, tornando-o capaz de disponibilizar o potássio como nutriente para as plantas;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Estudos de processo já realizados com silicatos potássicos visando a solubilização do potássio

Os minerais/materiais primários podem passar por processos de diversos tipos. A moagem é o processo fundamental necessário para uso na agricultura. A pulverização da rocha permite o aumento da superfície de contato entre os minerais da rocha com o solo e a água para promover o intemperismo, a liberação de nutrientes e formação de novas fases minerais (LUZ et al., 2010a).

A maioria dos minerais com potássio associado à sua estrutura cristalina (grupo dos feldspatos e alguns grupos de mica) torna o elemento indisponível para as plantas (insolúvel pelos métodos de absorção). Estes silicatos são minerais formados por grupos tetraédricos de SiO_4 ligados por cátions e suas estruturas são muito estáveis, sendo rompidas, com dificuldade, somente através de meios artificiais (MARTINS et al., 2008). O meio mais eficaz de aumentar a reatividade de rochas potássicas de baixa solubilidade é a introdução de uma fonte externa de energia, capaz de destruir ou alterar a estrutura cristalina do mineral (LEITE, 1985). Os fornecimentos de energia podem ser de natureza química, física e biológica, e, em muitos casos, os métodos estão relacionados uns com os outros, de forma direta ou indireta (MORETTI, 2012).

A classe mineral dos silicatos é de grande importância, pois cerca de 27% dos minerais conhecidos e próximo de 40% dos minerais comuns são silicatos. Além disso, eles constituem mais de 90% da crosta terrestre (KLEIN, 2002).

Dentro os minerais silicatados comuns e com teores elevados de potássio, as micas e os feldspatos potássicos, pelas suas propriedades cristaloquímicas, são certamente os de maior interesse potencial por serem abundantes na natureza e por estarem presentes em muitas rochas (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). Os silicatos, além de disponibilizar nutrientes minerais e melhorar as características físico-químicas como

condicionadores de solo, também disponibilizam silício, muito importante no desenvolvimento de diversas culturas de gramíneas e da cultura de cana-de-açúcar (LUZ et al., 2010a).

Desta forma, o processo de obtenção de potássio disponível para as plantas somente pode ser obtido por meio de processos térmicos, ataques químicos ou biológicos. O uso destes processos tem o objetivo de modificar os minerais primários para aumentar a disponibilidade de nutrientes e o efeito condicionador do solo (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

Estudos com silicatos de potássio como possível fonte alternativa de potássio para suprir parte da demanda deste fertilizante em alguns países altamente dependentes da importação deste insumo, como é o caso do Brasil, vem sendo realizados ao longo dos anos. Pesquisadores americanos ligados ao Departamento de Agricultura passaram a avaliar, no início do século XX, o suprimento de potássio por rochas silicatadas, entre elas a glauconita. Nesta época, a Alemanha detinha a hegemonia do mercado de fertilizantes potássicos, o que perdurou até o início da década de 30 do século XX (NASCIMENTO, MONTE e LOUREIRO, 2008). A glauconita começou a ser usada na agricultura durante a 1ª Guerra Mundial, devido ao embargo imposto pela Alemanha à exportação de sais de potássio das suas ricas minas de Stassfurt (LOUREIRO et al., 2009).

O desejo de encontrar alguma maneira econômica de extrair potássio através de minerais potássicos, como ortoclásio, muscovita, glauconita e leucita, atraiu a atenção de vários investigadores, e numerosas patentes foram publicadas com o objetivo de resolver esse difícil problema. De forma geral, as rotas de processo apresentadas nas patentes consistiam no aquecimento de uma mistura contendo as rochas de silicatos de potássio, carbonato de cálcio e uma fonte de cloreto, seguido por resfriamento e lixiviação para extração de sais solúveis de potássio (WHITNEY, 1912).

De acordo com WHITNEY (1912), uma destas patentes publicadas em 1911 por A. S. Cushman, consistia em misturar uma rocha de feldspato contendo 13,72% de K_2O ,

moída a uma granulometria abaixo de 150 μ m, com carbonato de cálcio e acrescidos de uma solução de cloreto de cálcio ou alternativamente solução de cloreto de sódio, formando agregados, que em seguida alimentavam um forno a 1.000°C – 1.050°C. A Tabela III. 1 mostra a extração do potássio na forma solúvel em água, presente na rocha de feldspato variando as quantidades de reagentes e o tempo de residência da mistura no forno.

Tabela III. 1: Solubilização do potássio presente no feldspato em função de variação nas quantidades de carbonato de cálcio, cloreto de cálcio ou cloreto de sódio e tempo de permanência no forno (WHITNEY, 1912).

Feldspato (g)	CaCO ₃ (g)	CaCl ₂ (g)	NaCl (g)	Tempo (h)	% de extração de K ₂ O do feldspato em água
1	1	0,25	-	2	59,8
1	1	0,50	-	2	68,5
1	2	0,25	-	2	78,0
1	2	0,50	-	2	94,8
1	3	0,25	-	1	78,7
1	3	0,25	-	2	79,4
1	3	0,50	-	1	94,8
1	3	0,50	-	2	96,2
1	3	1,00	-	2	99,1
1	1	-	0,25	2	68,5
1	1	-	0,50	2	81,6
1	2	-	0,50	2	85,3
1	3	-	0,25	2	68,5

Observa-se, na Tabela III.1, a extração de potássio quase completa (99,1%) do feldspato ocorreu somente quando uma parte do feldspato foi misturada proporcionalmente a 3 partes do carbonato de cálcio e 1 parte do cloreto de cálcio, com 2 horas de tempo de reação (WHITNEY, 1912).

A interrupção das vendas, pela Alemanha, devido à primeira guerra mundial estimulou, nos Estados Unidos, não só a produção de KCl, mas também a prospecção de novas fontes, o que levou a descoberta de extensos depósitos no Novo México, em 1921 (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). O mais importante depósito de sais de potássio

na América do Norte foi descoberto durante a 2ª Guerra Mundial, em Saskatchewan, Canadá (NASCIMENTO, MONTE e LOUREIRO, 2008). Com a descoberta e implementação da produção de importantes reservas de KCl, com altos teores de potássio (de até 65%), no Canadá, EUA, e de outros sais de potássio na Rússia e países do Médio Oriente, o uso de outros materiais alternativos, como a glauconita, quase desapareceu após a 2ª Guerra Mundial. Apenas em certos locais dos estados de New Jersey e da Virgínia, (Nanjemoy formation), nos EUA, e em Gingin (Austrália ocidental), o consumo se manteve (LOUREIRO et al., 2009).

Esta nova conjuntura do mercado mundial de potássio, com grande capacidade de produção de sais de potássio no hemisfério norte, fez com que pesquisadores de materiais alternativos como fonte de potássio nos Estados Unidos perdessem o interesse, tendo em vista que os custos de processo associados a esta tecnologia não eram competitivos.

No entanto, o aumento da atividade de agricultura em grandes países do hemisfério sul como Índia, China e Brasil e a imensa dependência da importação de sais de potássio do hemisfério norte, iniciou o desenvolvimento de pesquisas desta natureza nesses países a partir dos anos 1970. Pesquisas realizadas nos anos 1990, com rotas similares às desenvolvidas pelos pesquisadores americanos, foram feitas na Índia visando extrair o potássio contido em arenito glauconítico, localizado na região de Majhgawan (norte do distrito de Satna, Madhya Pradesh), através de tratamentos térmicos e químicos adequados (MAZUMDER et al. 1993).

Observando o diagrama de Energia livre *versus* Temperatura para o sistema metal-cloreto (Figura 3. 1), pode-se verificar que a energia livre de formação do cloreto de potássio é muito menor do que a maioria dos outros cloretos (DARKEN e GURRY, 1987 *apud* MAZUMDER et al, 1993). Consequentemente, o potássio presente na estrutura silicatada do arenito glauconítico pode ser convertido na forma de cloreto através de calcinação com um agente cloretante adequado e posteriormente lixiviado com água (MAZUMDER et al., 1993).

Conforme MAJUMDER et al. (1995), a investigação incluiu o estudo dos aspectos cinéticos do processo de calcinação. As principais variáveis estudadas foram temperatura de calcinação (1023 a 1123K), tamanho de partícula do arenito glauconítico (90 a 240 μ m) e a razão mássica entre CaCl_2 e o minério avaliado na mistura de alimentação do processo (0,4 a 0,8). O principal objetivo do trabalho foi desenvolver uma equação empírica relacionando a taxa de reação em função das variáveis do processo.

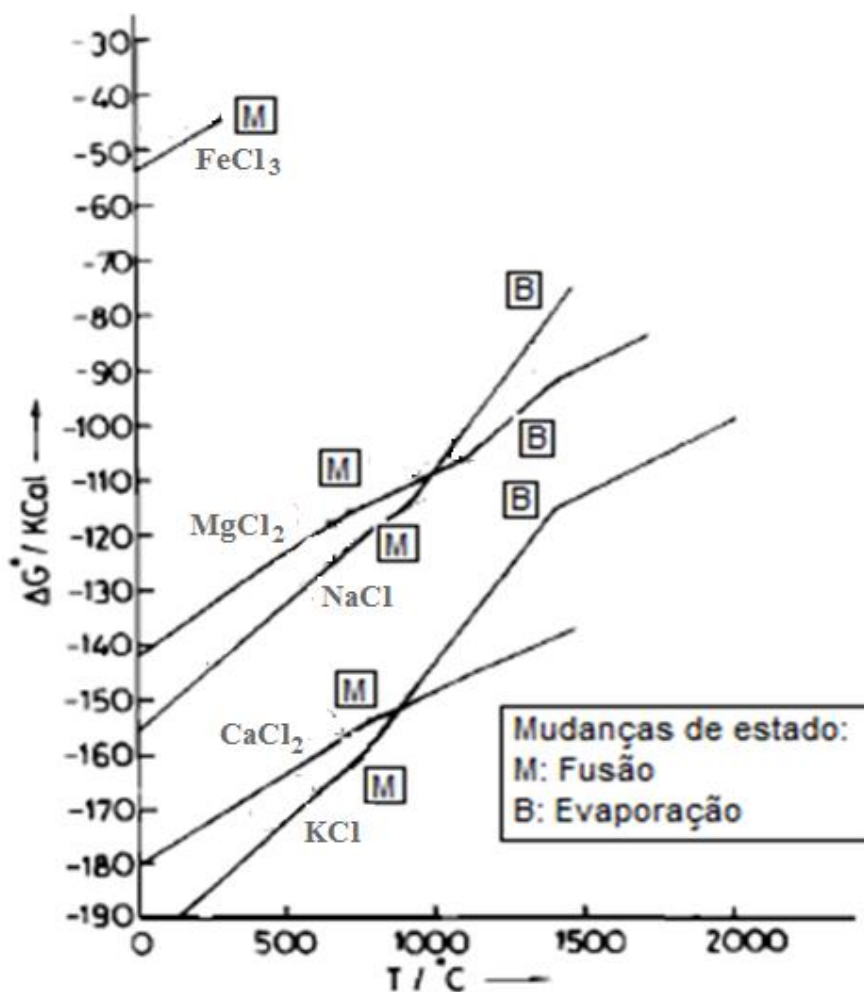


Figura 3. 1: Diagrama da Energia livre de Gibbs versus Temperatura para os cloretos (DARKEN e GURRY, 1987 *apud* MAZUMDER et al, 1993)

Os experimentos de MAJUMDER et al. (1995), em laboratório utilizaram amostras do arenito glauconítico misturadas com cloreto de cálcio dihidratado em pó calcinados em na mufla em cadinhos de sílica. Os cadinhos contendo as misturas, mantidos em

condições isotérmicas, foram retirados em intervalos definidos de tempo. Cada amostra de material calcinado foi em seguida lixiviado em água por 10 minutos. Como o cloreto de potássio é altamente solúvel em água, o tempo provou ser suficiente para lixiviar todo o potássio contido na rocha e que foi transformado em KCl. O licor obtido em cada experimento foi então analisado e então determinado o grau de extração do potássio no processo.

Os resultados mostraram que o processo de extração de potássio do arenito glauconítico a partir da calcinação cloretante com cloreto de cálcio é um processo viável tecnicamente e que a extração na reação é maior quanto mais alta forem a temperatura e o tempo de reação. Além disso, tamanhos de partícula menores e razões CaCl_2 /arenito glauconítico mais altas também favorecem a extração. Foram obtidas equações para cálculo do tempo de reação para diversos níveis de extração (até 90%) em função das variáveis de processo estudadas (MAJUNDER et al., 1995).

No Brasil, pesquisas sobre o uso de fontes alternativas de K foram enfatizadas no período de 1970 a 1990. Nesse período, foram realizados estudos em casa de vegetação e no campo, com o objetivo de avaliar o potencial agronômico de diversas rochas e minerais no fornecimento de potássio (MARTINS et al., 2008). Carnalita, biotita, leucita, nefelina sienita, mica xisto, feldspato potássico, clorita xisto, muscovita e verdete foram alguns dos minerais e rochas avaliados nos trabalhos de LOPES et al., 1972, DUTRA, 1980, FAQUIN, 1982, EICHLER e LOPES, 1983, LEITE, 1985 *apud* MARTINS et al., 2008.

Dois tipos de rochas a base de silicatos com teores acima de 7% de K_2O chamaram a atenção de pesquisadores brasileiros interessados em estudar rotas tecnológicas capazes de liberar o potássio de suas estruturas e, desta forma, serem caracterizadas como fertilizantes potássicos: a rocha silicatada “Verdete de Cedro do Abaeté” e as rochas ígneas presentes no planalto de Poços de Caldas.

No planalto de Poços de Caldas, uma alteração hidrotermal provocou alteração nas rochas alcalinas dando origem a uma rocha silicatada rica em potássio, com teor médio

de 12,8% de K_2O (NASCIMENTO, MONTE e LOUREIRO, 2008). Uma metodologia para extração de potássio da Rocha Potássica de Poços de Caldas, com um rendimento superior a 96%, formação de um licor sódico-potássico e de material zeolítico, como resíduo foi desenvolvida em pesquisas no CETEM/MCT e na COPPE/UFRJ (NASCIMENTO, 2004).

Nos anos 80, estudos foram realizados no IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo) para obtenção de termofosfatos potássicos para fertilizantes utilizando os estéreis – rocha potássica – da mina de urânio de Poços de Caldas (Minas Gerais). O processo de produção do termofosfato potássico baseou-se na fusão em forno elétrico a arco submerso, de uma mistura de rocha fosfática, rocha potássica e outras rochas de alta disponibilidade no Brasil. A mistura é fundida a altas temperaturas e, em seguida, o produto é resfriado rapidamente, por contato direto com jatos de água, tornando-se granulado, com características vítreas. Finalmente, é seco, moído e ensacado (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). Atualmente o termofosfato é produzido na região de Poços de Caldas (MG) pela empresa Yoorin fertilizantes do grupo Curimbaba.

Estudo importante conduzido com o verdete de Cedro do Abaeté, como fonte alternativa de potássio, foi realizado por EICHLER (1983) em experimentos agronômicos em casa de vegetação com milho, avaliando o verdete simplesmente moído (pó de rocha) e também misturas moídas de verdete com calcário magnesiano submetidos a tratamentos térmicos. As proporções de mistura testadas foram: 75% de verdete e 25% de calcário magnesiano e 50% de verdete e 50% de calcário magnesiano, ambas com temperaturas de calcinação de $800^{\circ}C$ e $1.100^{\circ}C$. Os experimentos foram também realizados com o cloreto de potássio como forma de comparação. O potássio foi aplicado na dose de 150ppm de K_2O , calculado em base no teor total deste nutriente na rocha potássica. Foram avaliados os teores de K-disponível nos solos, produção de matéria seca, acumulação de K na parte aérea do milho e efeitos corretivos destes tratamentos nos solos.

O verdete simplesmente moído e sem calcinação não proporcionou aumentos no teor de potássio disponível nos solos, na produção de matéria seca e na acumulação de K na

parte aérea, não se prestando, desta forma, como fonte de potássio para a cultura do milho. Entretanto, a proporção de 50% de verdete e 50% de calcário magnesiano, calcinada a 1.100°C, apesar de liberar menos K na forma disponível, em relação ao KCl, produziu matéria seca em quantidades equivalentes a este adubo no primeiro cultivo. Além disso, apresentou maior efeito residual de K no solo, em relação ao cloreto de potássio. Esta mistura calcinada apresentou-se, portanto, como uma alternativa de K para a cultura do milho, além de atuar também como fonte de cálcio e magnésio e corretivo da acidez do solo (EICHLER, 1983).

EICHLER (1983) mostrou ainda que os demais tratamentos (proporções de verdete e calcário magnesiano e temperatura de calcinação de 800°C), em relação ao teor de K-disponível nos solos e produção de matéria seca, pouco diferiram da testemunha, mostrando a pouca eficiência destes tratamentos. Desta forma, evidenciou-se que a proporção de calcário magnesiano na mistura e a temperatura de calcinação exercem um papel importante na extração de K da estrutura silicatada do verdete, tornando-o solúvel na forma de absorção do nutriente pela cultura do milho.

Outro estudo nos anos 1980 com o verdete de Cedro do Abaeté foi realizado através do tratamento de acidificação da rocha moída. SANTOS (1984) avaliou 4 diferentes tipos de ácido (HCl, HNO₃, H₂SO₄ e H₃PO₄) em 4 concentrações diferentes (10%, 20%, 30% e 40% m/m) misturados ao verdete moído abaixo de 74µm (200 *mesh* Tyler). O H₂SO₄ a 30% e o H₃PO₄ a 40% apresentaram os melhores resultados na eficiência de extração de potássio da rocha, medidos através da produção de massa seca e absorção de K pela cultura do milho em primeiro cultivo.

O verdete de Cedro do Abaeté também foi utilizado em pesquisas para produção de termofosfato potássico fundido, cujo processo baseou-se na mistura de rocha fosfática de Araxá, verdete de Cedro do Abaeté, dolomito e serpentinito, antes do envio para o processo de fusão. PEREIRA (1987) alcançou solubilizações de fósforo e potássio acima de 90%, demonstrando que o verdete é viável tecnicamente como fonte de potássio para este produto. VALARELLI et al. (1993) concluíram em seus estudos que o produto, tendo como base o K₂O do verdete de Cedro do Abaeté, é equivalente em

suas características ao termofosfato potássico produzido com as rochas ígneas de Poços de Caldas.

De acordo com NASCIMENTO e LOUREIRO (2004), grandes são as vantagens agronômicas da utilização de termofosfatos potássicos como fertilizantes, como, por exemplo:

- Insolubilidade dos nutrientes em água, resultando em menores perdas por lixiviação e fixação;
- Solubilidade dos nutrientes em solução de ácidos fracos, como existente nas soluções do solo, resultando em liberação lenta e eficiente dos mesmos para os vegetais;
- Comportamento alcalino, resultando em efeito simultâneo de fertilização e correção de acidez de solos ácidos;
- Presença, no produto, de outros nutrientes além de fósforo e potássio, como cálcio, magnésio e micronutrientes.

Estudos mais recentes continuam sendo desenvolvidos com a rocha verdete, tanto por processos térmicos quanto por processos químicos.

SILVA et al. (2012b) desenvolveram um estudo com amostras de verdete de Cedro do Abaeté a 7% de K_2O , que foram levadas ao forno a uma temperatura de $1200^{\circ}C$ por 2 horas. Quatro amostras distintas foram avaliadas. O verdete puro (VDT-14), verdete + 10% m/m de CaO (VDT-11), verdete +20% CaO (VDT-12) e verdete + 30% CaO (VDT-13). Após o tratamento térmico, o material foi submetido a um choque térmico a temperatura ambiente. Os resultados de extração e potássio são apresentados na Tabela III.2

Tabela III.2: Quantidade de potássio extraído do verdete antes e após o tratamento térmico e reação com CaO (SILVA et al., 2012b).

Amostra	K ₂ O total da amostra (mg)	K ₂ O extraído (mg/L)	K ₂ O extraído em relação ao teor total da amostra (%)
Verdete <i>in natura</i>	6950	28,8	0,40
VDT-14	6950	4,1	0,06
VDT-11	6255	396,0	6,33
VDT-12	5560	426,5	7,67
VDT-13	4865	243,0	5,00

O verdete submetido ao tratamento térmico a 1200°C, sem adição de CaO, apresentou uma dissolução ainda mais baixa do que a do produto *in natura*, mostrando que a fase amorfa formada a esta temperatura retém ainda mais os íons potássio em sua estrutura. MORETTI (2012), que também estudou o processo de calcinação do verdete sem adição de nenhum reagente (até 1.000°C), concluiu que a faixa de temperatura de 600°C a 800°C proporcionou a maior liberação de potássio. Para temperaturas acima de 800°C a extração de potássio do minério foi reduzida. No entanto, conforme demonstrado por SILVA et al. (2012b), a adição de CaO foi benéfica ao processo, aumentando a extração do potássio. Isto pode ser explicado pela presença de íons Ca²⁺ no processo, que se incorporam na estrutura vítrea do material, ajudando a quebrar as ligações Si-O-Si do silicato, aumentando a disponibilidade dos íons potássio, que migram da estrutura vítrea formando fases cristalinas, como o silicato de cálcio e potássio, conforme resultados de DRX.

SANTOS et al. (2015) estudaram como o tratamento térmico do verdete de Cedro do Abaeté, na presença de alguns sais, auxiliam a liberação de potássio de sua estrutura silicatada. Foi avaliado previamente que apenas 1,97% do potássio era solúvel quando o verdete moído abaixo de 150µm era submetido ao tratamento térmico até 700°C por 45 minutos em mufla. No entanto, os autores obtiveram 100% de solubilização do potássio em água com uma mistura de mesma granulometria com proporção de 10:1m/m de verdete e LiCl nas temperaturas de 700°C ou 1100°C. Resultados semelhantes também foram obtidos utilizando-se misturas 10:2,5m/m de verdete e CaCl₂.2H₂O tratadas a temperatura de 1100°C e tempo de tratamento de 45 minutos.

O processo de acidificação do verdete de Cedro do Abaeté também foi estudado por SANTOS et al. (2016). Neste caso, foi utilizado um efluente industrial acidificado, composto por ácidos como H_2SO_4 , HF e HCl, no qual uma amostra de verdete moída é colocada para reagir com o efluente ácido. O tratamento químico se mostrou eficaz na liberação de potássio, quando comparado ao verdete *in natura*, sem qualquer tratamento.

Os tratamentos térmicos, assim como os tratamentos químicos, modificam a composição mineralógica de minerais insolúveis do verdete para minerais solúveis em água ou minerais que apresentem estruturas de silicatos menos complexos, onde o potássio está em uma forma mais disponível (SANTOS et al., 2015; MORETTI, 2012; SILVA et al., 2012b). A concentração e o aumento da solubilidade de nutrientes dos silicatos por transformações físico-químicas e químicas são possíveis, mas sua utilização em processos industriais sempre foi restrita, devido, principalmente, ao elevado custo energético e necessidade de matérias-primas de baixa disponibilidade e alto custo no Brasil. Entretanto, os elevados custos das fontes convencionais de nutrientes (KCl) no Brasil a partir de 2008, como ocorreu em 2012 chegando a atingir mais de US\$800,00 FOB por tonelada (OLIVEIRA, 2016), podem em algum momento viabilizar alguns destes processos.

