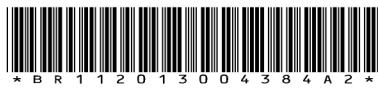




(21) BR 112013004384-9 A2



* B R 1 1 2 0 1 3 0 0 4 3 8 4 A 2 *

(22) Data do Depósito: 29/10/2012

(43) Data da Publicação Nacional: 17/05/2016

República Federativa do Brasil

Ministério da Economia

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: PRODUTO DE POTASSA E MÉTODO

(51) Int. Cl.: C05D 1/04; C01D 3/08.

(30) Prioridade Unionista: 03/04/2012 GB 1205965.5; 27/10/2011 GB 1118622.8.

(71) Depositante(es): VERDE POTASH PLC.

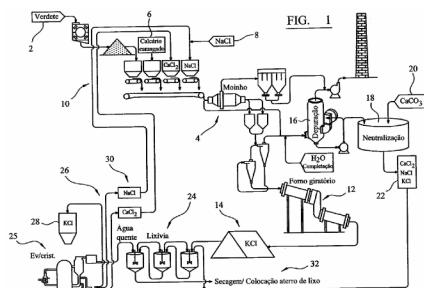
(72) Inventor(es): PEDRO LUCAS GERVÁSIO LADEIRA.

(86) Pedido PCT: PCT GB2012052687 de 29/10/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/061092 de 02/05/2013

(85) Data da Fase Nacional: 25/02/2013

(57) Resumo: PRODUTO POTÁSSICO E MÉTODO. Para extrair sais de potássio solúveis em água a partir de uma carga de alimentação mineral, a carga de alimentação mineral é reagida com cloreto de sódio na presença de carbonato de cálcio a uma temperatura entre 825°C e 950°C. Um conjunto de equipamentos para realizar a reação compreende um primeiro reator para reagir a carga de alimentação e um segundo reator para lixivar os sais de potássio solúveis em água a partir de um produto da reação ou calcinação. O produto potássico solúvel desejado, por exemplo, pode ser utilizado como fertilizante.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**PRODUTO POTÁSSICO E MÉTODO**".

[0001] A invenção se refere a um produto potássico e método e, em particular, a um produto potássico apropriado para uso em fertilizantes e um método e conjunto de equipamentos para fabricar o produto.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] Existe uma demanda premente para fertilizantes que ajudem no crescimento das culturas para alimentar a população mundial sempre em crescimento. Além disso, muitas das regiões de cultivo de alimentos do mundo têm que importar a maior parte de seus fertilizantes, em muitos casos de fontes a milhares de milhas distantes, criando indesejavelmente dióxido de carbono através do consumo de combustíveis fósseis à medida que os fertilizantes são transportados. Em muitos países, os solos são considerados como sendo deficientes em potássio e, assim, fertilizantes contendo potássio são altamente valorizados.

[0003] Muitos países têm depósitos com baixo teor de minerais contendo potássio, incluindo silicatos contendo potássio, como feldspato e micas. Tentativas foram feitas para melhorar tais minerais tornando os mesmos fertilizantes viáveis, mas com sucesso limitado.

[0004] Fertilizantes potássicos geralmente contêm potássio na forma de cloreto, sulfato ou carbonato de

potássio. Fertilizantes não contêm óxido de potássio, K₂O, que é um composto cáustico altamente reativo, mas é importante por ser capaz de quantificar o teor de potássio dos fertilizantes e isto é convencionalmente expresso como um índice equivalente ao K₂O. Por exemplo, óxido de potássio tem cerca de 83% de potássio em peso, mas cloreto de potássio tem apenas 52% de potássio em peso. Assim, se um fertilizante tem 30% de cloreto de potássio em peso, seu índice padrão de potássio, ou equivalente de K₂O, será apenas 19%.

[0005] Um fertilizante potássico tem, preferivelmente, um teor de potássio vantajosamente elevado, com o potássio em uma forma que é solúvel em água. Minérios contendo sais de potássio solúveis em água como KCl podem ser extraídos e um produto com um teor de potássio aumentado, para uso em fertilizantes, pode então ser produzido dissolvendo os sais de potássio em água seguido pela evaporação da água. No entanto, muitos minérios contêm compostos de potássio que não são solúveis em água, como os silicatos descritos acima. Várias tentativas foram feitas na técnica anterior para processar tais minérios contendo potássio para produzir um produto com um teor de potássio aumentado, apropriado para uso como um fertilizante, mas nenhum destes processos provou ser atraente economicamente ou tecnicamente.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0006] A invenção provê um método, um conjunto de

equipamentos e um produto potássico como definido nas reivindicações anexas, aos quais uma referência deve ser feita agora. Aspectos preferidos ou vantajosos da invenção são especificados nas sub-reivindicações dependentes.