3.2 Localização e aspectos geológicos da rocha potássica “Verdete”

O verdete é uma rocha composta principalmente por feldspatos e minerais micáceos que ocorrem na formação geológica Serra da Saudade, próximo aos municípios de São Gotardo, Matutina e Cedro do Abaeté, no Estado de Minas Gerais. A Serra da Saudade constitui o domínio elevado de cristas interplanálticas que acompanham os interflúvios das bacias hidrográficas do alto Rio São Francisco e do Rio Indaiá, no centro-oeste mineiro, que avança em direção norte até o lago da represa de Três Marias (LIMA et al., 2007), conforme pode se ver na Figura 3. 2.

O mapa geológico da região apresentado na Figura 3. 3 mostra como a Formação Serra da Saudade se insere no grupo Bambuí.

Na literatura geológica, a Serra da Saudade ganhou notoriedade por ser a seção tipo da formação homônima (unidade estratigráfica) inserindo-a no topo do Grupo Bambuí (COSTA & BRANCO, 1961). Este posicionamento estratigráfico da Serra da Saudade foi revisto anos mais tarde, onde foi sotoposta à formação Três Marias (DARDENNE, 1978).

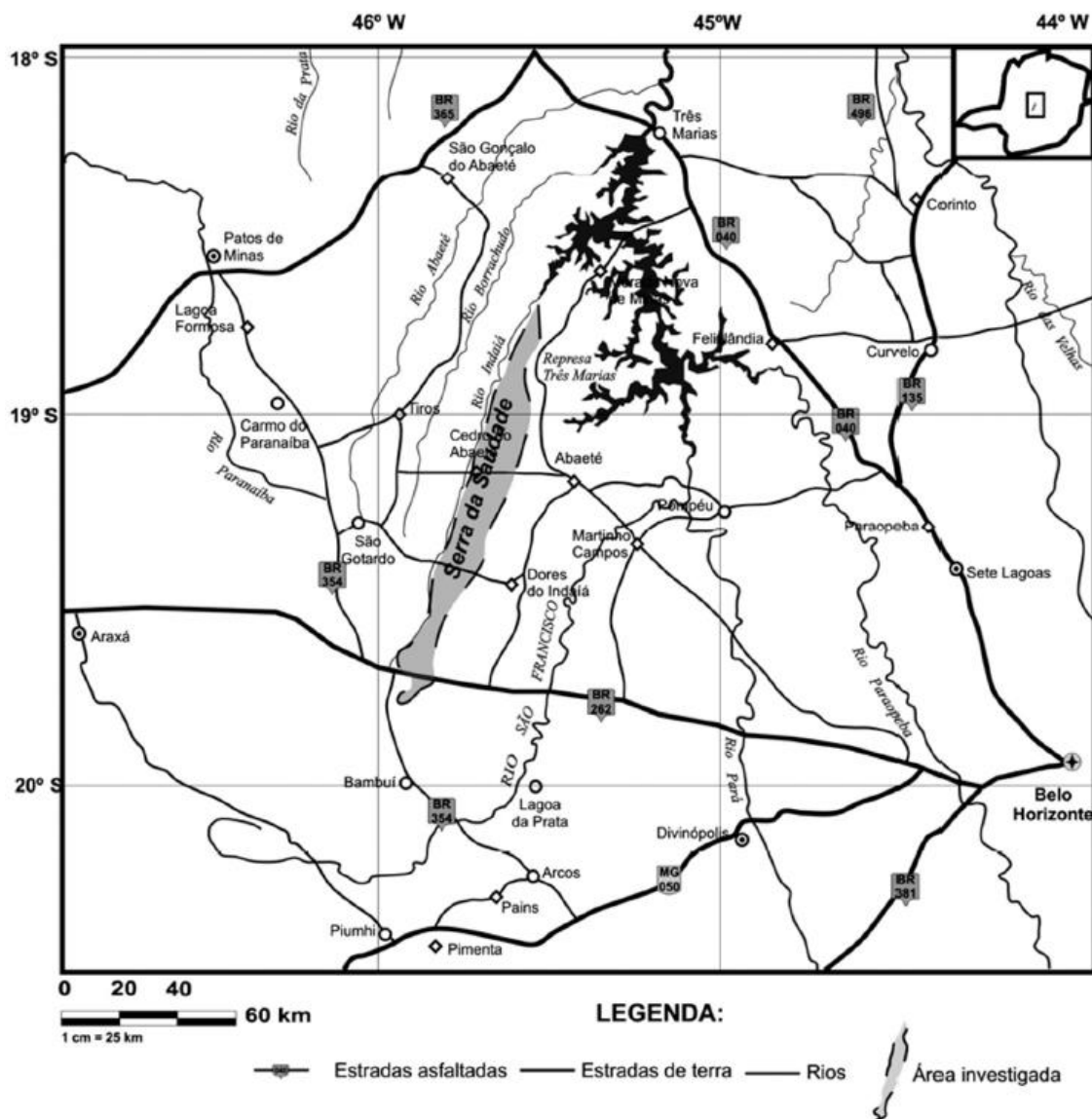


Figura 3. 2: Mapa de localização da Serra da Saudade em Minas Gerais, com as principais vias de acesso (LIMA et al., 2007).

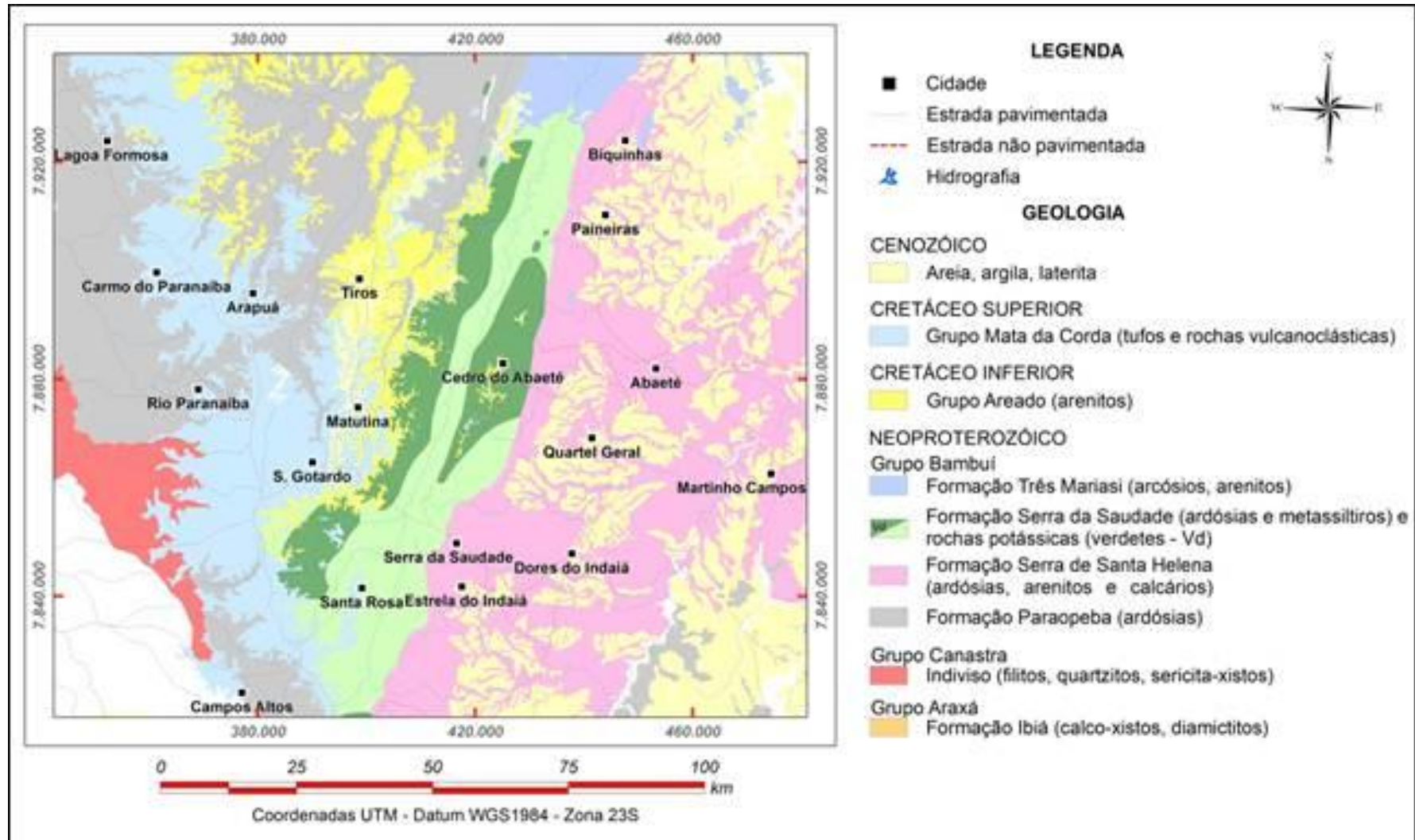


Figura 3. 3: Mapa geológico da região da Serra da Saudade em Minas Gerais (RIGBY et al., 2012).

A Figura 3. 4 mostra a coluna estratigráfica do grupo Bambuí na região da Serra da Saudade, próximo a cidade de Cedro do Abaeté, onde cinco litofácies foram reconhecidas por Lima (2005):

- i) Ritmitos pelito-arenosos: litofácies predominante na base da Formação Serra da Saudade, formada por arenitos médios a finos, ricos em micas brancas detríticas e às vezes calcita e dolomita. Os arenitos possuem estratificações planas e cruzadas, marcas onduladas simétricas e as camadas pelíticas, estrutura maciça. Os leitos pelíticos, com 0,5 a 15 cm de espessura, são esverdeados e maciços.
- ii) Carbonatos retrabalhados: corpos lenticulares de calcarenitos médios e calciruditos que ocorrem na base ou no meio da sequência de ritmitos pelito-arenosos verdes.
- iii) Ritmitos pelito-arenosos verdes (verdetes): litofácies predominante na região de Cedro do Abaeté e São Gotardo. Ocorrências associadas a corpos lenticulares de extensão quilométrica. São formados pela sucessão de camadas de 0,5 a 15 cm, com ciclos de granodecrescência ascendente, com sedimentos silto-arenosos na base, e argilitos verdes no topo. O mineral responsável pela cor verde característica é a glauconita. Ocorre laminação plana e localmente cruzada tabular, mas predomina estrutura maciça.
- iv) Arenito fino com hummocky: bancos acamadados ou lenticulares de arenitos imaturos finos a muito finos predominam em direção ao topo da Formação Serra da Saudade. Algumas camadas são maciças, outras ricas em mica branca detrítica, estratificadas paralelamente ao S0. Entre os estratos ocorrem hummockys, que evidenciam eventos de tempestades.
- v) Ritmito fosfático: unidade pouco espessa (até 20 m), que ocorre acima dos carbonatos retrabalhados e envolta pelos verdetes. São ritmitos areno-pelíticos cinza claros, estratiformes ou lenticulares, ricos em wavelita e

apatita, com teores de P_2O_5 entre 3 e 14%, podendo atingir até 25% em alguns pontos.

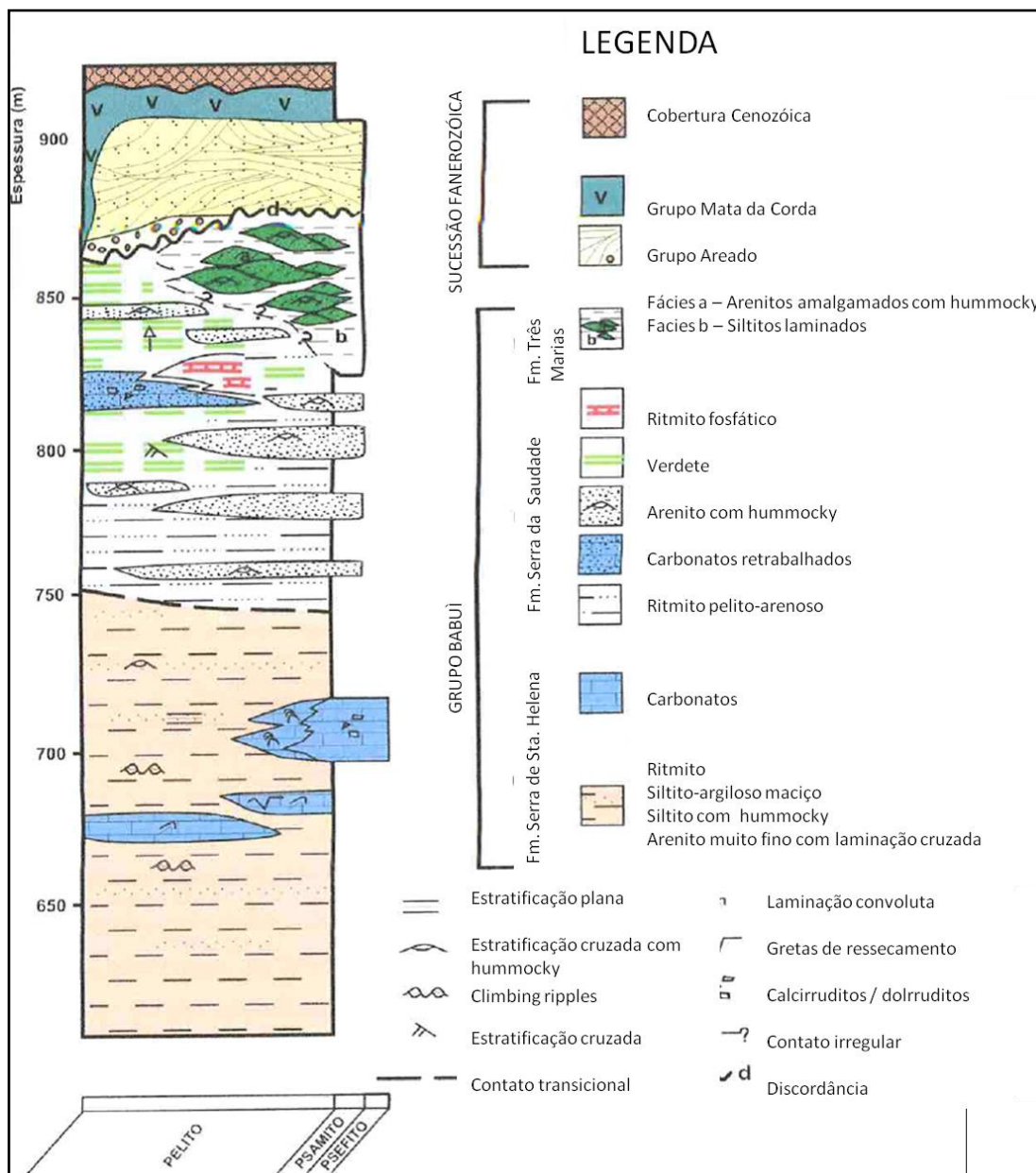


Figura 3. 4: Coluna estratigráfica do Grupo Bambuí na região da Serra da Saudade e adjacências (LIMA, 2005).

No estudo realizado por MOREIRA (2015) sobre o verdete encontrado na região de São Gotardo – MG, a estratigrafia relatada pode ser melhor visualizada na Figura 3. 5.

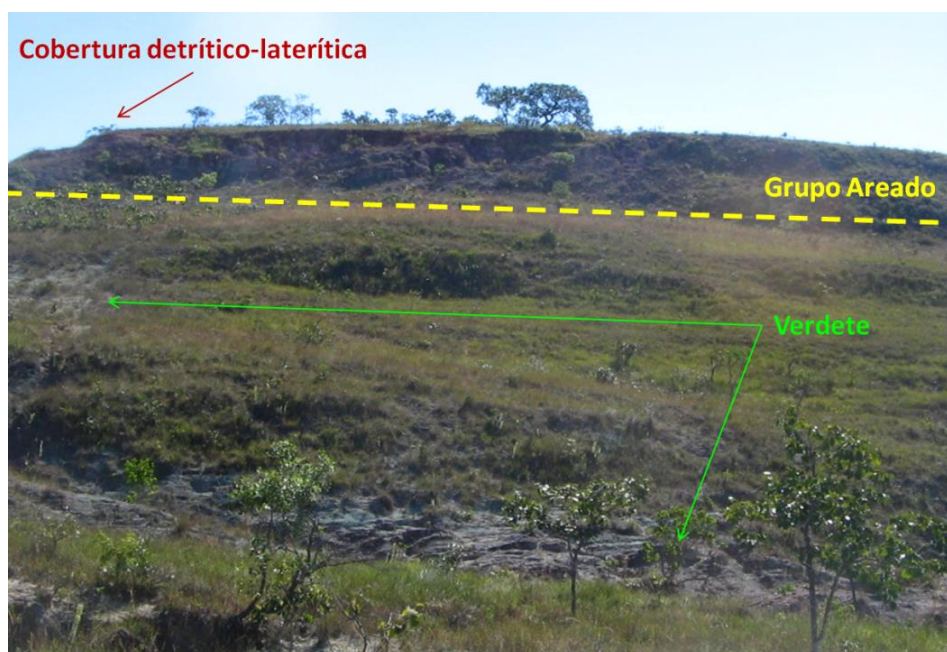


Figura 3. 5: Afloramento mostrando a estratigrafia da região de São Gotardo – MG, detalhando o contato entre o grupo Areado e o verdete do grupo Bambuí (Adaptado de MOREIRA, 2015).

Segundo LIMA (2005) e LIMA et al. (2007), os verdetes apresentam teores de potássio (K_2O) de 7 a 14% e são formados por minerais de argila, quartzo, K-feldspato, albita, mica, glauconita, clorita e opacos. Esses ritmitos areno-pelíticos verdes ocorrem com diferentes graus de fraturamento em função dos dobramentos, e com diversos estágios de alteração intempélica. Quando parcialmente alterada, a rocha assume um aspecto bandado, devido à alternância de lâminas de diferentes colorações.

Os verdetes são formados pela sucessão de camadas de 0,5 a 30 cm, predominando de 2 a 10 cm, que afloram nas porções elevadas da Serra da Saudade, nos arredores de Cedro do Abaeté, com espessuras de até 80 m. São rochas bem estratificadas, com base arenosa e topo silto-argiloso, que podem exibir internamente ciclos de granodecrescência ascendente, conforme pode ser observado na Figura 3. 6, com granulometria variando, na base, de areia fina a siltica até silto-argilosa no topo, mostrando cor verde. A tonalidade verde também pode variar de mais clara na base a mais escura no topo, principalmente quando colide com lâminas argilosas. Assim, à medida que a granulometria decresce, a cor verde torna-se mais intensa, mostrando que

o mineral cromóforo está concentrado nas frações argilosas. Análise difratométrica de raio-X e resultados de microanálise, a partir de amostragem dessas rochas, indicaram que o mineral responsável pela tonalidade verde é a glauconita. Os grãos de glauconita são geralmente inferiores a $3\mu\text{m}$, portanto, na granulometria da argila (LIMA et al., 2007).

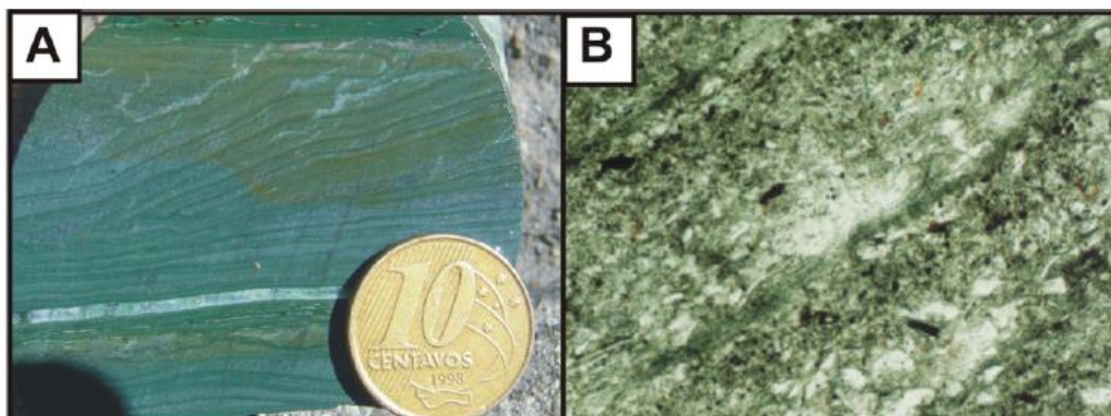


Figura 3. 6: Granodecrescência ascendente. (A) Ritmito areno-pelítico verde (verdete) e (B) Fotomicrografia em luz analisada com aumento 80 X. (LIMA et al., 2007)

Normalmente a glauconita é considerada um elemento de diagnóstico indicativo de ambientes marinhos plataformais com baixas taxas de acumulação. Desenvolve-se, como consequência de alterações diagenéticas de depósitos sedimentares, redução bioquímica e subsequentes mudanças mineralógicas que afetam minerais micáceos como a biotita, sendo também influenciados por processos de decaimento de matéria orgânica de conchas de animais marinhos degradadas por bactérias. Um microambiente levemente redutor formado por organismos em decomposição e migração ascendente de água e gás provenientes das camadas de carvão sotopostas favorecem a formação de glauconita (SUGUIO, 2003). O nome glauconita deriva do grego “ $\gamma\lambda\alpha\upsilon\kappa\omicron\varsigma$ ”, que significa azulado ou verde claro. Já o termo “glaucônia” é usado para designar quaisquer minerais de cor verde, finamente granulados, de hábito micáceo ou em *pellets* (MOREIRA, 2015). Rochas glauconíticas são conhecidas como *Greensand*, *Greenearth*, *Grünerde*, *Terre Verde* (McRAE, 1972 e DOOLEY, 2006 *apud* MOREIRA, 2015).

Uma grande vantagem da rocha verdete frente a outros silicatos é o teor relativamente elevado de K_2O , além do tamanho e a localização do depósito, próximo a importantes regiões agrícolas do Brasil. De acordo com VALARELLI et al. (1993), em área mapeada pelo DOCEGEO na região de Cedro do Abaeté, a reserva de verdete em foi calculada em 1,5 bilhão de toneladas a 11% de K_2O , baseando-se em mapeamento geológico. Em muitos locais da Formação Serra da Saudade, pode-se observar afloramentos do verdete (Figura 3. 7), principalmente durante a estação seca, onde a vegetação que recobre o local fica menos exuberante.



Figura 3. 7: Afloramento do verdete na região da Serra da Saudade.

Isto mostra o potencial deste depósito, além de indicar uma forte possibilidade de lavra a céu aberto, que implica em custos menores de investimento na mineração, quando comparadas com as minas de evaporitos, que são subterrâneas.

3.3 Caracterização tecnológica do verdete

Os primeiros relatos sobre as ocorrências de verdetes na região que compreende a Serra da Saudade datam do início do século XVII, onde os afloramentos foram descritos por bandeirantes e sertanistas como “toazeiros verdes”. As pesquisas geológicas na área

tiveram início na década de 1960, com foco na prospecção de fosfato em Cedro do Abaeté, MG (MOREIRA, 2015).