[0007] Em um primeiro aspecto, a invenção pode assim prover um método de reagir uma carga de alimentação mineral contendo potássio com um cloreto de metal, preferivelmente cloreto de sódio, na presença de um carbonato de metal, preferivelmente carbonato de cálcio. Quando o cloreto de metal compreende cloreto de sódio, uma pequena proporção de cloreto de sódio pode ser opcionalmente trocada por, ou substituída por cloreto de cálcio. A reação forma um produto contendo potássio solúvel (na forma de um composto contendo potássio solúvel em água, ou sal). Sob as condições de reação preferidas, a reação pode ser realizada em temperaturas acima de 825°C ou 835°C, e abaixo de 860°C, 880°C, 905°C, 915°C, 925°C, ou 935°C. Opcionalmente, a reação pode ser realizada em uma temperatura entre 850°C e 1000°C, e preferivelmente em uma temperatura entre 850°C e 950°C.

[0008] Minerais contendo potássio já foram previamente reagidos com cloreto de metal em tentativas para produzir sais de potássio solúveis, embora nenhuma reação tenha sido verificada como sendo suficientemente efetiva para formar a base para um processo comercial para fabricar um produto potássico solúvel. Mas o inventor verificou que a proporção

do potássio na carga de alimentação mineral que é convertida em potássio solúvel (o rendimento da reação), assim como, a eficiência energética do processo, pode ser dramaticamente melhorada adicionando quantidades apropriadas de CaCO₃ e NaCl na carga de alimentação mineral para formar a carga de alimentação da reação, que pode adicionalmente permitir que a reação seja realizada em uma faixa de temperatura vantajosamente elevada.

[0009] Vantajosamente, uma porção do NaCl na carga de alimentação da reação pode ser trocada por, ou substituída por, uma quantidade de CaCl₂ como descrito em maiores detalhes aqui.

[0010] Após a reação, o produto solúvel de potássio pode ser vantajosamente lavado ou lixiviado por água ou por uma solução com uma concentração baixa de ácido clorídrico.

[0011] Para formar a carga de alimentação da reação, um minério contendo potássio (como um feldspato ou mica contendo potássio) pode ser combinado com quantidades pré-determinadas de cloreto de metal e de carbonato de metal, e o *blend* ou mistura moída ou cominuída para um tamanho de partícula vantajosamente pequeno, como um tamanho de partícula de menos do que 500 micrômetros ou menos do que 250 ou 150 ou 100 ou 50 micrômetros, antes da reação com o cloreto e o carbonato. O mineral, reagente (cloreto) e/ou carbonato pode ser alternativamente moído separadamente

(preferivelmente para as mesmas faixas de tamanhos de partícula como mencionado acima) e então ser combinado ou misturado com os outros componentes da carga de alimentação da reação.

[0012] Os tamanhos de partícula da carga de alimentação mineral, o reagente cloreto e o carbonato podem ser avaliados peneirando os materiais triturados, e um tamanho de partícula pode ser alcançado quando, por exemplo, uma fração predeterminada como 90% ou 100% de material moído passa através de uma peneira de dimensões correspondentes a um tamanho de partícula identificado acima.

[0013] A carga de alimentação da reação é preferivelmente retida na forma de pó para a reação, mas pode opcionalmente ser granulada antes da reação.

[0014] Na carga de alimentação da reação, o reagente contendo cloreto preferivelmente compreende NaCl, ou uma mistura de NaCl e CaCl₂. O carbonato preferivelmente compreende CaCO₃. O mineral, reagente e carbonato são preferivelmente combinados, ou misturados, em proporções (medidas em peso de materiais não secos) de entre 70:10:20 e 60:20:20 para cargas de alimentação mineral típicas contendo potássio, contendo entre cerca 5 a 8% de equivalente de K₂O e cerca de 9,5 a 11% de equivalente de K₂O (de K em uma forma que é disponível para a reação), ou de cerca de 6% a 12% de equivalente de K₂O. Vantajosamente, quantidades

maiores de NaCl, ou da mistura ou combinação de NaCl e CaCl₂, podem ser usadas, por exemplo, para dar proporções entre cerca de 70:10:25 e 60:10:25 como descrito abaixo.