CHAVES et al. (1971), no Relatório do Projeto Fosfato de Cedro do Abaeté, descreveram os verdetes como argilitos e siltitos com cores variando de verde escuro a azulado, com teores elevados em potássio. Por meio de petrografia convencional, identificaram duas fácies diferentes, sendo um hidro-micáceo, formado por glauconita e illita, com pouco quartzo associado e outro quartzo-micáceo, depositado na borda da bacia, a menores profundidades, onde havia maior contribuição de sedimentos detríticos.

CHAVES et al. (1971) apontaram o potencial dos verdetes na produção de fertilizantes potássicos devido ao alto teor de K_2O da rocha. PEREIRA (1987) realizou a caracterização tecnológica do verdete para utilização como matéria-prima fonte de potássio para a produção de termofosfatos potássicos fundidos. A rocha foi definida como um argilito verde escuro laminado, denso e, às vezes, compacto, apresentando fratura conchoidal. Os principais minerais identificados por difração de raios-X foram a illita e glauconita.

LIMA (2005), a partir de análises petrográficas, difração de raios-X e microsonda eletrônica, identificou a glauconita como mineral cromóforo, além da presença de outros minerais, mica branca, quartzo, albita, microclina, caulinita, clorita, hematita e raramente apatita. De acordo com PIZA et al. (2009) o verdete é composto por cerca de 37% de glauconita, 24% de quartzo, 14% de matriz argilosa marrom clara, 11% de caulinita, 7% de micas e 7% de óxido de ferro, além de poder apresentar também microclina e zircão.

SILVA et al. (2012a) realizaram a caracterização química e mineralógica do verdete de Cedro do Abaeté (MG) para sua aplicação como fonte de potássio no desenvolvimento de fertilizantes alternativos. Através da técnica de fluorescência de raios X, determinou-se que a composição química do verdete possui cerca de 7% de K_2O e 65% de SiO_2 , além de outros óxidos como MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Este teor de potássio está associado

aos minerais de potássio que constituem a rocha, em especial a glauconita, que foi confirmada pela técnica da difração de raios X, pela presença de picos característicos em 2θ em $10,16^\circ$; $22,78^\circ$ e $40,41^\circ$. O teor de SiO_2 está associado à presença de quartzo.

A Verde Fertilizantes LTDA possui um importante projeto na região de São Gotardo – MG, que visa o aproveitamento econômico dos verdetes da região (siltitos glauconíticos) na produção de fertilizantes potássicos. Estimou-se um total de recursos minerais (medidos e indicados) de 1,47 bilhão de toneladas com um teor médio de 9,28% de K_2O e teor de corte de 7,5% de K_2O (MOREIRA, 2015). Em estudo de caracterização tecnológica desta rocha, realizado pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e do Petróleo da Escola Politécnica da USP (2011), algumas constatações descritas a seguir foram feitas.

Através da Fluorescência de raios-X, foi determinada a composição química da amostra, conforme a Tabela III.3 com uma perda ao fogo de 3,0%. Análises de MEV/EDS de partículas, juntamente com difratometria de raios-X, mostraram a presença de quartzo, feldspato e mica, conforme apresentado na Figura 3. 8.

Tabela III.3: Composição química da amostra de verdete da região de São Gotardo em Minas Gerais (LCT-EPUSP, 2011).

Óxido	Teor (%)	Óxido	Teor (%)	Óxido	Teor (%)
SiO_2	60,1	MgO	2,47	TiO_2	0,80
Al_2O_3	15,4	CaO	<0,1	P_2O_5	<0,1
Fe_2O_3	6,37	Na_2O	<0,1	PF	3,0
MnO	<0,1	K_2O	10,7		

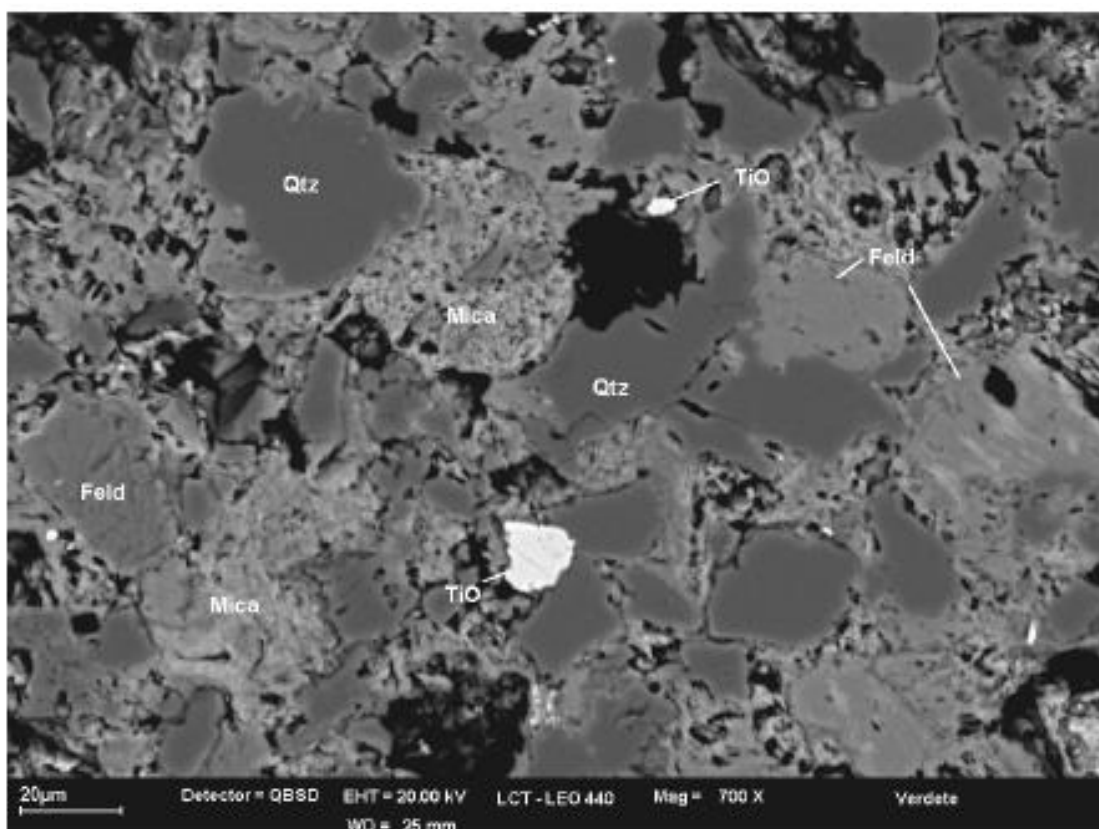


Figura 3. 8: Fotomicrografia de MEV: Fragmento de rocha: Quartzo, feldspato e mica imersas em uma matriz composta por agregados micáceos. Óxido de titânio e zircão também estão presentes (LCT-EPUSP, 2011).

Os minerais portadores de K_2O são a microclina e micas. Do total de K_2O presente nas amostras, 57% está contido na mica e o restante associado ao feldspato potássico. Nesse estudo, não foi possível determinar com exatidão os minerais que constituem a mica. Para avaliar uma eventual liberação dos minerais portadores de potássio em relação ao quartzo, foi feita uma redução granulométrica da amostra, sendo moída abaixo de $150\mu m$. A análise química das frações (Tabela III.4) não evidenciaram variações significativas da composição química para as diferentes composições granulométricas (LCT-EPUSP, 2011).

Tabela III. 4: Composição química do verdete de São Gotardo (MG) por fração granulométrica (Adaptado de LCT-EPUSP, 2011).

	Fração (μm)	-150+105	-105+74	-74+44	-44+37	-37	Total calculado	Total dosado
% Massa	Retida	16,4	11,2	11,4	4,0	57,0	100,0	
	Acum.	16,4	27,6	39,0	43,0	100,0		
Teores (%)	SiO ₂	60,5	60,8	61,2	62,4	59,6	60,2	60,1
	Al ₂ O ₃	15,2	15,3	14,9	14,8	15,6	15,4	15,4
	Fe ₂ O ₃	6,31	6,22	6,04	5,68	6,66	6,44	6,37
	MgO	2,43	2,40	2,28	2,15	2,58	2,48	2,47
	K ₂ O	10,6	10,6	10,5	10,4	10,6	10,6	10,7
	TiO ₂	0,80	0,82	0,78	0,77	0,81	0,80	0,80
	PF	3,01	3,02	3,02	2,78	2,87	2,95	3,03
Distribuição no ensaio (%)	SiO ₂	16,5	11,3	11,6	4,2	56,4	100,0	
	Al ₂ O ₃	16,2	11,1	11,1	3,9	57,7	100,0	
	Fe ₂ O ₃	16,0	10,8	10,7	3,6	58,9	100,0	
	K ₂ O	16,5	11,2	11,3	4,0	57,1	100,0	

Os minerais portadores de potássio apresentaram um grau de liberação global de 42% para o intervalo -150+37μm, com aumento um pouco significativo da liberação em direção aos finos, atingindo 53% na fração -44+37μm, conforme demonstrado nas Figuras 3. 9 e 3. 10. Na forma mista, ocorrem essencialmente em partículas binárias com o quartzo.

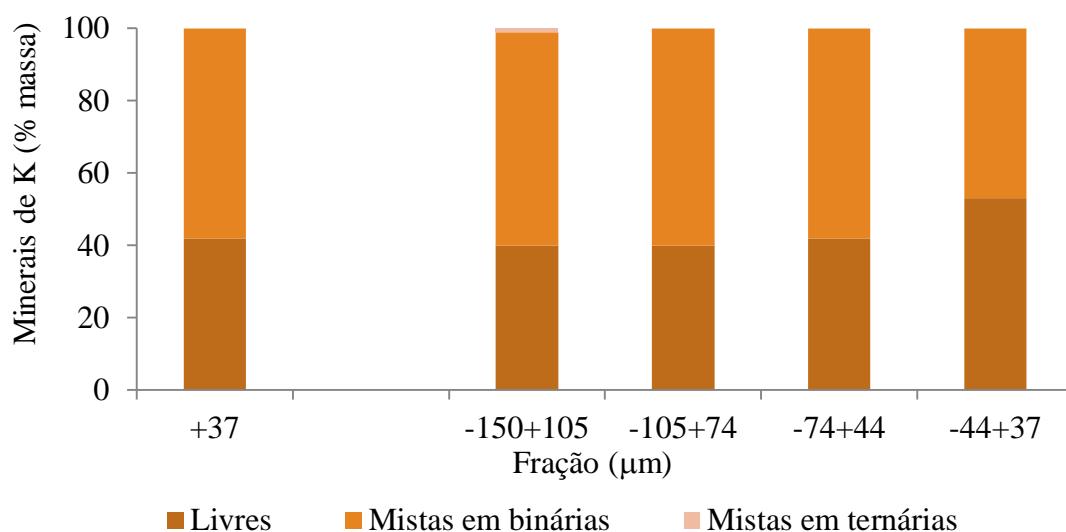


Figura 3. 9: Distribuição das formas de associação dos minerais de potássio por fração granulométrica (Adaptado de LCT-EPUSP, 2011).

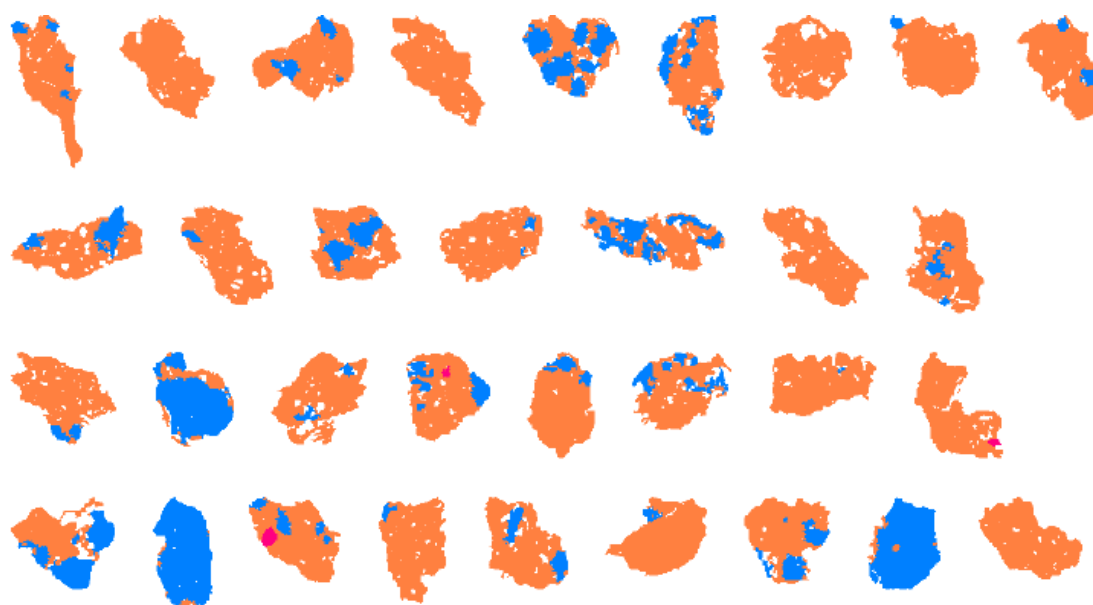


Figura 3. 10: Partículas extraídas das imagens de elétrons retroespalhados para classificação e processamento no MEV-MLA. Fração $-44+37\mu\text{m}$. Em azul, quartzo; laranja, mica + K-feldspato (LCT-EPUSP, 2011).

Os estudos indicaram que, teoricamente, é possível a obtenção de um produto com teor de 13,5% de K_2O , recuperando 50% do potássio contido na forma de micas e feldspato potássico a partir da moagem efetuada. A Tabela III.5 sumariza os principais

parâmetros obtidos pela caracterização da amostra pela Escola politécnica da USP (LCT-EPUSP, 2011).

Tabela III.5: Principais características da amostra de verdete de São Gotardo-MG estudada na caracterização tecnológica (LCT-EPUSP, 2011).

	Fase/Composto/Descrição	%
Composição mineralógica	Quartzo	13
	K-feldspato	29
	Mica	58
	Outros	<1
Composição química	SiO ₂	60,10
	Al ₂ O ₃	15,40
	Fe ₂ O ₃	6,37
	MnO	0,08
	MgO	2,47
	CaO	0,01
	Na ₂ O	0,08
	K ₂ O	10,70
	TiO ₂	0,80
	P ₂ O ₅	0,07
	PF	3,03
Características do produto moído (-150µm)	-150+37µm	43
	Teor de K ₂ O na fração -150+37µm	10,5
	Distribuição de K ₂ O na fração -150+37µm	42,9
	-37µm	57
	Teor de K ₂ O na fração -37µm	10,6
	Distribuição de K ₂ O na fração -37µm	57,1
Partição do K amostra +37µm	K-feldspato	43
	Micas	57

MOREIRA (2015) realizou estudos petrográficos e mineralógicos de amostras de verdetes da região de São Gotardo, e estimou por microscopia ótica a composição mineralógica de glauconita (40-80%), K-feldspato (10-15%), quartzo (10-60%), muscovita (5%) e minerais acessórios (biotita, hidróxido de ferro, zircão e opacos) constituem 1-2% da amostra.

Ainda segundo MOREIRA (2015), a laminação dos siltitos verdes é muito variável, definida pela alternância de níveis argilosos ricos em glauconita, com cor verde escuro e níveis sílticos, ricos em feldspato, quartzo e muscovita, em tons mais claros de verde (Figura 3. 11 A e B). Ocorrem ainda raras lâminas de cor castanha ricas em hidróxido de ferro e biotita. A mica branca, possivelmente muscovita dentrítica, é acicular a lamelar, com tamanho de 2 a 25 μm , e se destaca na matriz glauconítica (Figura 3. 11 B e C). A biotita é lamelar, com tamanho de 2 a 10 μm , possui pleocroísmo castanho claro a escuro, ocorre dispersa na matriz, principalmente nas lâminas quartzo-feldspáticas, alinhada à laminação (Figura 3. 11 D). O feldspato potássico ocorre como grãos sub-arredondados de 5 a 25 μm e está concentrado nas porções mais sílticas, muitas vezes com alteração superficial (Figura 3. 11 D).

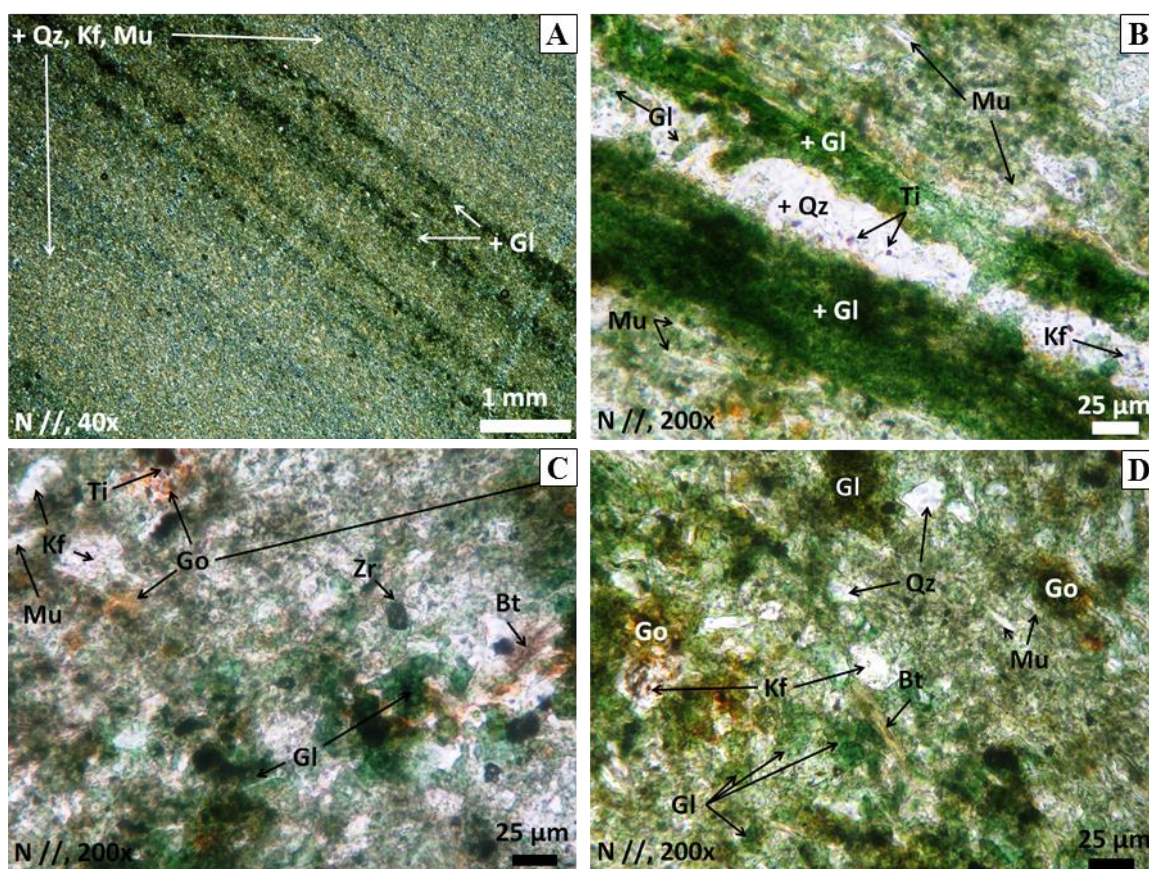


Figura 3. 11: Fotomicrografias de verdetes da região de São Gotardo (MG) mostrando a laminação (A, B) e a mineralogia: glauconita (Gl), K-feldspato (Kf), quartzo (Qz), mica branca (Mu), biotita (Bt), goethita (Go), óxido de titânio (Ti) e zircão (Zr) (Adaptado de MOREIRA, 2015) .

Pela análise dos difratogramas de raios-X de rocha (Figura 3. 12) foi possível identificar que a rocha é constituída essencialmente por Glauconita: $K(Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$; Microclina: $KAlSi_3O_8$; Quartzo: SiO_2 ; e Muscovita: $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ (MOREIRA, 2015)

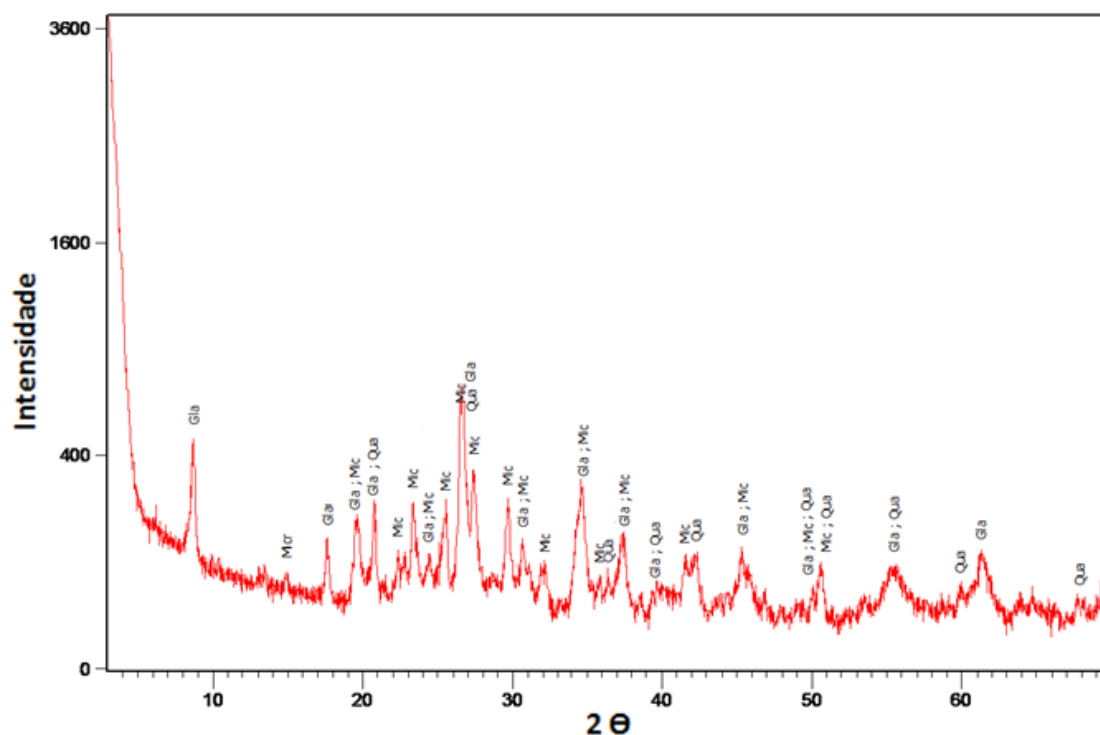


Figura 3. 12: Difratograma de raios-X da amostra (rocha total) - glauconita (Gla), microclina (Mic) e quartzo (Qua) (Adaptado de MOREIRA, 2015)

Em amostras deste verdete moído entre 300 e 212 μ m, as análises em MEV permitiram observar que as partículas são compostas por glauconita, quartzo, K-feldspato, micas, óxido de titânio, óxido de manganês, goethita, zircão e fosfatos de terras-raras (Figura 3. 13), não havendo separação mineral nesta granulometria (MOREIRA, 2015).

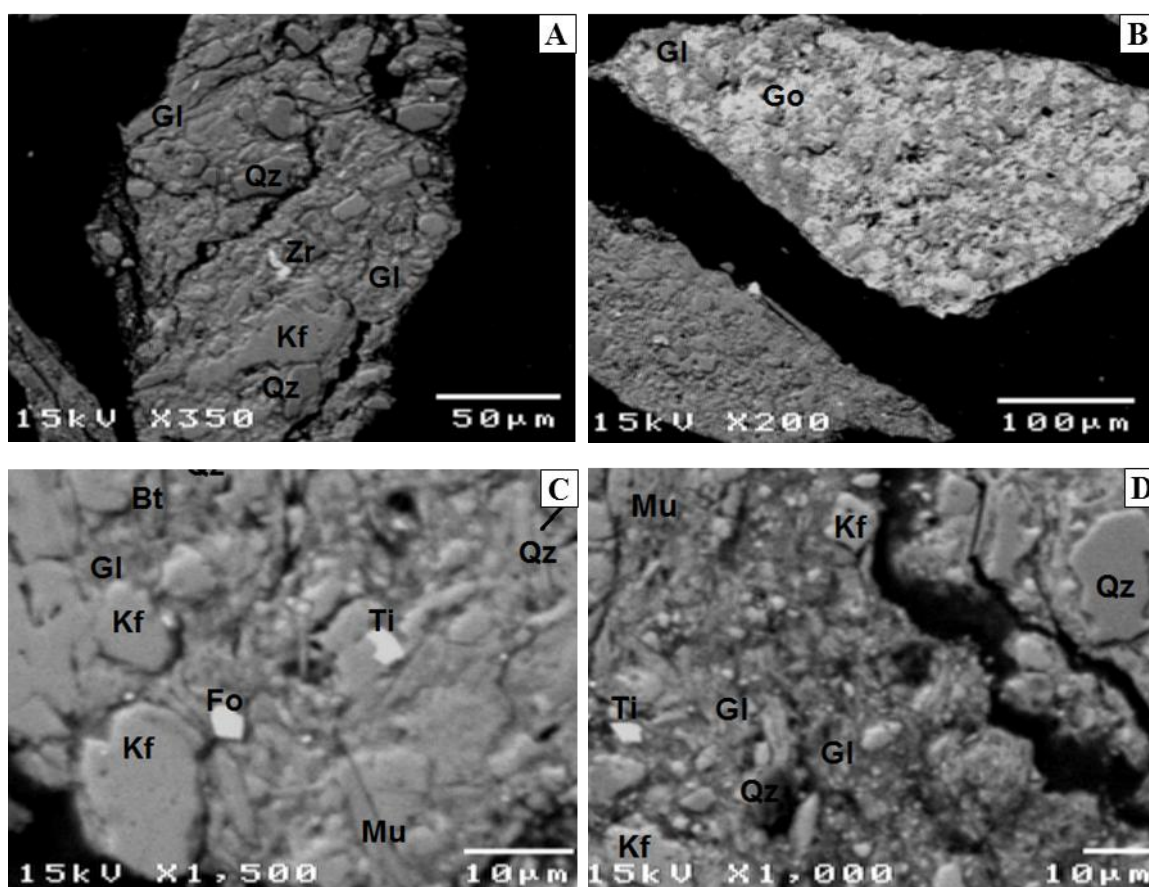


Figura 3. 13: Imagem de elétron retroespalhados obtidas no MEV mostrando a mineralogia da rocha: glauconita (Gl), quartzo (Qz), K-feldspato (Kf), biotita (Bt), muscovita (Mu), zircão (Zr), fosfato de terras-raras (Fo), goethita (Go) e óxido de titânio (Ti) (Adaptado de MOREIRA, 2015).

Os resultados de química mineral, obtidos por análise em MEV/EDS na glauconita, mostram teores médios de K_2O na ordem de 10% neste mineral, indicando alto grau de maturidade dos grãos. Os teores de Al_2O_3 são em média 2,53% e evidenciam substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} e Mg^{2+} nos sítios octaédricos, o que pode ter acarretado em um aumento no teor de K (MOREIRA, 2015). MOREIRA (2015) também determinou fórmula estrutural obtida para a glauconita presente no verdete como $K_{0.35-0.90}(Al_{0.01-0.87}, Fe_{0.71-1.56}, Mg_{0.34-0.70})(Si_{3.76-3.99}, Al_{0.01-0.24})O_{10}(OH)_2$.

O teor de K_2O é o mais importante indicador de maturidade da glauconita, coerente com a tonalidade verde intensa dos grãos, que também caracteriza estágios avançados de evolução (AMOROSI, 1995). A Tabela III.6 apresenta uma comparação da composição

química da glauconita presente no verdete da região de São Gotardo-MG e as citadas por MOREIRA (2015).

Tabela III.6: Composição química média da glauconita presentes nos verdetes da região de São Gotardo e as citadas por MOREIRA (2015).

Óxido	Literatura ⁱ (%)	Verdetes da região de São Gotardo – MG (%)
SiO ₂	28,1 – 57,0	49,10 – 57,23
Al ₂ O ₃	2,2 – 29,1	0,57 – 14,12
Fe ₂ O ₃	3,4 – 44,7	14,10 – 28,15
MgO	0,5 – 11,5	3,05 – 6,69
K ₂ O	0,2 – 9,6	8,55 – 10,64

Os verdetes que ocorrem na região de São Gotardo são então considerados como siltitos de alta concentração de glauconita, com teores médios de K₂O acima de 9%. Desta forma, são denominados de siltitos glauconíticos. Já os verdetes da região de Cedro do Abaeté, destacados em várias pesquisas citadas no item 3.1, são ritmitos areno-pelíticos, de granulometria mais grossa e, aparentemente, com menor proporção de glauconita, refletindo em teores mais baixos de K₂O e mais altos em SiO₂ na forma de quartzo (LIMA et al., 2007).

A glauconita é um material micáceo do grupo de filossilicatos dioctaédricos, ricos em potássio e ferro e de composição química heterogênea. É informalmente denominada como *greensand* – devido à sua cor verde – como é conhecida na região de New Jersey, nos Estados Unidos (DOOLEY, 2006). A Figura 3. 14 mostra um esquema da estrutura cristalina básica das micas e da estrutura cristalina lamelar típica da glauconita. As lamelas do mineral são compostas por três folhas (duas tetraédricas e uma octaédrica). Nas folhas octaédricas há a substituição isomórfica de íons Al³⁺ por Fe²⁺ ou Mg⁺² (SILVA et al., 2013).

ⁱ Foster (1969), Hendricks & Ross (1941), Burst (1958), Thompson & Hower (1975), Birch et al. (1976), Buckley et al. (1978), Dillenburg et al. (2000), Guimarães et al. (2000), Udgata (2007), Baioumy & Boulis (2012), Li et al. (2012), Harding et al. (2014).

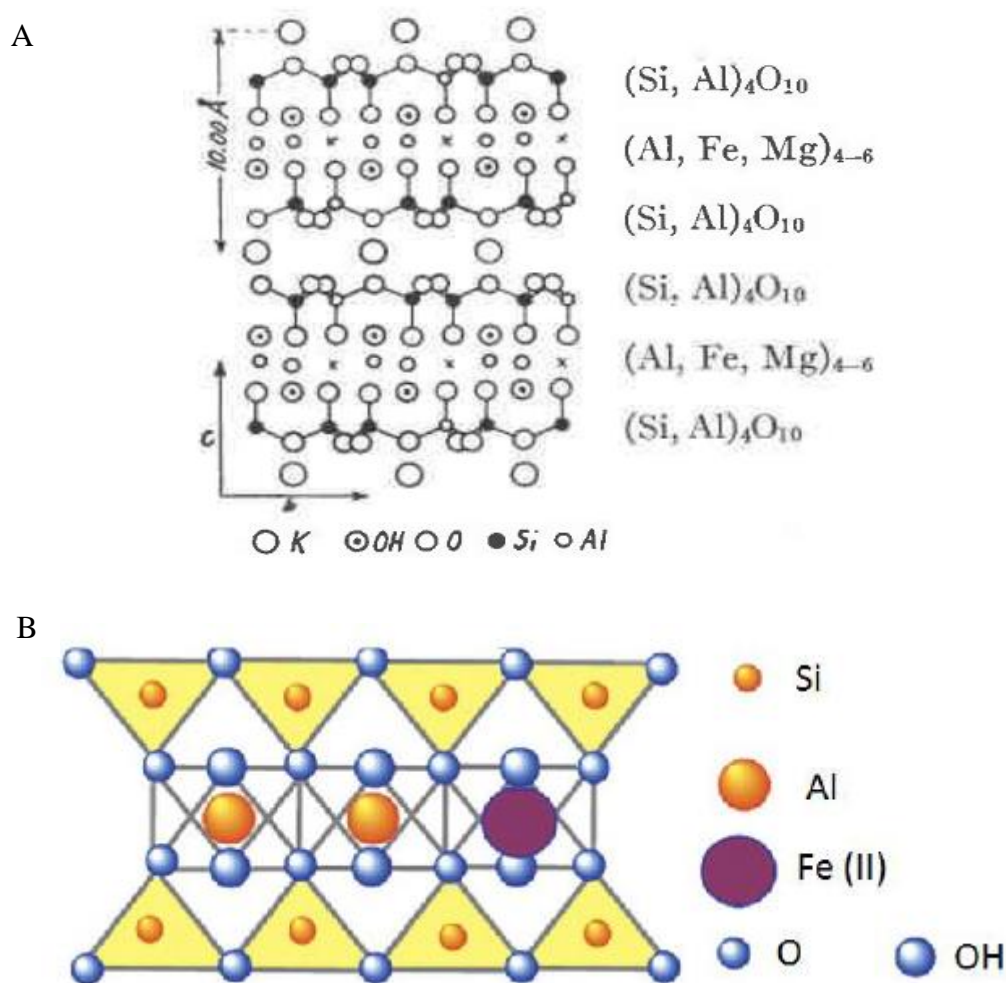


Figura 3. 14: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das micas (adaptado de GRUNER, 1935) e da estrutura cristalina lamelar da glauconita (adaptado de CHESHIRE e BISH, 2012).

Quanto aos silicatos potássicos, os mesmos são expressos quimicamente como KAlSi_3O_8 . A estrutura dos feldspatos (Figura 3.15) consiste em uma infinita rede de tetraedros de SiO_4 , bem como de AlO_4 , que pode ser considerada uma derivação das estruturas de SiO_2 através da incorporação de Al na rede tetraédrica e concomitante entrada de K^+ em vazios disponíveis (KLEIN, 2002). Os feldspatos costumam ter um de cada quatro Si^{4+} substituído por Al^{3+} . O desequilíbrio resultante é compensado pela entrada de íons de potássio na estrutura cristalina (LIRA e NEVES, 2013).

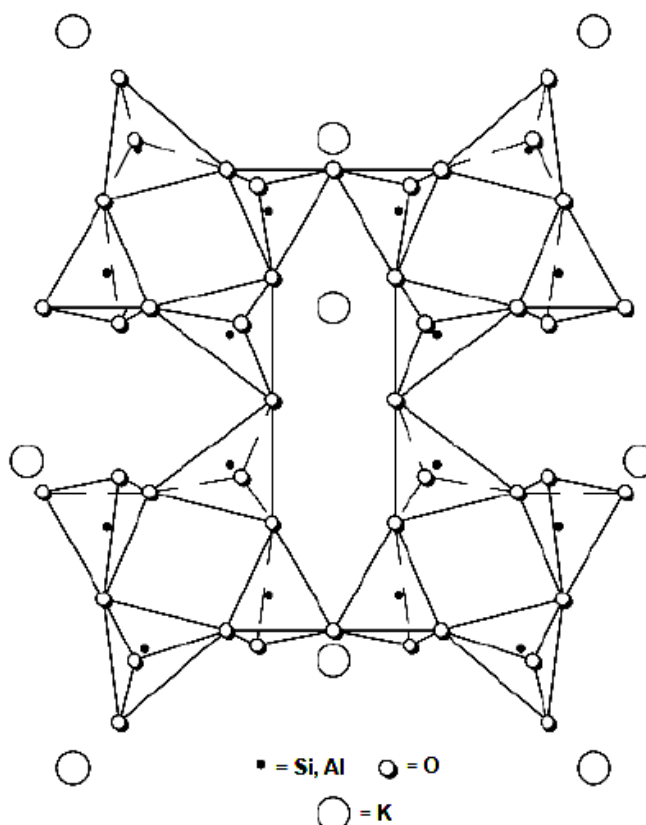


Figura 3. 15: Estrutura cristalina típica dos feldspatos potássicos (Adaptado de LIRA e NEVES, 2013)

3.4 Determinação do potássio disponível para rochas potássicas silicatadas de baixa solubilidade em água

A avaliação da disponibilidade do potássio proveniente de fontes minerais não convencionais, de baixa solubilidade em água, foi no passado um entrave para sua recomendação como fertilizante mineral. A inexistência de metodologias específicas para determinação do potássio disponível para as plantas dificultou a comprovação da eficiência deste tipo de rocha para uso como fertilizante. Além disso, em função da natureza da rocha, o K pode ser mais facilmente removido, dependendo do tipo de extrator utilizado. Assim, a função do extrator é atuar quebrando a energia que prende o nutriente na estrutura mineral, tornando-o disponível para as plantas (MORETTI, 2012).

A rizosfera é a região onde o solo e as raízes das plantas entram em contato. Através da exsudação de ácidos orgânicos de algumas plantas, foi possível identificar e quantificar a presença dos ácidos acético, cítrico, láctico, oxálico, butírico e propiônico em amostras da rizosfera de alguns tipos de plantas. Estes estudos são muito importantes, pois, se a planta exsuda ácidos orgânicos e estes ácidos atuam na solubilização de minerais, podem-se utilizar estes mesmos ácidos como extratores para determinar o conteúdo disponível de um determinado nutriente no solo. Desta forma, é de se esperar que os teores encontrados por estes extratores apresentem melhor correlação com o que a planta é realmente capaz de extrair (MORETTI, 2012).

PEREIRA e KORNDORFER (2011) realizaram um amplo estudo com diversos extratores visando refletir a disponibilidade de potássio para as plantas através de diferentes fontes do nutriente. O ácido cítrico e o tartárico foram os extratores que apresentaram as melhores correlações na disponibilização do potássio, medido pelo total de potássio extraído (absorvido pelas plantas) em função da quantidade, em % de potássio solúvel em relação ao potássio total na fonte do nutriente. De acordo com SILVA et al. (2012b), ácidos orgânicos de baixa massa molecular, como o ácido cítrico e o oxálico, são utilizados como extratores padrão em estudos de cinética de liberação de potássio em solos uma vez que podem facilitar a intemperização de minerais pela formação de compostos nos quais o potássio encontra-se mais disponível.

O extrator a base de ácido cítrico já consta inclusive no manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos sendo utilizado em análises de determinação de fósforo e potássio solúvel para fertilizantes de baixa solubilidade em água (MAPA, 2014).

3.5 O tratamento térmico através da calcinação

A calcinação é o nome dado à reação química de decomposição térmica, usada para transformar o calcário (CaCO_3) em cal (CaO), liberando gás carbônico (CO_2), bem como outras reações análogas, nos quais esta remoção de gás está envolvida. Trata-se de um processo vigorosamente endotérmico, não reversível (ou de reação inversa

extremamente lenta), podendo envolver a oxidação e mudança de cor do material. Na prática, o conceito calcinação é empregado de maneira ampla e descreve o tratamento aplicado a quaisquer substâncias sólidas (por exemplo, minérios) visando à remoção de uma fase volátil quimicamente ligada a um determinado sólido, a decomposição térmica (de uma ligação química), a produção de um óxido (quimicamente semelhante à cal) ou a mudança de uma estrutura em substâncias cristalinas (LÚCIO, 1977).

O processo de calcinação consiste em submeter o material a temperaturas elevadas (em geral abaixo do ponto de fusão), podendo ser necessária a abstenção de ar atmosférico. Uma característica desse processo é o uso de uma fase gasosa para transferir o calor necessário e, simultaneamente, arrastar os produtos gasosos da decomposição. A cinética da calcinação é governada especialmente pela temperatura e pelo tempo de residência. No entanto, outros fatores, como o diâmetro de partículas e a porosidade também influenciam a taxa de conversão. A estrutura e a morfologia do calcinado sofrem modificações com a exposição ao calor – tão mais profundas quanto maior forem a temperatura e a duração do processo (HECK, 2007).

A calcinação possui extrema importância industrial, por exemplo, na fabricação de cimento e produção de óxido de alumínio (corundum). Industrialmente os processos de calcinação são realizados em fornos verticais, rotativos ou de leito fluidizado. A escolha do tipo de forno depende forma de agregação física do material, do tipo de combustível disponível para a decomposição térmica dos compostos e do prévio aquecimento dos fornos (LÚCIO, 1977).

Fornos do tipo mufla são comumente utilizados em laboratórios para ensaios de calcinação em pesquisas. A calcinação em escala laboratorial pode ser realizada utilizando cadinhos ou cápsulas que podem ser de metal (platina, prata, níquel, etc.), porcelana, amianto, etc. Os cadinhos são colocados em balança, faz-se a tara e, então, são pesados os materiais que se desejam calcinar. A partir deste ponto, os cadinhos são colocados dentro do forno para a realização dos ensaios. Trata-se de um forno no qual o material a ser calcinado não tem contato com o combustível e com os produtos da combustão, como os gases de combustão e partículas finas do material calcinado que

são arrastadas pelos gases. São normalmente aquecidos até a temperatura desejada por condução, convecção ou radiação a partir de elementos de aquecimento presentes nas resistências elétricas. Como não existe combustão envolvida e o sistema de isolamento térmico evita perdas de calor para o ambiente, o controle de temperatura do sistema é bastante eficaz, permitindo grande uniformidade na leitura da temperatura interna (SCHNUG e HANEKLAUS, 1996).

3.6 Métodos e técnicas de caracterização

A caracterização é aplicada quando se deseja estudar um minério novo, o qual ainda não foi estudado detalhadamente, de modo que este estudo seja a primeira etapa no desenvolvimento de um processo, projetado especialmente para este minério. Também pode ser utilizada para entender as mudanças que ocorrem em um minério, quando o mesmo é submetido a algum tipo de processamento, visa gerar informações para que os objetivos do processo sejam maximizados (VALADÃO e ARAÚJO, 2012).

Diversos métodos e técnicas devem ser aplicados para uma boa caracterização. Um mesmo método instrumental ou de imagem, por melhor e mais completo que seja, deixa, em geral, resultados duvidosos e/ou ambíguos. Assim, métodos e técnicas diversos são empregados, gerando dados parcialmente redundantes, os quais devem convergir para conclusões consistentes e coerentes (LUZ et al., 2010b).

3.6.1 Termogravimetria (TGA/DSC)

A Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) permitem investigar as características térmicas de substâncias como minerais ou polímeros. O princípio da medição da análise por TGA consiste em inserir uma amostra em uma atmosfera de nitrogênio ou ar sintético e submetê-la a uma taxa constante de aquecimento, enquanto se mede a variação de massa da amostra durante este processo. Uma perda de massa indica uma transformação da substância analisada (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

A Calorimetria Diferencial por Varredura é uma técnica de medir a energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura próxima de zero entre uma substância e um material inerte de referência, onde ambos são expostos a regimes idênticos de temperatura em um ambiente aquecido ou resfriado a uma taxa controlada (BHADESHIA, 2002). Devido à versatilidade e alta significância das saídas analíticas, o calorímetro diferencial por varredura (DSC) é o método mais frequentemente empregado para análises térmicas e pode ser usado para investigar as estruturas de uma grande variedade de materiais. Entre informações típicas das medições do DSC, pode-se citar (i) temperaturas características (fusão, cristalização, transições polimórficas, reações, transição vítrea); (ii) fusão, cristalização, transformação e aquecimento de reação (entalpia); (iii) cristalinização de substâncias semi-cristalinas; (iv) decomposição, estabilidade térmica (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; BHADESHIA, 2002).

3.6.2 Difratometria de raios-X (DRX)

O método permite a identificação de minerais e compostos cristalinos, através da colisão de raios-X sobre a amostra. A difração é fenômeno que se dá devido ao desvio na propagação retilínea dos raios-X, que são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, conforme regido pela Lei de Bragg, descrito pela equação 1

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; d é a distância entre os planos paralelos sucessivos na estrutura cristalina, planos difratantes com índice de Miller (hkl); e θ o ângulo de incidência e difração de um feixe de raios-X relativamente a um dado plano atômico (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; VALADÃO e ARAÚJO, 2012).

O resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico, denominado difratograma, cujas variáveis são o ângulo 2θ (eixo das abscissas) e a intensidade dos

picos difratados (eixo das ordenadas). Os picos são produzidos quando, para um dado valor de θ , um plano atômico possuirá distância interplanar “d” que satisfaça à Lei de Bragg, e assim ocorre a difração. As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração. Cada estrutura cristalina possui um padrão difratométrico característico. A interpretação dos resultados é feita a partir da comparação dos resultados obtidos com um banco de dados (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de Raios-X Dispersivo em Energia (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura consiste no uso de um Microscópio para observar as superfícies minerais e, quando associado a um Espectrômetro de Raios-X Dispersivo em Energia, permite identificar os elementos químicos existentes em uma determinada amostra. O Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito versátil e usado para a análise microestrutural de materiais sólidos. É uma ferramenta muito importante devido à sua elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química (VALADÃO & ARAÚJO, 2012).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. O equipamento é capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens produzidas possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados (LUZ et al., 2010b).

3.6.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Esta é uma técnica de caracterização largamente utilizada para determinação da composição química de amostras minerais. A fluorescência de raios-X consiste na emissão de raios-X secundários característicos (ou fluorescentes) a partir de um material que foi excitado através de bombardeamento com raios-X ou raios gama de alta intensidade. Quando o material é exposto a este bombardeamento, a ionização de seus átomos pode ocorrer, expulsando um ou mais elétrons do átomo. A remoção dos elétrons desta forma faz com que a estrutura eletrônica do átomo se torne instável, o que propicia que elétrons de orbitais mais altos caiam para orbitais mais baixos para preencher os espaços deixados. Ao caírem, a energia é liberada na forma de um fóton, que é igual a diferença de energia entre os orbitais envolvidos. Desta forma, o material emite radiação, a qual possui características de energia dos átomos presentes na amostra (BECKHOFF et al., 2006).

3.6.5 Espectrometria de Infravermelho (FTIR)

A espectrometria no infravermelho (espectrometria IV) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula – chamados nesse caso de níveis vibracionais (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; VALADÃO e ARAÚJO, 2012).

Se a molécula receber radiação eletromagnética com, exatamente, a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz (energia) será absorvida, desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que ocorra a vibração da ligação química e esta apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar devido a essa vibração. A fim de se fazer medidas em uma amostra, um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Pode-se registrar a quantidade de energia absorvida ou até mesmo espalhada, mas na

espectrometria IV é mais comum utilizar a energia transmitida, ou seja, a energia que sobra após a amostra absorver a radiação incidida. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400 cm^{-1}) um gráfico pode ser construído, sendo a abscissa o valor da energia (lembrando que a equação de Planck relaciona comprimento de onda com energia), em que comumente utiliza-se "número de onda" (unidade cm^{-1}) e transmitância em % no eixo vertical (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização

Baseando-se nos resultados de caracterização do silito glauconítico levantados na pesquisa bibliográfica, foram determinadas as espécies minerais em que o potássio está contido, como essas espécies estão distribuídas na matriz mineral e se haveriam meios de realizar a concentração do potássio. Para complementar a caracterização do silito glauconítico, foi também avaliada a solubilidade do potássio na rocha para confirmar a necessidade do tratamento térmico para aumentar a solubilização e disponibilidade do mesmo como fonte de nutrientes para as plantas. Este valor foi tomado como valor de referência para os ensaios subsequentes.

Tendo como referência os estudos de EICHLER (1983), um lote representativo de 20kg de silito glauconítico, oriundo de sondagens realizadas na região de São Gotardo pela empresa Verde Fertilizantes LTDA, foi amostrado, seco a 105°C em estufa, quarteado, moído a uma granulometria menor do que 74µm em um moinho de painelas e, por fim, misturado com calcário calcítico de mesma granulometria. As amostras desta mistura moída foram então submetidas às seguintes caracterizações:

- Análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de Raios-X para obtenção da composição química dos elementos majoritários, realizada pelo laboratório Bureau Veritas Minerals Brasil, em Vespasiano-MG. A perda ao fogo (LOI – Loss of Ignition) foi realizada por calcinação da amostra a 1000°C. Esta análise definiu a quantidade total de K₂O existente na mistura de verdete e calcário, a qual é a referência para a determinação do conteúdo solúvel de potássio após os diversos tratamentos térmicos.

- Identificação das espécies minerais presentes no verdete e no calcário calcítico através da técnica de difratometria de raios-X.

- Análise em microscopia eletrônica de varredura associada a espectrômetro de raios-X dispersivo em energia para avaliação da morfologia das partículas.
- Identificação de grupos químicos por espectrometria de infravermelho.
- Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (TGA-DSC), realizada no *Minerals Technologies Incorporated, Analytical Services Group*, localizado em Easton, Pensilvânia, EUA. O equipamento utilizado foi um Netzsch, modelo STA 409CD Platinum furnace 1500°C upper limit, nas condições de temperatura variando de temperatura ambiente até a fusão do material com taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta análise foi realizada através da empresa Verde Fertilizantes LTDA. Baseado no resultado desta análise foram definidas as temperaturas dos ensaios de tratamento térmico em forno mufla, visando à obtenção do material calcinado (produto) para caracterizações.
- Determinação de potássio solúvel em água e em solução extratora de ácido cítrico a 2% m/m para a mistura, segundo metodologia adaptada do MAPA (MAPA, 2014).

As amostras de material calcinado foram também submetidas à caracterização química e mineralógica com relação à identificação de fases cristalinas por DRX. As amostras foram preparadas com partículas menores que 150µm e submetidas à análise. As amostras calcinadas a diversas temperaturas foram avaliadas no equipamento PHILIPS (PANALYTICAL), sistema X'Pert-APD, controlador PW3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00 (Figura 4. 1).



Figura 4. 1: Equipamento utilizado para as análises de Difração de Raios-X.

A avaliação de morfologia das amostras de material calcinado, assim como a de mistura, foi realizada utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL 6360 LV) associado a espectrômetro dispersivo em energia, pertencentes ao Centro de Microscopia da UFMG (Figura 4. 2).



Figura 4. 2: Equipamento utilizado para as análises de MEV/EDS.

A espectrometria na região do infravermelho foi realizada em aparelho BRUKER ALPHA para auxiliar na identificação grupos minerais presentes no siltito glauconítico e nos produtos do tratamento térmico, bem como confirmar a presença de grupos funcionais inorgânicos como o carbonato presente no calcário calcítico.

4.2 Ensaios térmicos

Os ensaios térmicos foram realizados com objetivo de identificar as transformações mineralógicas ocorridas nos minerais de origem do siltito glauconítico durante o processo térmico e os minerais formados que podem conferir maior solubilização do potássio. Uma mistura do minério siltito glauconítico e calcário calcítico foi preparada e tratada em mufla, marca Jung, modelo 7014 – ano 2010, nas temperaturas determinadas pelos resultados obtido pelo TGA-DSC. Os ensaios de calcinação foram realizados com tempo de reação no patamar de temperatura pré-determinado de 30 minutos, tendo como referência os estudos realizados por EICHLER (1983).

Foi avaliado se a liberação de potássio da estrutura silicatada da rocha está relacionada à necessidade de formação de fase líquida, caracterizada pela fusão do material à medida que a temperatura aumenta. Para isso foi realizada uma análise visual de todas as amostras calcinadas.

Foi determinada também a curva de temperatura que mostra o resultado de extração do K_2O da mistura siltito glauconítico com calcário calcítico de acordo com a temperatura do tratamento térmico da mistura.

4.3 Avaliação do conteúdo de potássio disponível

O método para avaliação do conteúdo de potássio disponível utilizado neste trabalho foi adaptado da metodologia do MAPA, item 7.2 do Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos (MAPA, 2014).

No entanto, conforme pesquisa de extratores realizada por PEREIRA e KORNDORFER (2011), para fontes de potássio submetidos a tratamento térmico, recomenda-se a solução extratora de ácido cítrico 2% m/m em uma proporção de 1:500 de sólido para solução extratora, estando a solução extratora a uma temperatura próxima à ebulição. Adotou-se, portanto, os procedimentos descritos a seguir e ilustrados na Figura 4. 4.

Preparo das amostras: Foram preparadas 500g de mistura de silito glauconítico e calcário para cada ensaio térmico. Após a calcinação das amostras em mufla, as mesmas foram rapidamente resfriadas borrifando água sobre elas. Em seguida, foram colocadas para secar e resfriar ao ambiente. Cada uma das amostras calcinadas foi moída em moinho pulverizador, devido à sinterização do material, até uma granulometria 100% passante em 150 μm . Em seguida, as amostras moídas foram amostradas em quarteador tipo “Jones” para obtenção de amostras próximas a 250g.

Preparo da solução extratora de ácido cítrico a 2% m/m: Foram medidos 2g de ácido cítrico para cada 98g de água destilada; homogeneizando com auxílio de um agitador magnético durante 5 minutos aproximadamente e, em seguida, a solução foi transferida para um frasco, devidamente rotulado.

Extração na chapa aquecedora: Foi pesado 0,1g das amostras que foram quarteadas e com granulometria menor 150 μm e colocadas em erlenmeyer de 125mL. Adicionou-se ao recipiente 50mL da solução extratora (para manter a proporção 1:500). Os testes foram realizados em duplicata para cada condição de tratamento térmico. A chapa aquecedora foi aquecida até a temperatura 95°C, a qual foi mantida por 15 minutos, sem fervura.

Resfriamento e filtração: Após a amostra de material calcinado ter sido lixiviada no processo de extração, deixou-se resfriar e todo o conteúdo foi transferido para um balão de 100mL, lavando o erlenmeyer com pequenas porções de água destilada, completando o volume. Todo o material foi filtrado por filtração simples, utilizando papel de filtro faixa preta (porosidade: 7,5 μm , gramatura: 85g/m²).

Determinação do K_2O solúvel da amostra em fotômetro de chamas: Foi feita a diluição necessária e, em seguida, realizada a leitura da concentração de potássio extraído (em ppm) da solução obtida, através do fotômetro de chamas Micronal, modelo B-462 (Figura 4. 3).



Figura 4. 3: Fotômetro de chama – Laboratório da Verde Fertilizantes LTDA.

Os cálculos podem ser expressos da seguinte forma:

$$\textit{Leitura} \times \textit{FD} = b \quad (2)$$

$$b \times \textit{Volume final do balão} \left(100 \text{ mL} \times 0,001 \frac{\text{L}}{\text{mL}}\right) = c \quad (3)$$

$$\frac{c \times 100\%}{\textit{Massa da amostra do calcinado (mg)}} = \%K_2O \textit{ sol.} \quad (4)$$

Em que a leitura no fotômetro é feita em ppm, o fator de diluição (FD) é 10 vezes, b medido em mg/L e c em mg de K_2O .

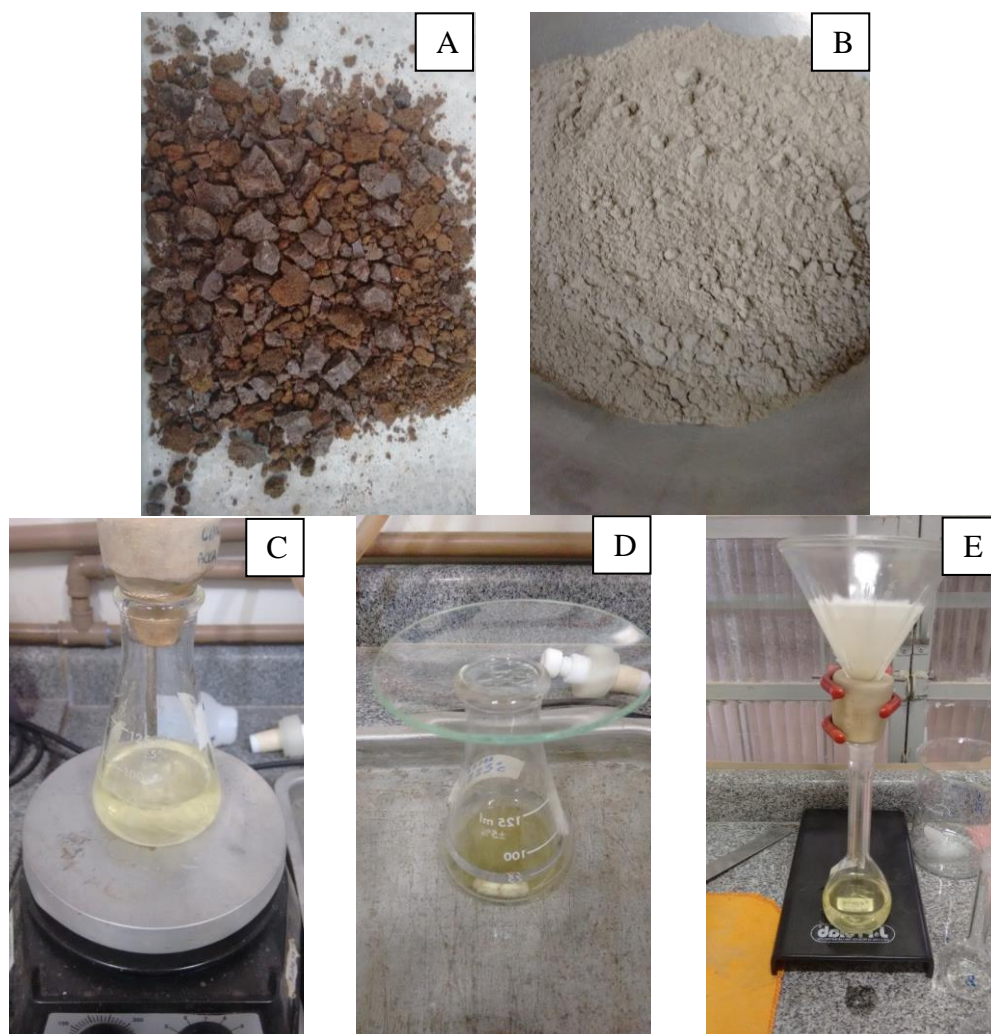


Figura 4. 4: Etapas do procedimento de determinação do potássio disponível nas amostras de material calcinado. A) Material calcinado após saída da mufla. B) Material calcinado moído abaixo de $150\mu\text{m}$ e homogeneizado. C) Extração em chapa aquecedora com proporção de 1:500 (minério calcinado: Solução extratora) com a solução de ácido cítrico 2% m/m. D) Resfriamento da solução após a extração. E) Filtração da solução.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização química e mineralógica da mistura

A Tabela V. 1 apresenta a composição química da amostra de silito glauconítico e calcário utilizada nos ensaios térmicos, obtida através da análise de espectrometria de fluorescência de Raios-X.

Tabela V. 1: Composição química da mistura de silito glauconítico e calcário utilizada nos ensaios térmicos.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
%	40,72	11,53	29,76	4,97	7,16	5,14	0,12	0,11	0,09	0,61

Pode-se avaliar pela análise química acima que o teor de K₂O total da amostra é de 7,16%. Este valor indica o conteúdo máximo de potássio que pode ser solubilizado, caso o processo de conversão alcance 100% de eficiência. Destaca-se também um alto teor de SiO₂, oriundo dos silicatos do silito glauconítico e de CaO, proveniente do calcário calcítico. A presença de Mg e Fe são devidos à glauconita, há também a presença de manganês (Mn), que é considerado um microelemento com importante função na agricultura.

A análise por difração de raios-X da mistura entre silito glauconítico e calcário, mostrada na Figura 5. 1, identificou a presença de calcita (CaCO₃), proveniente do calcário calcítico, além de glauconita ((K,Na)(Fe⁺³,Al,Mg)₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂), muscovita (KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂), microclina (KAlSi₃O₈) e quartzo (SiO₂), como constituintes da rocha silicatada.

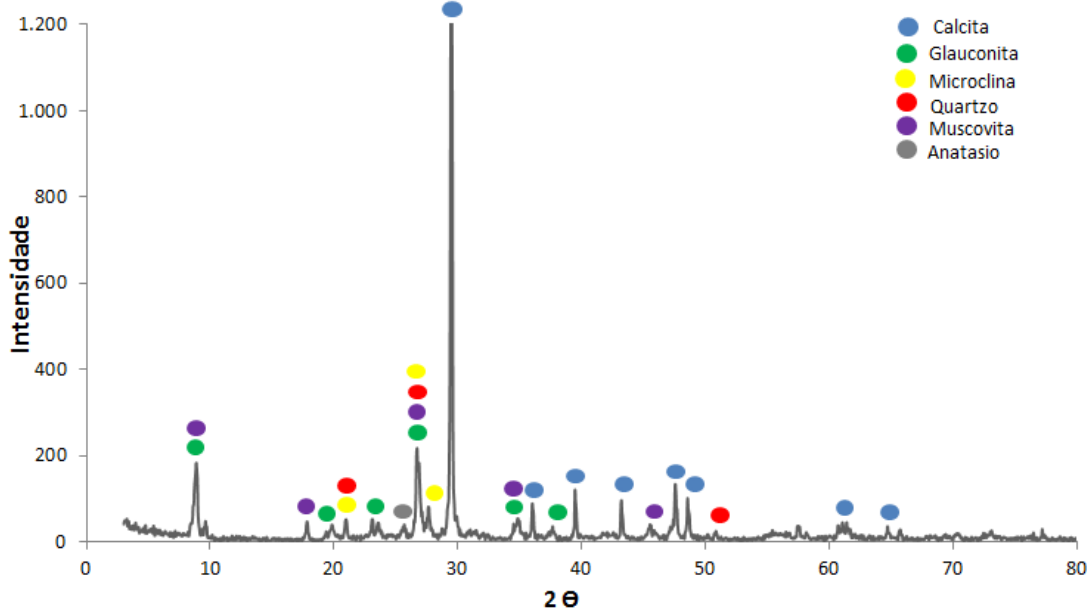


Figura 5. 1: Difratograma da mistura entre silito glauconítico e calcário

Os picos em maior número e de maior intensidade foram os da calcita, confirmando o resultado da composição química, que apresentou aproximadamente 30% de CaO (óxido obtido na decomposição do CaCO_3). Os picos referentes aos silicatos de potássio do silito glauconítico (glauconita, muscovita e microclina), além do quartzo, foram semelhantes aos identificados no difratograma no estudo do verdete de São Gotardo realizado por MOREIRA (2015). A presença de glauconita foi confirmada dos picos em 10,1 Å (100), 2,59 Å (100), 4,53 Å (80), 3,33 Å (60) e 2,40 Å (60) (ANTHONY et al., 2001). A presença de Anatásio (TiO_2) também corrobora aos achados da fluorescência de raios-X da mistura, assim como da caracterização do verdete de São Gotardo feita pelo LCT-EPUSP (2011).

A análise no MEV/EDS da mistura revelou a forma e como as partículas de calcário e do silito glauconítico, ambos moídos separadamente a uma granulometria 100% abaixo de 74µm, estão distribuídas após os materiais terem sido misturados. A Figura 5. 2 mostra uma grande diversidade de tamanho de partículas em uma imagem ampliada 200 vezes. Foram analisadas 6 partículas/regiões identificadas na figura por análise química qualitativa por EDS.

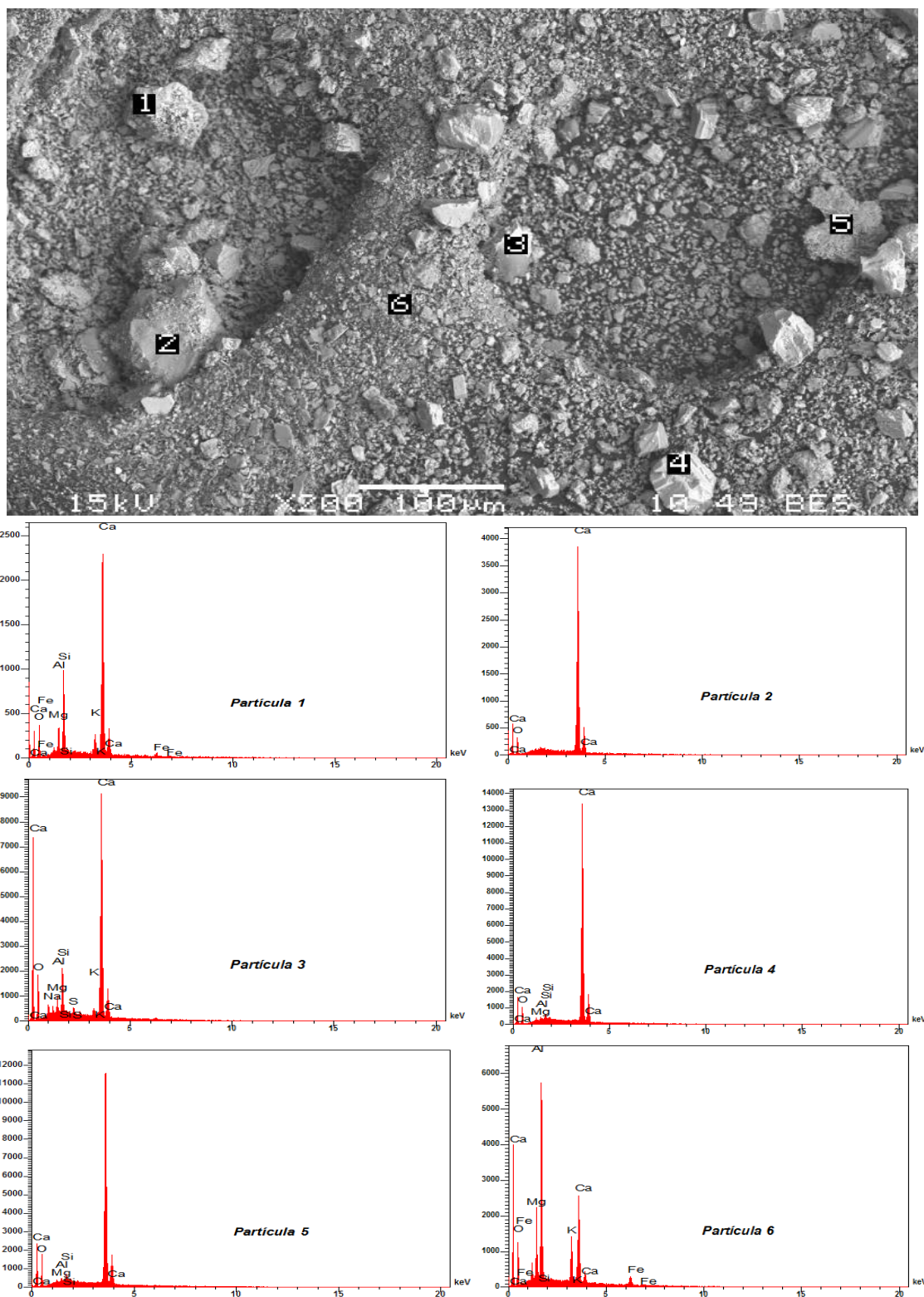


Figura 5. 2: Imagens de elétrons retroespalhados para a amostra de mistura de siltito glauconítico e calcário com as respectivas análises químicas qualitativas das partículas destacadas.

Tendo como base os resultados das análises qualitativas do EDS, pode-se inferir que a partícula 2 é puramente de calcita, enquanto que as partículas 4 e 5 também são quase que totalmente de calcita, apresentando apenas uma pequena porção de quartzo proveniente do siltito glauconítico como fonte de silício. Todas estas partículas são de tamanho maior, evidenciando que a calcário é menos friável que o siltito glauconítico no processo de moagem, ou seja, o siltito glauconítico gera partículas mais finas na sua distribuição granulométrica. A dureza do calcário calcítico é de 3 mohs (SAMPAIO e ALMEIDA, 2008), enquanto que a da glauconita, principal mineral constituinte do siltito, é de 2 mohs (MOREIRA, 2015).

A partícula 6 é a de granulometria mais fina e apresenta a maior proporção dos elementos K, Al, Mg e Fe, evidenciando a presença da glauconita. A partícula 1 também apresenta os elementos da glauconita, porém em intensidade menor tendo em vista também uma forte proporção de Ca evidenciando que se trata de uma partícula maior de calcita com partículas mais finas de glauconita dispersas na sua superfície. A partícula 3 também possui Ca e K na análise, porém não apresenta Fe, o que pode demonstrar ser uma partícula de calcita com partículas finas de microclina agregadas.

Outra caracterização realizada no siltito glauconítico, calcário calcítico e na mistura composta pelas 2 substâncias foi através da técnica do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR – (Figura 5. 3). A análise do siltito glauconítico (Figura 5. 3A) revelou a presença de bandas características de glauconita em 3622 e 3558cm^{-1} (estiramento da hidroxila) (FARMER, 1974), 1656cm^{-1} (flexão da hidroxila) e 970cm^{-1} (estiramento das ligações Si-O) (OSPITALI et al., 2008), sendo a de maior intensidade. Algumas bandas relativas aos modos de deformação referentes às ligações Si-O-Fe e Si-O em 521cm^{-1} e 458cm^{-1} também foram observadas (SILVA et al., 2013). As bandas identificadas em 793 , 680 e 522cm^{-1} sugerem a presença de quartzo, enquanto as de valores 642 , 592 e 433cm^{-1} são típicos do feldspato potássico microclina (FARMER, 1974). A muscovita também possui bandas em 680 e 433cm^{-1} . A longa banda que se estende na faixa de 900 - 1200cm^{-1} também compreende picos característicos de quartzo e microclina, que podem estar superpostos com a banda de 970cm^{-1} da glauconita.

Já o espectro do calcário calcítico (Figura 5. 3B) confirmou a presença das bandas características de carbonato em 1400cm^{-1} (estiramento assimétrico C-O), 872cm^{-1} (flexão CO_3^{-2}) e 713cm^{-1} (flexão CO_3^{-2}) (ANDERSSON et al., 2014).

A mistura de calcário e silito glauconítico revelou praticamente as mesmas bandas identificadas nos minerais que a constituem, com pequenas variações (Figura 5. 3 C).

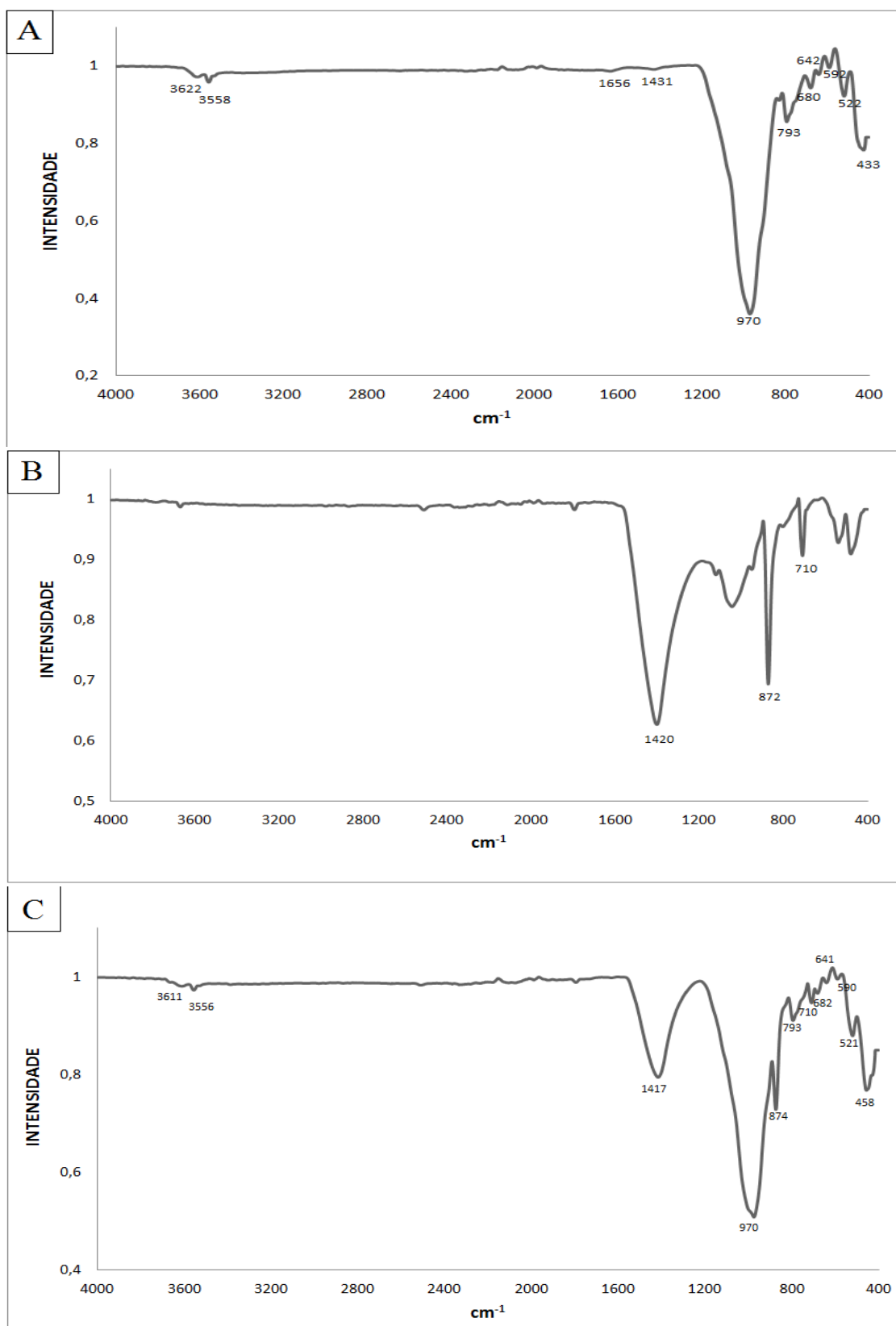


Figura 5. 3:Espectrograma de infravermelho do siltito glauconítico (A), do calcário (B) e da mistura entre os componentes (C).

Os achados da análise de infravermelho corroboraram os resultados da difração de raios-X, tendo em vista que as bandas detectadas na análise por infravermelho são correspondentes aos minerais presentes na mistura.

A partir da análise térmica (TGA e DSC) foi possível verificar que ocorrem transformações entre os minerais presentes no siltito glauconítico com os minerais oriundos do calcário quando submetidos ao tratamento térmico. Estas transformações envolvem reações químicas entre os minerais, processo melhor evidenciado através das técnicas de difratometria de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS). A figura 5. 4 apresenta a análise termogravimétrica e termodiferencial da mistura calcário- siltito glauconítico, contendo 7,16% de K_2O . Os picos de perda de massa são correlacionados com a razão da temperatura da transformação e a temperatura de fusão da mistura, denominada de Tr.

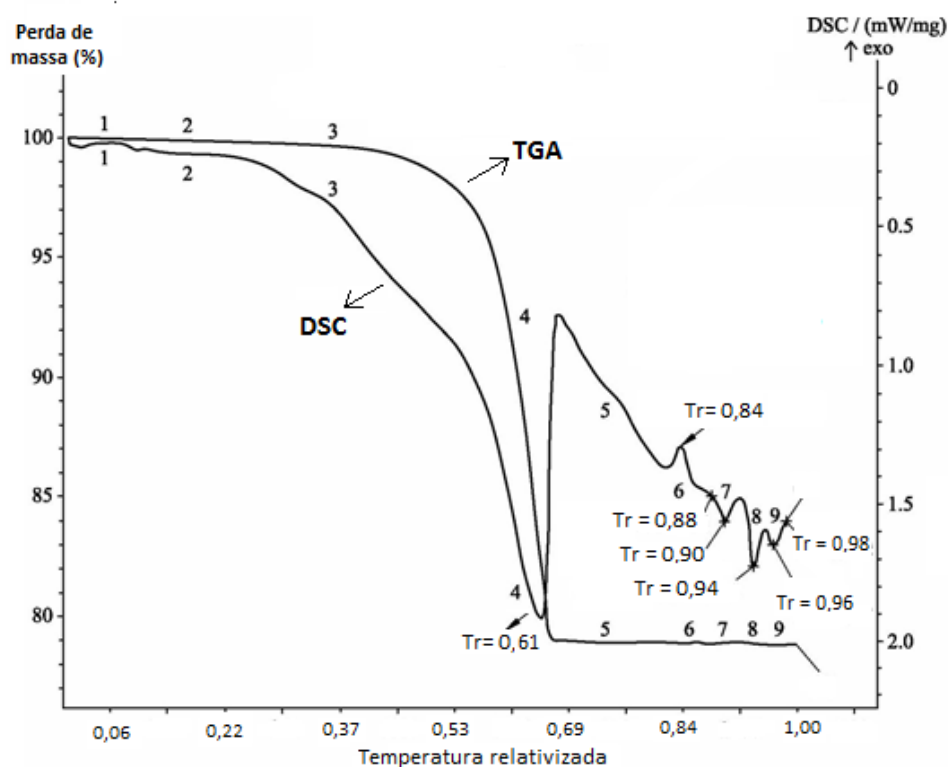


Figura 5. 4: Espectrogramas das análises de TGA/DSC da amostra de mistura moída de siltito glauconítico e calcário contendo 7,16% K_2O .

Observa-se na Figura 5. 4 o valor de $Tr = 0$ é a temperatura ambiente da mistura de silito glauconítico e calcário, enquanto que $Tr = 1$ é a temperatura em que o material se torna vítreo. O eixo Y à esquerda mostra a perda de massa durante o tratamento, enquanto que o eixo Y à direita mostra a energia liberada/consumida durante o processo térmico correspondente à reação.

A mistura possui uma significativa perda de massa (20,75%), associada à presença do calcário em sua composição, o qual se decompõe em CaO e CO₂ durante o aquecimento. De $Tr = 0,82$ a $Tr = 0,86$, a mistura apresenta uma reação exotérmica que mais provavelmente está relacionada à formação de cristal da reação do CaO (da decomposição do calcário) com o silicato da rocha potássica. A reação exotérmica tem um pico de temperatura a $Tr = 0,84$. A presença de 3 faixas de reações endotérmicas pode ser detectada, sendo:

- Tr de 0,88 a 0,92, com um pico em $Tr = 0,90$ indicando fusão parcial;
- Tr de 0,92 a 0,96, com um pico em $Tr = 0,94$ indicando fusão parcial;
- Tr de 0,96 a 0,98, com um pico em $Tr = 0,96$ indicando a ocorrência de uma fusão parcial a fusão completa da amostra (Figura 5. 5).

Quando Tr atinge o valor igual a 1,0, o material assume o aspecto de um vidro marrom escuro.

A entalpia líquida relativa da mistura de silito glauconítico e calcário entre a temperatura ambiente ($Tr = 0$) e a temperatura em que o material se torna vítreo ($Tr = 1,0$) foi medida na faixa de 720 a 910 J/g.

A Tabela V.2 apresenta os detalhes de cada etapa do caminho térmico retratado no gráfico de TGA/DSC apresentado na Figura 5. 4.

Tabela V.2: Principais informações indicadas através do TGA/DSC da amostra de mistura de silito glauconítico e calcário

Faixa de temperatura relativizada	Descrição da transformação	Regiões de reações no gráfico TGA/DSC	Entalpia (J/g)	Perda de massa (%)
Tr = 0 a Tr = 0,14	Perdas de umidade livre	Região 1	Não detectada	0,19
Tr = 0,14 a Tr = 0,29	Perda de umidade ligada	Região 2	Não detectada	0,08
Tr = 0,29 a Tr = 0,37	Perda de umidade ligada	Região 3	Não detectada	0,17
Tr = 0,37 a Tr = 0,69	Reação endotérmica: Decomposição do carbonato de cálcio em CaO e CO ₂ .	Região 4	690 a 870	20,75 (Perda do CO ₂)
Tr = 0,69 a Tr = 0,82	Perdas diversas	Região 5	Não detectada	0,16
Tr = 0,82 a Tr = 0,86	Reação exotérmica: Formação de cristal através da reação do CaO com os silicatos presente no silito. Pico a Tr = 0,84	Região 6	-15 a -20	-
Tr = 0,88 a Tr = 0,92	Reação endotérmica. Fusão parcial da amostra. Pico a Tr = 0,90	Região 7	10 a 15	-
Tr = 0,92 a Tr = 0,96	Reação endotérmica. Fusão parcial da amostra. Pico a Tr = 0,94	Região 8	25 a 30	-
Tr = 0,96 a Tr = 1,00	Reação endotérmica. Fusão parcial a fusão total da amostra. Pico a Tr = 0,96	Região 9	10 a 15	-
Tr = 0,0 a Tr = 1,0	Total (reações endotérmicas)	Todas	735 a 930	-
Tr = 0,0 a Tr = 1,0	Total (reações exotérmicas)	Todas	-15 a -20	-
Tr = 0,0 a Tr = 1,0	Entalpia líquida relativa da transformação	Todas	720 a 910	21,35

A partir da análise térmica (TGA e DSC) é possível verificar que ocorrem reações entre os minerais presentes no silito glauconítico com os minerais oriundos do calcário em diferentes temperaturas, bem como indicações da faixa de temperatura onde se inicia a fusão parcial até a fusão total do material. A formação de fase líquida através da fusão é um fator que pode auxiliar nas mudanças mineralógicas do produto gerado por esta reação.

A transformação é, portanto, endotérmica e requer de 720 a 910J/g de energia consumida para o processo.

5.2 Ensaios térmicos e determinação da extração de potássio solúvel

Tendo em vista os resultados da Tabela V.2, identificou-se como principais regiões do processo térmico para geração de amostras em forno mufla visando à completa caracterização tecnológica, o material nas seguintes temperaturas relativas: $Tr = 0,61$ (região 4), $Tr = 0,84$ (região 6), $Tr = 0,90$ (região 7), $Tr = 0,92$ e $Tr = 0,94$ (região 8), $Tr = 0,96$ (região 9). Todos os pontos se referem a picos existentes na análise de DSC, sendo os mesmos indicativos de potenciais mudanças na estrutura cristalina da amostra.

A Figura 5. 5 mostram as amostras da mistura de siltito glauconítico e calcário, as quais foram colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas aos ensaios na mufla, estando todas à temperatura ambiente ($Tr = 0$).

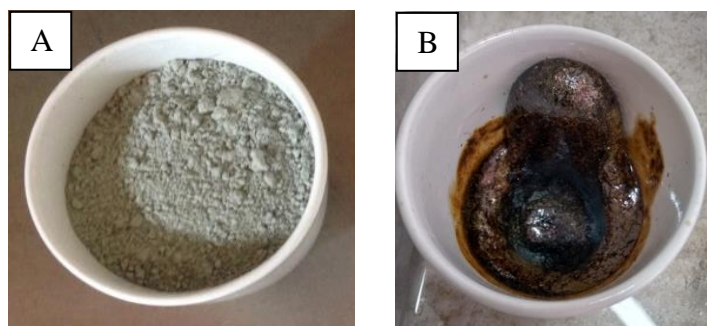


Figura 5. 5: Mistura de siltito glauconítico e calcário moídos em cadinhos de porcelana à $Tr = 0$ (A), submetidas em seguida ao tratamento térmico em forno mufla, e após o tratamento térmico à $Tr = 0,96$ (B).

Imagens dos produtos obtidos em cada tratamento térmico são apresentadas na Figura 5. 6, de acordo com a temperatura relativizada de cada ensaio.

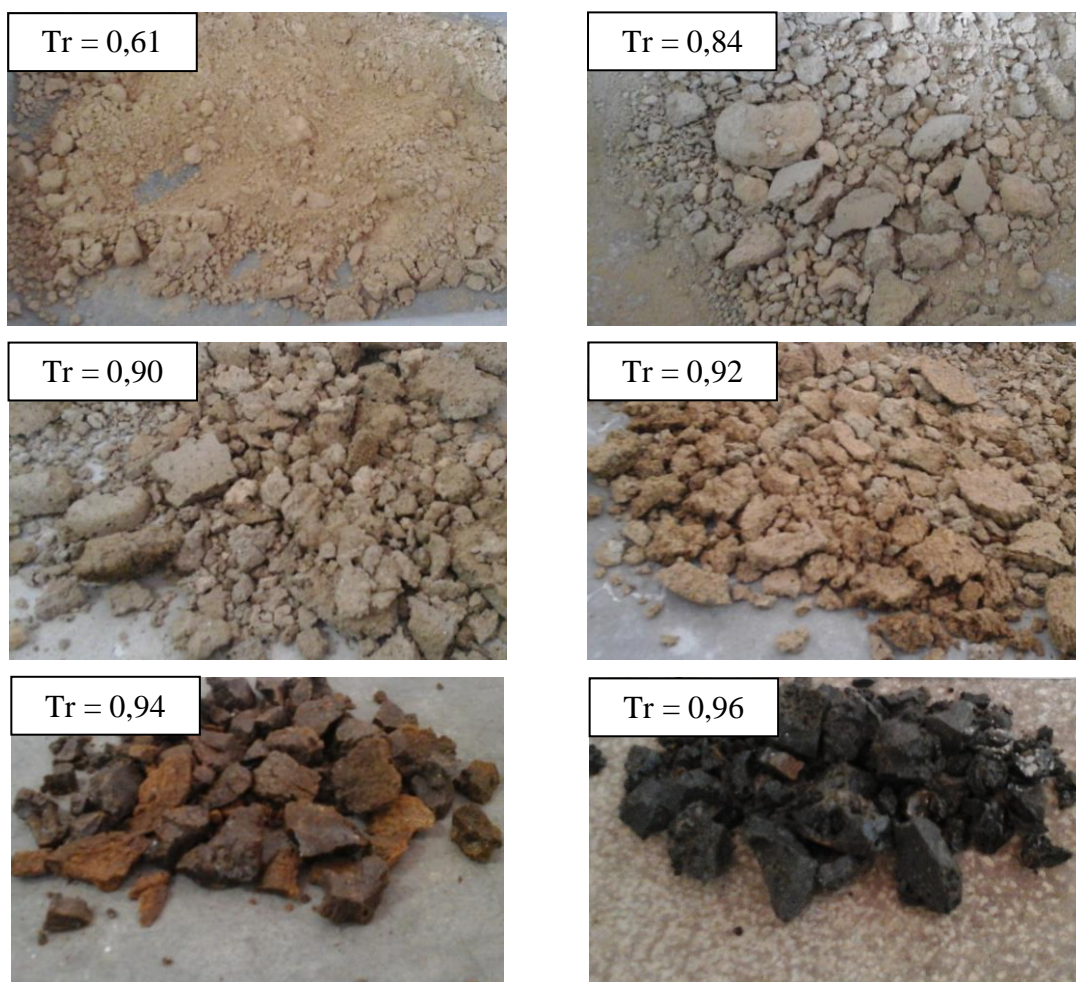


Figura 5. 6: Mistura calcinada a uma temperatura de $Tr=0,61$ (K_2O solúvel=1,05%), $Tr=0,84$ (K_2O solúvel=1,75%); $Tr=0,90$ (K_2O solúvel=2,1%), $Tr=0,92$ (K_2O solúvel=2,7%), $Tr=0,94$ (K_2O solúvel=6,0%), $Tr=0,96$ (K_2O solúvel=6,8%)

A Figura 5. 7 apresenta como o potássio presente na mistura entre silito glauconítico e calcário vai sendo liberado à medida que a temperatura é elevada no tratamento térmico, até o alcance de um estado próximo à total fusão do material, conforme pode ser observado pela imagem do material oriundo do forno mufla do tratamento à $Tr = 0,96$ (Figura 5. 6). Assim, a formação de fase líquida se mostra com grande importância no processo de tratamento térmico para que os resultados de extração do potássio aumentem.

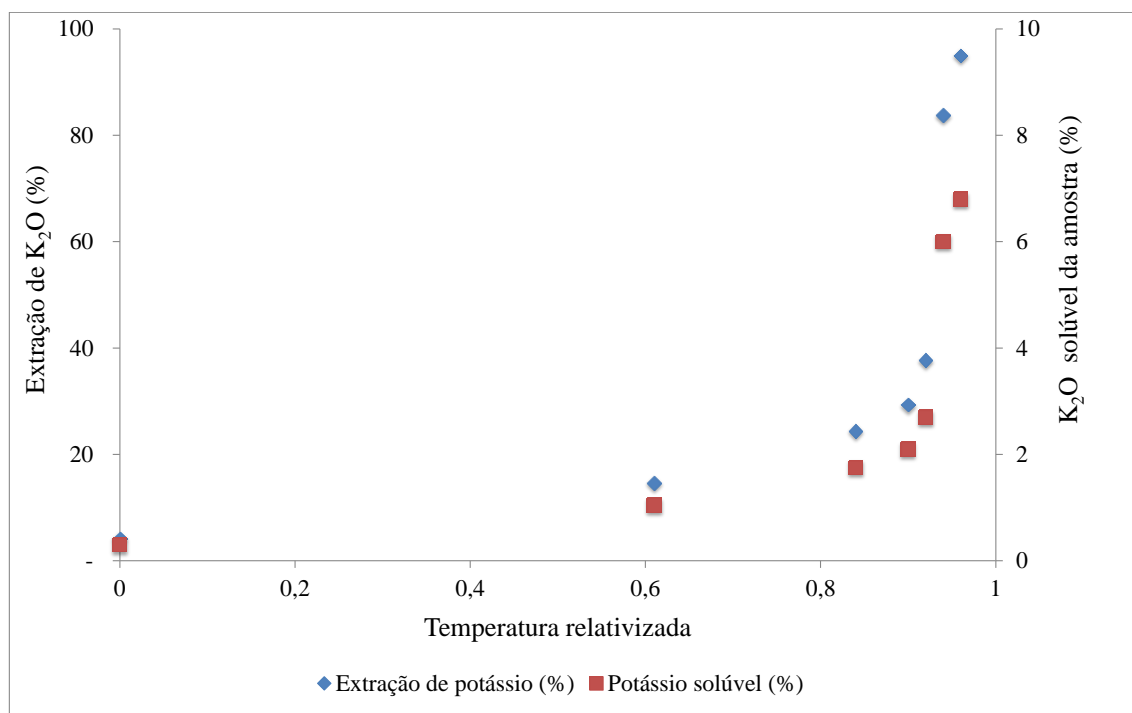


Figura 5. 7: Médias da extração do potássio e do potássio solúvel na amostra de mistura moída de silito glauconítico e calcário em função do tratamento térmico, por um tempo de 30 minutos.

O K₂O solúvel à temperatura ambiente ($Tr = 0,0$), sem qualquer tratamento térmico, foi de 0,30%, evidenciando uma liberação baixíssima do potássio total presente na amostra (7,16%) com extração de 4,2% do potássio presente na amostra. Como pode ser observado na Figura 5. 7, os valores de extração do potássio aumentaram com o aumento da temperatura, evidenciando que possíveis alterações na mineralogia da mistura promoveram uma maior disponibilidade do potássio.

5.3 Caracterização química e mineralógica dos produtos da reação

A caracterização química e mineralógica das amostras de material calcinado, obtidas em cada uma das temperaturas relativizadas do tratamento térmico, é essencial para que se evidencie a ocorrência de alguma reação química entre o silito glauconítico e calcário, gerando modificações estruturais na mineralogia da rocha silicatada e convertendo o potássio existente nos minerais para uma forma disponível, conforme foi constatado pelos ensaios de potássio solúvel.

A Figura 5. 8 apresenta o difratograma comparativo entre as várias temperaturas relativizadas escolhidas para o tratamento térmico do silito glauconítico com o calcário. Através de cada análise de difração de raios-X, evidencia-se que uma completa mudança da mineralogia da mistura, iniciando na temperatura relativizada de 0,84 até se consolidar a 0,96.

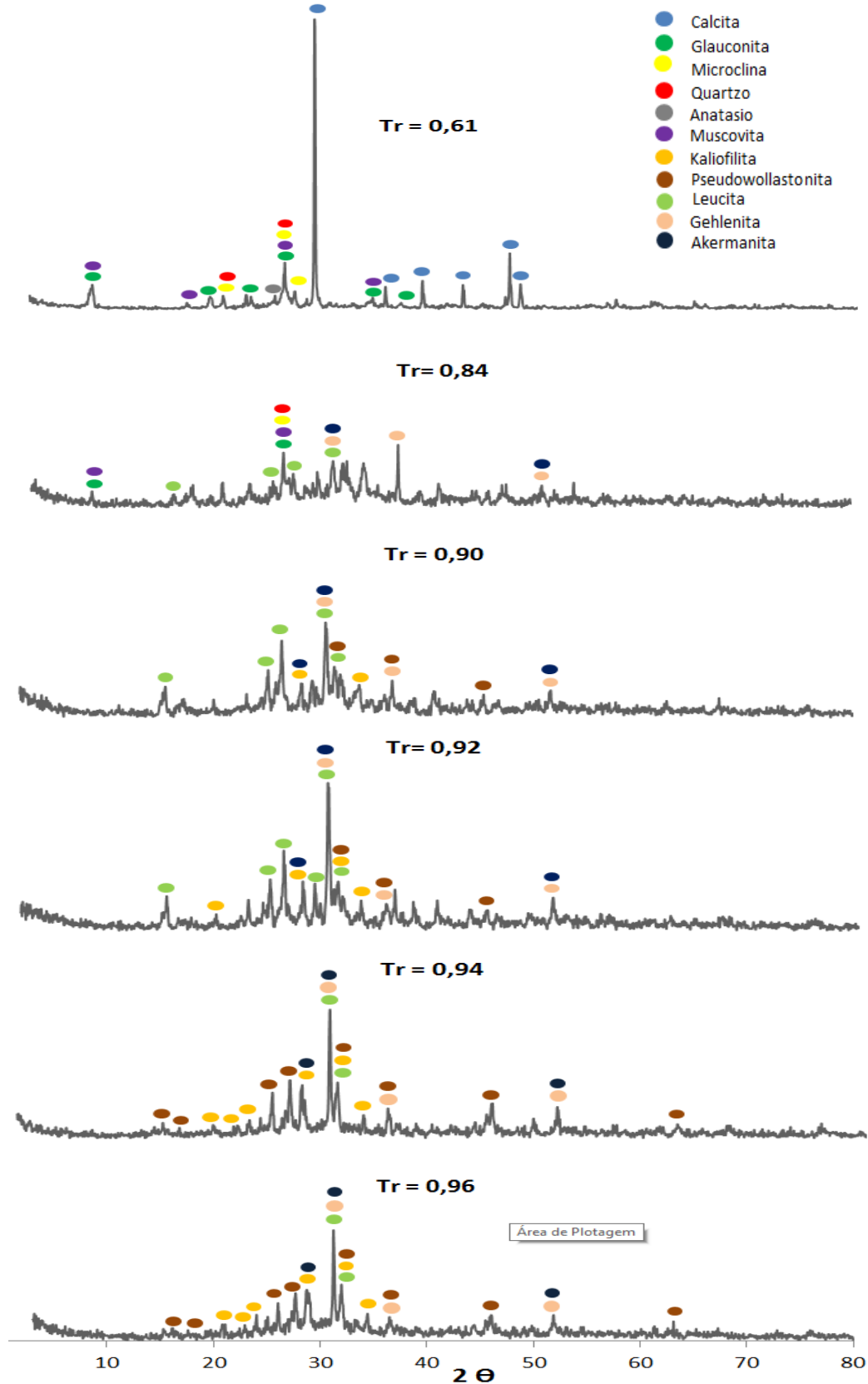


Figura 5. 8: Difratoograma das amostras dos produtos da reação em diversas temperaturas relativizadas.

Na temperatura relativizada de 0,61, onde a extração do potássio atinge 14,7% (Figura 5. 7) não há mudanças significativas em relação ao difratograma da mistura à temperatura ambiente (Figura 5. 8), a não ser a diminuição da intensidade dos picos de calcita, indicando o início da reação de decomposição do carbonato de cálcio, formando CaO e CO₂. Há também uma diminuição na intensidade dos minerais constituintes do silito glauconítico, o que demonstra uma tendência de amorfização do material, bem como um início de reação promovido pela formação do CaO, que se apresenta como o agente que ataca as estruturas dos silicatos de origem, rompendo as fortes ligações químicas para dar surgimento a novos tipos de silicatos.

Na etapa seguinte, com temperatura relativizada de 0,84 e extração de 24,4% do K₂O, os picos de calcita desapareceram por completo. Dos minerais oriundos do silito, restam apenas picos de baixa intensidade da glauconita a 100% ($d = 10,1 \text{ \AA}$, próximo de 2θ de 10°) e da microclina a 100% ($d = 3,3 \text{ \AA}$, entre 2θ de 25° e 30°) (MINERALOGY DATABASE, 2017). Outra observação do difratograma a esta temperatura é o fato da menor intensidade geral dos picos, indicando, portanto, baixíssimo nível de cristalização (material muito amorfo).

Nesta temperatura, surgem picos característicos de novos minerais, embora ainda de pequena intensidade, evidenciando o início da mudança na mineralogia do silito glauconítico através da reação com o CaO da calcita. Esses fatos estão de acordo com a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde nesta temperatura relativizada foi detectado um pico de reação exotérmica, indicando formação de novos cristais. Um dos novos minerais que aparecem é a leucita, com picos característicos em $3,27 \text{ \AA}$ (100%), $3,44 \text{ \AA}$ (85%) e $5,39 \text{ \AA}$ (80%) (MINERALOGY DATABASE, 2017). A leucita é um tectossilicato, pertencente ao grupo dos feldspatóides, com fórmula química KAlSi_2O_6 , encontrada em rochas vulcânicas, formadas através do resfriamento de lava (KLEIN, 2002).

Outros novos minerais, detectados pela difratometria de raios-X nesta temperatura relativizada, são a gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e a akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), os quais são sorossilicatos, pertencentes ao grupo melilita. No grupo melilita, também se apresenta a

alumoakermanita, cuja fórmula química pode ser expressa como $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{++})(Si_2O_7)$. Os três minerais deste grupo possuem pico característico a 100% de $2,87\text{\AA}$, com 2θ um pouco acima de 30° (MINERALOGY DATABASE, 2017). Como foi identificada a presença de átomos de ferro na glauconita e nenhum outro mineral contendo ferro foi detectado, entende-se que a alumoakermanita também pode estar entre estes novos minerais formados, que recebem o cálcio oriundo da calcita. Assim como na leucita, os 3 minerais do grupo melilita apresentam menor proporção de SiO_2 quando comparados aos silicatos de origem do siltito, o que evidencia o rompimento das fortes ligações dos tetraedros SiO_4 (ou AlO_4) presentes na glauconita, muscovita e microclina para silicatos de menor complexidade.

Ao atingir a temperatura de $T_r = 0,90$, o DSC mostra um pico de reação endotérmica que indica o início do processo de fusão do material, levando a formação de fase líquida, o que não se mostra ainda evidente pela imagem do material na Figura 5. 6, onde apenas poucos torrões do material são verificados, sendo os mesmos facilmente fragmentados quando submetidos a forças de compressão. A extração do K_2O chega a 29,3%. No difratograma ocorre o surgimento de picos característicos do mineral kaliofilita (também chamada de kalsilita) em $3,09\text{\AA}$ (100%) e $2,59\text{\AA}$ (50%) (MINERALOGY DATABASE, 2017). Sua fórmula química é a $KAlSiO_4$ e, assim como a leucita, é um mineral muito raro, pertencente aos tectossilicatos do grupo feldspatóide, sendo apenas encontrado em rochas formadas por lava vulcânica insaturadas em SiO_2 (ANTHONY et al., 2001). Quando comparada a leucita, a kaliofilita é ainda mais deficiente em sílica, o que torna sua estrutura cristalina ainda mais aberta.

Começam a surgir também nessa temperatura relativizada alguns picos do ciclossilicato pseudowollastonita, que também pode ser chamada de ciclowollastonita, cuja fórmula química é $CaSiO_3$. Trata-se de um dimorfo artificial da wollastonita, obtida em altas temperaturas, sendo encontrada em escórias e cimento, além de material fóssil de lava vulcânica (MINERALOGY DATABASE, 2017). Silicatos de cálcio como a wollastonita de escórias são utilizadas como fertilizantes, sendo de fonte de silício disponível para as plantas (CROOKS e PRENTICE, 2011). A temperatura relativizada

de 0,92 mostra um cenário bem parecido, apenas com a extração do potássio atingindo 37,7%.

Nas últimas 2 temperaturas relativizadas analisadas são marcadas por picos endotérmicos relacionados a aumentos da fusão do material. É notória a maior formação de fase líquida e os materiais obtidos após calcinação e resfriamento é muito mais duro e consistente, sendo dificilmente fragmentado por compressão manual (Figura 5. 6). A extração de potássio aumenta significativamente, atingindo 83,8% e 95% respectivamente (Figura 5. 7).

Os difratogramas destas temperaturas mostram algumas mudanças significativas. Os picos mais importantes de leucita desaparecem, dando origem a novos picos de kaliofilita e pseudowollastonita. Os picos na DRX da pseudowollastonita foram detalhados por PINCKNEY et al. (2008) em 3,24Å, 1,97Å, 3,42Å, 2,82Å, 2,45Å, 5,67Å, 5,45Å, 5,06Å e 4,37Å. Vários destes picos estão presentes no difratograma das 2 temperaturas mais altas, evidenciando uma maior formação deste mineral.

As espécies minerais portadoras de potássio no material calcinado se resumem basicamente a leucita e kaliofilita. Com a formação de fase líquida mais intensa parece que a formação de kaliofilita é favorecida em detrimento da leucita, aumentando desta forma a quantidade de K_2O solúvel. Quando a presença de leucita é mais intensa, a intensidade de fusão do material é menor e, por conseguinte, é menor a extração do potássio. Como a kaliofilita possui um tetraedro de SiO_2 a menos que a leucita, esta sílica liberada parece combinar com o cálcio disponível formando $CaSiO_3$.

Os feldspatoides são um grupo de minerais aluminossilicatos alcalinos que são idênticos na composição química aos feldspatos, mas que apresentam um teor em sílica muito menor e são mais ricos em metais alcalinos (KLEIN, 2002). Eles se formam a partir de magmas ricos em álcalis (Na e K) e pobres em SiO_2 (Figura 5. 9) A sua estrutura é constituída por uma rede de $(SiAl)O_4$ tetraédrico com átomos de alumínio e de silício nos seus centros. No entanto, quando comparados aos feldspatos, possuem uma estrutura cristalina com arquitetura mais aberta (KLEIN e DUTROW, 2012). Os

feldspatóides ocorrem principalmente com feldspato, mas não coexistem com quartzo livre (SiO_2) porque reagem com a sílica originando feldspato.

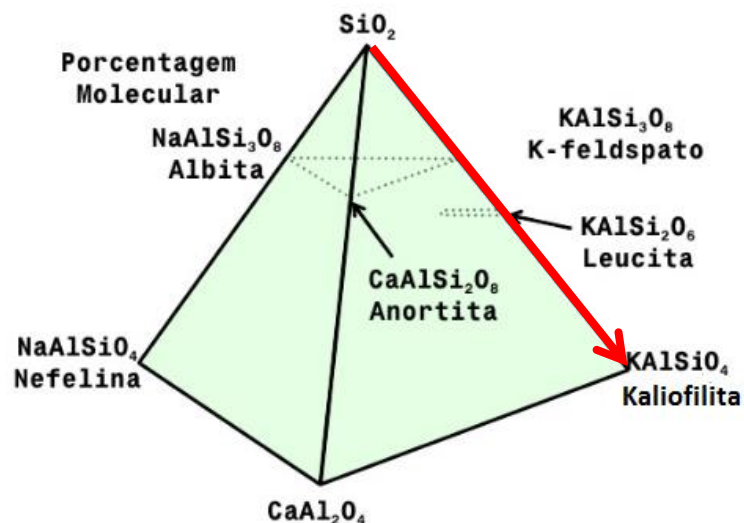


Figura 5. 9: Composição química dos feldspatóides comparada à dos feldspatos (Adaptado de KLEIN, 2002) com destaque para o sentido de desenvolvimento da reação na mistura silito glauconítico e calcário.

Desta forma, a reação que ocorre entre o silito glauconítico e o calcário pode ser representada simplificada pela aresta, em destaque, da pirâmide da Figura 5. 9, onde se desenvolve no sentido do SiO_2 (quartzo) e K-feldspato para a formação de leucita e, por último, quando o material se encontra mais fundido, na geração da kaliofilita. Como a kaliofilita possui a estrutura mineralógica mais aberta, o potássio fica mais susceptível ao ataque do ácido cítrico no processo de lixiviação para determinação do potássio disponível, o que explica a alta extração obtida.

As amostras de calcinado, produtos da reação, foram também submetidas à caracterização por infravermelho. A Figura 5. 10 mostra o espectrograma infravermelho para todas as temperaturas detalhadas anteriormente.

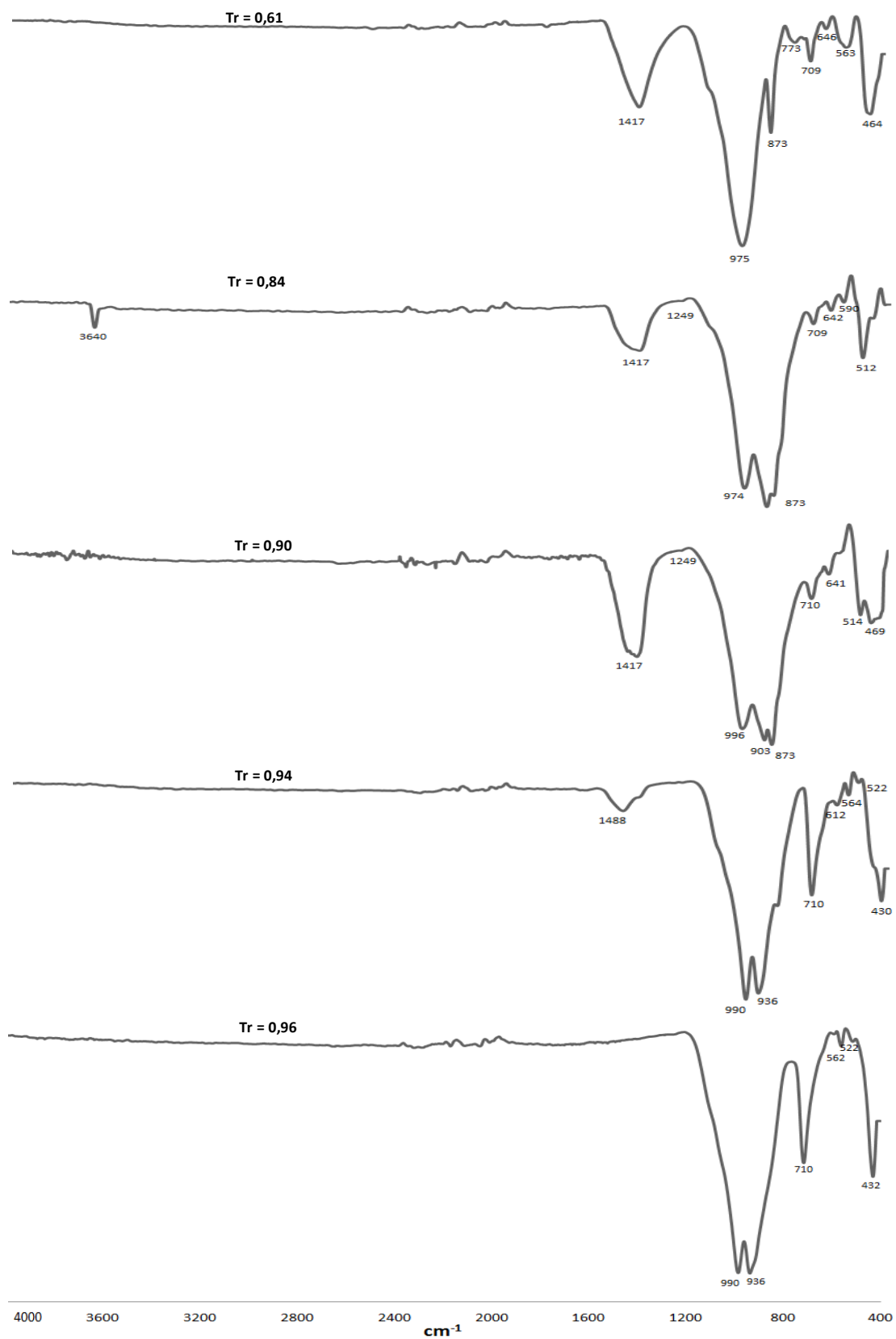


Figura 5. 10: Espectrograma Infravermelho das amostras dos produtos da reação em diversas temperaturas relativizadas

O espectrograma para a temperatura relativizada de 0,61 é bastante parecido com o obtido para a mistura dos componentes, mostrado na Figura 5. 3C. Uma das principais mudanças se refere ao desaparecimento das bandas referentes à hidroxila da glauconita, ratificando os achados de perda da umidade ligada identificadas pela análise térmica TGA/DSC (regiões 2 e 3 da Tabela V.2). Pode-se verificar também uma redução na intensidade das bandas de calcita, indicando o princípio da reação de decomposição da mesma. Outras constatações são pequenas modificações nas bandas que representam os minerais constituintes do siltito glauconítico (glauconita, muscovita, quartzo e microclina), evidenciando o início da reação do CaO com estes silicatos, assim como havia sido observado no DRX a esta temperatura.

Avaliando-se as temperaturas intermediárias do espectrograma, nos espectros de Tr 0,84 e 0,90, surge um novo pico na região de $900\text{-}930\text{cm}^{-1}$, o qual pode ser atribuído ao surgimento da gehlenita, akermanita e alumoakermanita, que possuem bandas características em 930 , 700 e 640cm^{-1} (RRUFF DATABASE, 2017). As bandas identificadas entre 400 e 900cm^{-1} são compatíveis com as bandas do mineral leucita, que estão caracterizadas em 436 , 525 , 612 , 642 , 722 e 930cm^{-1} (FARMER, 1974; RRUFF DATABASE, 2017) e podem estar representadas em algumas bandas destes espectros. Diferentemente do que foi avaliado pela difração de raios-X, as bandas da calcita (1417 e 873cm^{-1}) ainda persistem nestas temperaturas, o que indica que a reação de decomposição da calcita pode ocorrer ainda em temperaturas um pouco mais altas.

Por fim, os espectrogramas dos materiais obtidos nas temperaturas de 0,94 e 0,96 mostram a consolidação da reação entre siltito glauconítico e calcário, proporcionada pelo tratamento térmico. As bandas típicas da calcita, que ainda existiam nas temperaturas mais baixas, neste ponto desaparecem. As bandas restantes podem ser atribuídas aos mesmos minerais identificados pelo DRX: Kaliofilita, pseudowollastonita e ao grupo melilita (gehlenita, akermanita e alumoakermanita).

A kaliofilita, formada na fase final do processo, onde a formação de fase líquida devido a fusão parcial se torna mais intensa, foi identificada em processo sintético através de três bandas principais, nos comprimentos de onda de 460 , 684 e 990cm^{-1} (BECERRO et

al., 2009), esta última representando o estiramento das ligações Si-O. Todas estas três bandas estão muito bem definidas no produto gerado com a temperatura mais alta do tratamento, que torna o potássio contido no silito em sua forma mais disponível. As bandas de pseudowollastonita estão caracterizadas em 990, 930, 560 e 520 cm^{-1} (RRFUD DATABASE, 2017). Estudo semelhante de calcinação do verdete de Cedro de Abaeté com 30% de CaO resultou na observação de bandas de 429, 716 e 989 cm^{-1} (SILVA et al., 2012b), resultado bastante similar ao encontrado neste estudo.

A amostra tratada com $Tr = 0,96$ foi também avaliada morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 4500 vezes. Verificou-se a formação de pequenos cristais, evidenciando que após o tratamento térmico e rápido resfriamento, há uma tendência de recristalização através dos novos minerais formados (Figura 5. 11). De acordo com a análise térmica e pelo que pôde ser observado no tratamento térmico em mufla, há uma maior formação de fase líquida nesta temperatura (Figura 5. 4 e 5. 6), o que pode auxiliar neste processo, quando comparado a uma maior amorfização nas temperaturas mais baixas do tratamento.

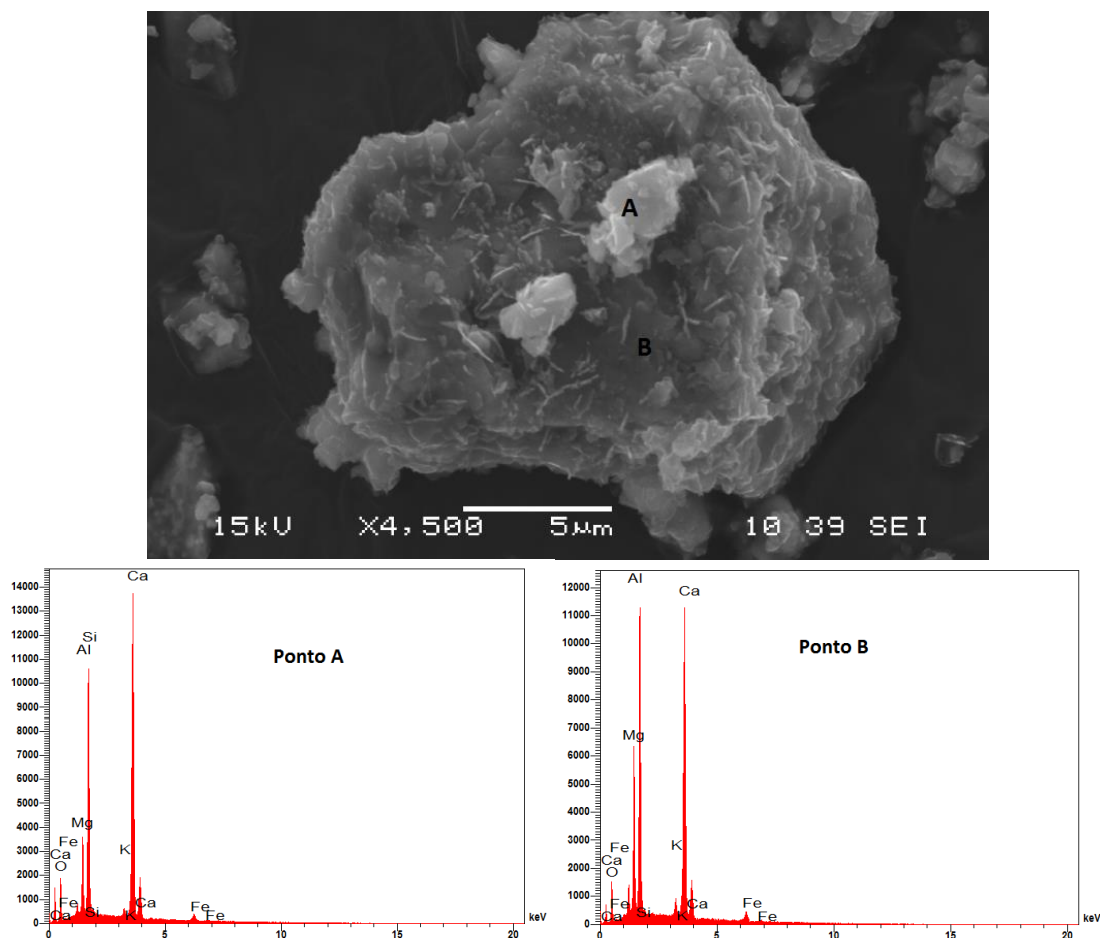


Figura 5. 11: Imagem de elétrons secundários de partícula de material calcinado a $Tr = 0,96$ no MEV, com aumento de 4500 x, com respectivas microanálises das regiões A (clara) e B (escura) da partícula

Através da análise química qualitativa por EDS nas regiões A e B da partícula, evidencia-se que os novos minerais formados pelo processo de tratamento térmico entre o silito glauconítico e o calcário, definidos pela difração de raios-X e infravermelho, não se encontram bem definidos na partícula, tendo em vista que ambas as regiões apresentam resultados quimicamente muito parecidos, com os principais elementos presentes na rocha silicatada e calcário agora juntos numa nova substância. Desta forma, pode-se dizer que a kaliofilita, pseudowollastonita e gehlenita-akermanita se encontram dispersas homogeneamente no material calcinado.

Outro detalhe, conforme pode-se visualizar pela Figura 5. 12, é que a estrutura lamelar das micas (glaucônita e muscovita), bem definidas no siltito glauconítico (Figura 5. 12-A) desaparecem completamente no material calcinado (Figura 5. 12-B), evidenciando que a reação química através do tratamento térmico modifica completamente a morfologia dos minerais presentes nos componentes da reação.

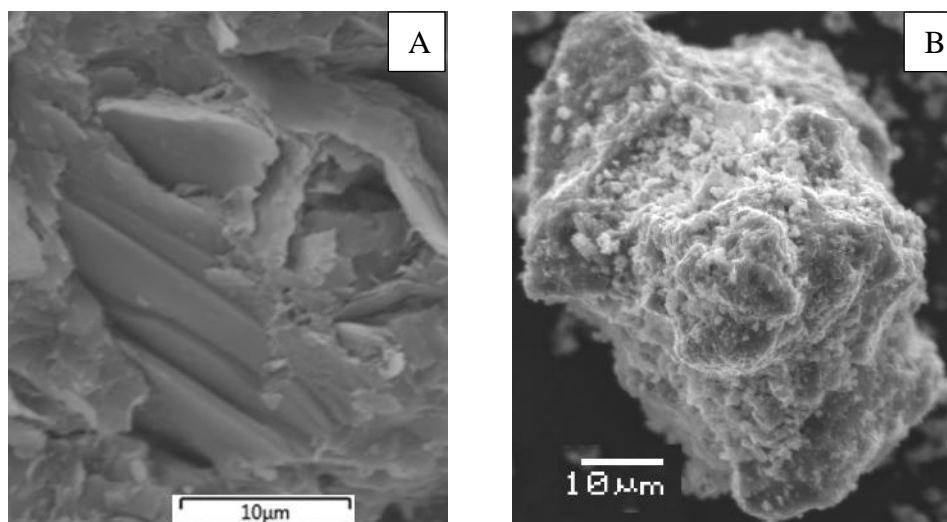


Figura 5. 12: Imagens de elétrons secundários comparativas entre o siltito glauconítico (A) aumento de 4200X e o material calcinado (B) a $T_r = 0,96$ aumento de 1000X.

Estes resultados estão de acordo com o que foi constatado pela análise de DRX e na espectrometria de infravermelho, que mostraram que as micas e K-feldspato do siltito glauconítico se convertem em outros silicatos após o tratamento térmico com o calcário.

6 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos através do tratamento térmico do silito glauconítico com o calcário calcítico, para a mistura apresentada neste estudo, pode-se concluir que este processo aumenta a liberação do potássio contido na rocha silicatada para uma forma disponível para as plantas, atingindo até 95% de extração em ácido cítrico 2% m/m proporção 1:500, na temperatura mais próxima à fusão do material, o que o torna um produto potencial para uso como fertilizante potássico, justificando assim bons resultados em testes agronômicos realizados com produtos semelhantes em pesquisas anteriores. Além da presença de potássio, a fluorescência de raios-X da mistura calcinada também mostrou a presença Ca e Mg em sua composição química, que são macroelementos secundários, além de silício e manganês, também importantes para uso na agricultura, conferindo ao produto um caráter multinutriente.

Assim como os termofosfatos, o produto apresenta insolubilidade dos nutrientes em água, resultando em menores perdas por lixiviação e fixação quando aplicado ao solo. A extração dos nutrientes em solução de ácidos fracos, como existente nas soluções do solo, proporciona uma liberação lenta e eficiente dos nutrientes para as plantas. A presença de cálcio, além da fertilização, contribui para correção de acidez de solos ácidos. Todas estas características conferem ao produto vantagens sobre o cloreto de potássio. Entretanto, o baixo teor de K_2O quando comparado ao alto teor presente no KCl , é uma grande desvantagem.

Sob o ponto de vista ambiental, o processo industrial para o produto apresenta a vantagem de não haver geração de subproduto, uma vez que todas as matérias-primas que entram no processo se convertem em produto final.

Os minerais oriundos do silito glauconítico e presentes na mistura, caracterizados como glauconita ($(K(Fe^{+3}, Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2)$), muscovita ($(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2)$), microclina ($KAlSi_3O_8$) e quartzo (SiO_2), são convertidos através do tratamento térmico com calcário para os minerais kaliofilita ($KAlSiO_4$), leucita ($KAlSi_2O_6$), pseudowollastonita ($CaSiO_3$), gehlenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$) e

alumoakermanita $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg,Fe}^{++})(\text{Si}_2\text{O}_7)$. As fases identificadas nos produtos são raramente encontrados na natureza.

Através da análise termogravimétrica e a calorimetria diferencial de varredura constatou-se uma perda de massa de 21,35% e uma entalpia líquida relativa de 720 a 910J/g para a reação. Sendo assim, trata-se de um processo de reação global endotérmico, principalmente pela alta necessidade de energia para a decomposição do calcário.

Quanto maior a temperatura do tratamento e mais próximo da fusão total do material, maior a conversão do potássio contido no siltito para uma forma solúvel. No entanto, constatou-se que o grande aumento da extração ocorre em uma pequena variação de temperatura. A kaliofilita foi o mineral portador de potássio identificado nos tratamentos de temperatura mais alta e maior formação de fase líquida, que proporcionou uma maior extração em solução de ácido cítrico 2%.

Nas temperaturas mais baixas, a fase portadora de potássio de maior ocorrência é a leucita, que possui uma solubilidade menor que a kaliofilita, no entanto, maior que a dos minerais de potássio do siltito glauconítico. O aumento da extração se deve ao fato que os feldspatoides leucita e kaliofilita possuem estruturas cristalinas mais abertas, ou seja, mais acessíveis ao ataque ácido, quando comparadas com glauconita, muscovita e K-feldspato, tendo em vista que são minerais insaturados em SiO_2 . Como a kaliofilita possui um tetraedro de SiO_2 a menos que a leucita, quanto mais kaliofilita se formar no processo em comparação com leucita, maior será a solubilidade do calcinado.

A reação química modifica a morfologia original do siltito glauconítico e do calcário onde as estruturas lamelares bem definidas e típicas das micas e a cristalinidade da calcita dão origem a um material amorfizado, que tem sua cristalinidade levemente aumentada apenas quando submetidos a temperaturas mais altas e próximas da fusão completa, sendo resfriado rapidamente em seguida.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho demonstra que a liberação do potássio contido no silito glauconítico através de tratamento térmico em presença de calcário é viável tecnicamente, pois foram obtidos resultados de até 95% de conversão do potássio para uma forma solúvel em solução de ácido cítrico. Para comprovar sua eficácia como fonte de potássio e outros nutrientes para a agricultura, testes agronômicos utilizando maiores quantidades do produto são necessários.

No entanto, o foco deste trabalho foi avaliar como a temperatura influencia na liberação do potássio existente em uma mistura de calcário calcítico e silito glauconítico obtido por amostra representativa de furos de sondagem em uma região de São Gotardo, explorada pela empresa Verde Fertilizantes LTDA. Além disso, a caracterização tecnológica realizada na mistura e nas amostras de calcinado permitiu um entendimento da reação química que modifica a mineralogia da rocha silicatada permitindo que o potássio se torne mais disponível para as plantas.

Outras variáveis do processo são importantes e devem ser investigadas para uma melhor avaliação e otimização, tais como granulometria dos componentes da mistura (lembrando que calcário e silito glauconítico possuem durezas diferentes), tempo de reação, composição da mistura, utilização de diferentes tipos de calcário, entre outros.

Visando avaliar o processo industrial e sua economicidade, deve ser estudado também o tipo ideal de reator para o tratamento térmico, embora esta pesquisa tenha constatado que os maiores níveis de extração de potássio foram obtidos em temperaturas mais altas e próximas da fusão completa. Nesta condição, pequenas variações da temperatura representaram grande avanço na extração. Reactores que garantam uma fusão próxima à completa seria uma boa alternativa técnica.

Como o produto calcinado possui fases minerais que são utilizados e gerados em outros tipos de indústria, como cimento e siderurgia, pode-se avaliar outros tipos possíveis de uso para o mesmo, além da função fertilizante na agricultura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA SERGIPE DE NOTÍCIAS. Disponível em: < <http://www.agencia.se.gov.br/noticias/governo/vale-apresenta-viabilidade-tecnica-do-projeto-carnalita> > Acesso em 19/12/2016.

AMOROSI, A. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *Journal of Sedimentary Research*. v. B65, p. 419-425. 1995.

ANDERSSON, M. P.; HEM, C. P.; SCHULTZ, L. N.; NIELSEN, J W.; PEDERSEN, C. S.; SAND, K. K.; OKHRIMENKO, D. V.; JOHNSON, A.; STIPP, S. L. S. Infrared spectroscopy and density functional theory investigation of calcite, chalk, and coccoliths - do we observe the mineral surface? *The Journal of Physical Chemistry*, v. 118, p. 10720-10729. 2014.

ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. *Handbook of Mineralogy*. 2001. Disponível em: < <http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all> >.

BECERRO A. I.; ESCUDERO A.; MANTOVANI M. The hydrothermal conversion of kaolinite to kalsilite: Influence of time, temperature and pH. *American Mineralogist*, v. 94, p. 1672-1678. 2009

BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. ISBN 3-540-28603-9. Berlin: Springer, 2006.

BHADESHIA H. K. D. H. *Differential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy Disponível em <www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2002/Thermal2.pdf>

BAIOUMY, H.; BOULIS, S. 2012. Non-pelletal glauconite from the Campanian Qusseir Formation, Egypt: implication for glauconitization. *Sedimentary Geology*, v. 249-250, p. 1-9. 2012

BIRCH, G. F.; WILLIS, J. P.; RICKARD, R. S. An electron microprobe study of glauconites from the continental margin of the west coast of South Africa. *Marine Geology*, v. 22, p. 271-283. 1976.

BUCKLEY, H. A.; BEVAN, J. C.; BROWN, K. M.; JOHNSON, L. R. Glauconite and celadonite: two separate mineral species. *Mineralogical magazine*, v. 42, p. 373-382. 1978.

BURST, J. F. Mineral Heterogeneity in "Glauconite" Pellets. *The American Mineralogist*, v. 43, p. 481-497. 1958.

CARA, D. V. C.; RIZZO, A. C. L.; CUNHA, C. D.; ROCHA, D. L.; LEONEL, R. S.; SÉRVULO, E. F. C. Isolation of Bacterial Cultures from *Heliantus Annuus* L. Rhizosphere and Assessment of Bioweathering of Verdete (Glauconitic Sandstone). *International Journal of Engineering & Technology*, v. 15, p. 11-18. 2015

CHAVES, A. G.; HEINECK, A.; TAVARES, W. D. P.. Mapa Geológico - Folha de Vila Funchal - Escala 1: 50.000. Belo Horizonte, Projeto Fosfato Cedro do Abaeté. 1971

CHESHIRE, M.C.; BISH, D.L. Mineralogical and sulphur isotopic evidence for the influence of sulphate-reducing and -disproportionating bacteria on pyrite and marcasite formation in the Georgia kaolins. *Clay Minerals*, v. 47, p. 559-572. 2012.

COSTA, M. T.; BRANCO, J. J.. Introdução. In: Branco, J. J. R. Roteiro para a excursão Belo Horizonte - Brasília. Belo Horizonte: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 15, *Publicações*, 1-119. 1961.

CROOKS R.; PRENTICE P. The benefits of silicon fertiliser for sustainably increasing crop productivity. The 5th International Conference on Silicon in Agriculture. Beijing, 2011.

DARDENNE, M. A. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. *In: Congresso Brasileiro de Geologia. Recife: SBG. Anais. 597-610. 1978.*

DARKEN, L. S.; GURRY, R. W. Physical Chemistry of Metals. CBS Publishers and distributors. Delhi (Indian edition), pp 368-369. 1987.

DILLENBURG, S. R., LAYBAUER, L., MEXIAS, A. S., DANI, N., BARBOZA, E. G.; LUMMERTZ, C. N. Significado estratigráfico de minerais glauconíticos da planície costeira do Rio Grande do Sul, região da Laguna de Tramandaí. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30 (4), p. 649-654. 2000.

DOOLEY, J. 2006. GLAUCONITE. *IN: KOGEL, J.; TRIVEDI, N.; BARRER, J.; KRUKOWSKI, N. Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses.: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 495-506. 2006.*

DUTRA, L. G. Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (*Zea mays* L.) em casa de vegetação. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 83p. 1980.

EICHLER, V. *Disponibilidade do potássio do Verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (Zeamays L.) em solos de textura média e argilosa.* 1983. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG, 1983.

EICHLER, V. e LOPES, A. S. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (*Zea mays* L.), em solo de textura argilosa. *Ciência e Prática*, 7:136-146. 1983.

FAQUIN, V. Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (zea mays l.), em casa de vegetação. Dissertação (mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115p. 1982.

FARMER, V. C.. The infrared spectra of minerals. Department of Spectrochemistry The Macaulay Institute of Soil Research. Aberdeen. Mineralogical Society, 1974.

FOSTER, M. D. Studies of celadonite and glauconite. U.S. Geological Survey – Paper 614-F, p.1-17. 1969.

GRUNER, J. W. The Structural Relationship of Glauconite and Mica. *The American Mineralogist*, 699-714. 1935.

GUIMARÃES, E. M.; VELDE, B.; HILLIER, S.; NICOT, E. Diagenetic/anchimetamorphic changes on the proterozoic glauconite and glaucony from the Paranoá Group, Mid-western Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30 (3), p. 363-366. 2000.

HARDING, S. C.; NASH, B. P.; PETERSEN, E. U.; EKDALE, A. A.; BRADBURY, C. D.; DYAR, M. D. Mineralogy and geochemistry of the Main Glauconite Bed in the Middle Eocene of Texas: Paleoenvironmental implications for the Verdine facies. *PLOS One*, v. 9 (2), p. 1-26. 2014

HECK, N. C.. ENG06632-Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A: DEMET-UFRGS. *Notas de aula*. p. 4 – 6. 2007.

HENDRICKS, S. B. & ROSS, C. S. Chemical Composition and Genesis of Glauconite and Celadonite. *American Mineralogist*, v. 26 (12), p. 683-708. 1941.

INFORAGRO. Disponível em: <https://inforagro.wordpress.com/2010/08/18/lei-do-minimo/>. Acesso em 04/05/2016.

KLEIN C. *Mineral Science*. 22nd ed. USA. John Wiley & Sons, Inc. 641p. 2002

KLEIN C.; DUTROW B. *Manual de Ciência dos Minerais*. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 23ª edição. Porto Alegre-RS. Bookman, 2012.

LCT-EPUSP - Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica de São Paulo. Estudo de caracterização mineralógica de amostra de verdete. Relatório interno. 38p. 2011.

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

LI, X.; CAI, Y.; HU, X.; HUANG, Z.; WANG, J. Mineralogical characteristics and geological significance of Albian (Early Cretaceous) glauconite in Zanda, southwestern Tibet, China. *Clay Minerals*, v. 47, p. 45-58. 2012.

LIMA, O. N. B.; UHLEIN, A.; BRITTO, W. Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra da Saudade e geologia do depósito fosfático de Cedro do Abaeté, Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37 (4), p. 204 -215. 2007.

LIMA, O. N. B. *Grupo Bambuí: Estratigrafia regional no Alto São Francisco e geologia dos depósitos fosfáticos da Serra da Saudade*. 2005, 142 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005

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

LOPES, A. S.; FREIRE, J. C.; AQUINO, L. H. E FELIPE, M. P. Contribuição ao estudo da rocha potássica - verdete de Abaeté (glauconita) para fins agrícolas. *Agros*, v. 2, p. 32-42. 1972.

LOUREIRO, F. L.; NASCIMENTO M.; NEUMAN, R.; RIZZO A. C. Tecnologias de aplicação de glauconita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. CETEM. 1º Congresso Brasileiro de Rochagem – Brasília. 2009.

LÚCIO A. Calcinação, seus fornos e seus combustíveis, Associação Brasileira de Produtores de Cal, Boletim nº 2, 1977

LUZ, A. B.; LAPIDO, F. E.; SAMPAIO, J. A.; CASTILHOS, Z. C.; BEZERRA, M. S. Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos. In: CETEM, *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro, 2010a.

LUZ A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA S. C. A. *Tratamento de minérios* – 5ª edição. Rio de Janeiro: CETEM. 2010b.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília, DF, 2014.

MAJUMDER A. K.; GOVINDARAJAN B.; SHARMA T.; RAY, H.S.; RAO T. C. An empirical model for chloridising-roasting of potassium in glauconite sandstone. *International Journal of Mineral Processing*, v. 43, p. 81-89. 1995.

MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. V.; RESENDE, A. V.; MATOS, M. S. F. Capítulo 9: Agrominerais – Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: LUZ. A. B.; LINS, F. (edts). *Rochas e Minerais Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 205-223.

MAZUMDER A. K.; SHARMA T.; RAO T. C. Extraction of potassium from glauconite sandstone by the roast-leach method. *International Journal of Mineral Processing*, v. 38, p. 111-123. 1993.

McRAE, S. G.. Glauconite. *Earth-Science Reviews*, v. 8, p. 397-440. 1972.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em: < <http://www.webmineral.com/> >
Acesso em 14/06/2017.

MONTE, M. B. M.; ANDRADE, M. C.; BALTAR, C. A. M.; MOURA, R. L. Cloreto de Potássio – Mina de Taquari Vassouras – CVRD. Rio de Janeiro. CETEM. 2002. (CT2002-158-00 Comunicação Técnica elaborada para o Livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil).

MOREIRA, D. S. *Estratigrafia, petrografia e gênese da mineralização de potássio de siltitos verdes (Verdetes) do Grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais*. 2015, 146 f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Geologia Econômica e Aplicada), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2015.

MORETTI, B. S.. *Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio*. 2012, 75 f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG, 2012.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. M; LOUREIRO, F. E. L. Capítulo 8: Agrominerais - Potássio. In: LUZ, A. B.; LINS, F. (edts). *Rochas e Minerais Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 176-209.

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

O GLOBO. Disponível em:
< <http://oglobo.globo.com/sociedade/sustentabilidade/populacao-mundial-vai-crescer-53-chegar-112-bilhoes-em-2100-diz-relatorio-da-onu-17003177> > Acesso em
05/05/2016.

OLIVEIRA, L. A. M. Potássio. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.).*Sumário mineral 2015*. Brasília: DNPM, 2016. 2 páginas.

OSPITALI, F.; BERSANI, D.; DI LEONARDO, G.; LOTTICI, P. P. “Green Earths”: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadomites and historical pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, p. 1066-1073. 2008.

PEREIRA, H. S.; KORNDORFER, G. H. Relatório final: Metodologias para análise fertilizantes potássicos de baixa solubilidade em água. Instituto de Ciências Agrárias – ICIAG. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

PEREIRA, S. C. C.. Caracterização Tecnológica do Verdete de Cedro do Abaeté (MG) na Produção de Termofosfato Potássico Fundido. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 214 p. 1987.

PINCKNEY L. R.; TIETJE S. A. High thermal expansion cyclosilicate glass-ceramics. US Patent 7,378,361 B2. 2008.

PIZA, P. D. D. T., FRANÇA, C. A., BERTOLINO, L. C. 2009. Verdete do Cedro do Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. In: XII Jornada de Iniciação Científica. Rio de Janeiro: CETEM. Anais. 7p.

PORTAL AVANTE BRASIL. Disponível em:
< <http://portal.avantebrasil.com.br/blog/agronegocios/confira-dados-que-demonstram-a-importancia-do-agronegocio-no-brasil/> >. Acesso em 07 de junho de 2016.

POTAFOS. Nutri-Fatos: Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas. Arquivo do Agrônomo. n. 10, 1996.

POTÁSSIO DO BRASIL. Disponível em:
< <http://potassiodobrasil.com.br/index.php/home> >. Acesso em 19 de dezembro de 2016.

REVISTA EXAME. Disponível em: <http://exame.abril.com.br/revista-exame/os-10-novos-polos-do-agronegocio-m0080017/>. Acesso em 15/04/2017.

RIGBY, N.; BOWELL, R.; BRAUN, T; POECK, J; MYADZEL, V. NI 43-101 Preliminary Economic Assessment: Cerrado Verde Project. Lakewood, Co: SRK Consulting, 2012. 183p. Report – 343500.030 – Disponível em: < <http://www.sedar.com> >.

RODRIGUES, A. F. S.; FONSECA D. S.; PARAHYBA M. H. R. E.; CAVALCANTE V. M. M. Capítulo 2: Agrominerais: Recursos e Reservas. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHO, Z. C. *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM, 2010. p. 23-44.

RRUFF DATABASE. Disponível em: < <http://rruff.info/> > Acesso em 14/06/2017.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Capítulo 16: Calcário e Dolomito. In: LUZ. A. B.; LINS, F. (edts). *Rochas e Minerais Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 364-391.

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

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

SANTOS, E. A. *Efeito da acidificação do verdete de Abaeté na disponibilidade de potássio para o milho em casa-de-vegetação*. 1984, 113f. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura de Lavras. Lavras, MG, 1984.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípio de Análise Instrumental*. Trad. PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R.; RAIUMUNDO JUNIOR, I. M., CADORE, S.; JARDIN, I. C. F. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.

SCHNUG E.; HANEKLAUS S. Parameters influencing the calcination of plants materials in muffle furnaces and their importance for micronutriente analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27 (5-8), 993-1000. 1996.

SILVA, A. A. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO. J. A.; GARIDO, F. M. S. Efeito da temperatura na síntese de fertilizantes do tipo termopotássio. In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere Mineral Technology, Goiânia - GO, 2013.

SILVA, A. A. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO. J. A.; GARIDO, F. M. S. Caracterização do verdete de Cedro do Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. *Holos*, v. 5, p. 42-51. 2012a.

SILVA, A. A. S., MEDEIROS, M. E., SAMPAIO. J. A., GARIDO, F. M. S.. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Matéria*. v. 17 (3), p. 1061-1073, 2012b.

SILVA D. R. G. *Caracterização e avaliação agronômica de rochas silicáticas com potencial de uso como fontes alternativas de nutrientes e corretivos da acidez do solo*. 2012, 173 f. Tese de doutorado (Doutorado em Angronomia), Universidade de Brasília, Brasília. 2012c.

SUGUIO, K. *Geologia Sedimentar*. 1. ed. Edgard Blucher, 2003. 416 p.

THOMPSON, G. R.; HOWER, J. The mineralogy of glauconite. *Clay and Clay Minerals*, v. 23, p. 289-300. 1975.

UDGATA, D. B. P. 2007. *Glauconite as an indicator of sequence stratigraphic packages in a lower paleocene passive margin shelf succession, Central Alabama*. 2007, 124 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Geologia Aplicada), Graduate Faculty of Auburn University. Auburn. 2007.

VALADÃO G. E. S., ARAÚJO, A. C. Introdução ao tratamento de minérios. Editora UFMG, 2012.

VALARELLI J. V., NOVAIS R. H., MELO M. T. V., LEAL E. D. Ardósias “Verdete” de Cedro do Abaeté na Produção de Termofosfato Potássico Fundido e sua Eficiência Agronômica. An. Acad. Bras. Ci. V 65 (4). 1993.

WHITNEY, M. Bureau of soils. United States Department of Agriculture, v. 71, p.1-10. 1912.

YAMADA, T., ROBERTS, T. L. *Potássio na Agricultura Brasileira*. Piracicaba: Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato, 2005. 841p.