[0015] As quantidades requeridas de reagente e de carbonato na carga de alimentação da reação podem depender da quantidade, ou concentração, de potássio disponível na carga de alimentação mineral. Isto pode ser avaliado como a seguir. A quantidade molar de NaCl, ou a quantidade molar combinada de NaCl e CaCl₂, na carga de alimentação da reação é preferivelmente entre 3 e 9, ou entre 5 e 7, vezes a quantidade molar do equivalente de K₂O de potássio disponível na carga de alimentação. Em outras palavras a relação molar de cloreto de metal (geralmente NaCl ou NaCl e CaCl₂ combinados) para o equivalente de K₂O na carga de alimentação da reação deve ser entre 3:1 e 9:1, ou entre 5:1 e 7:1.

[0016] A quantidade molar de carbonato de metal, preferivelmente CaCO₃, na carga de alimentação da reação é preferivelmente entre 1 e 2,2, ou entre 1,4 e 1,8, vezes a quantidade molar do equivalente de K₂O de potássio disponível na carga de alimentação. Em outras palavras a relação molar de carbonato de metal (geralmente CaCO₃) para o equivalente de K₂O na carga de alimentação da reação deve estar entre 1:1 e 2,2:1 ou entre 1,4:1 e 1,8:1.

[0017] Em termos de porcentagens (do início ao fim deste documento, tais valores são especificados em % em peso

a menos que indicado em contrário), a carga de alimentação da reação preferivelmente contém entre 15% e 30% ou entre 20% e 28% e preferivelmente cerca de 25%, de reagente (preferivelmente NaCl ou uma mistura de NaCl e CaCl₂) em peso. A carga de alimentação da reação preferivelmente contém entre 5% e 25%, ou 7% e 15% ou 8 e 12%, e preferivelmente cerca de 8% ou 9% ou 10% do carbonato (preferivelmente CaCO₃) em peso. Estas proporções dos materiais na carga de alimentação da reação são para as cargas de alimentação mineral típicas contendo cerca de 8 a 12% de equivalente de K₂O, como cerca de 10% de equivalente de K₂O, de K em uma forma que é disponível para a reação. As porcentagens da mistura de NaCl, ou NaCl e CaCl₂, e CaCO₃ na carga de alimentação da reação podem ser proporcionalmente aumentadas ou diminuídas de acordo com a quantidade de K disponível na carga de alimentação mineral se essa quantidade for maior do que ou menor do que cerca de 8% a 12% de equivalente de K₂O.

[0018] Os inventores verificaram que onde o reagente consiste primeiramente ou exclusivamente de NaCl, um mínimo de 8% de NaCl é estequiométricamente requerido para reagir com a carga de alimentação mineral (para uma carga típica de alimentação mineral de silicato contendo potássio como descrito acima), mas que uma proporção do NaCl (cerca de 40%) se volatiza durante a reação. Consequentemente, pelo menos cerca de 40% a mais de NaCl do que a quantidade

estequiométricamente requerida vantajosamente podem ser incluídos na carga de alimentação da reação.

[0019] Os inventores também verificaram que o rendimento de potássio solúvel obtido a partir da carga de alimentação da reação pode vantajosamente ser aumentado se o cloreto de metal primeiramente compreender NaCl, mas também compreender uma quantidade de CaCl₂. Em particular, uma quantidade de cerca de 5% a 12%, ou cerca de 6% a 10%, da quantidade do cloreto de metal na carga de alimentação da reação pode ser CaCl₂ e o equilíbrio pode ser NaCl. Por exemplo, se a carga de alimentação da reação contém 25% de cloreto de metal (em peso), ela pode conter cerca de 23% de NaCl e 2% de CaCl₂. Em outras palavras, neste caso, como comparação com uma carga de alimentação contendo apenas NaCl, uma proporção de cerca de 8% do NaCl foi substituída com CaCl₂. Os inventores verificaram que isto pode não apenas aumentar o rendimento de potássio solúvel, mas também permitir uma redução pequena na temperatura da reação, acima de cerca de 825°C ou 830°C ou 835°C e abaixo de 860°C ou 880°C ou 900°C.

[0020] Os inventores verificaram que, a fim de implementar um processo comercial para extrair uma proporção grande do potássio disponível a partir de cargas de alimentação mineral contendo feldspatos e micas de potássio, diversos fatores precisam ser otimizados em combinação. Esta

combinação não é ensinada pela técnica anterior conhecida, e os inventores estão entendendo que esta falta de ensinamento da técnica anterior tem até agora evitado a extração efetiva de sais de K solúveis a partir das cargas de alimentação minerais de silicato de K. A presente invenção se dirige a este problema da arte anterior.

[0021] Em primeiro lugar, a temperatura da reação deve ser tão elevada quanto possível, embora evitando a sinterização ou fusão excessiva da carga de alimentação, onde K e Na podem se tornar desvantajosamente incorporados na estrutura sólida do silicato. Se a sinterização ou fusão excessiva ocorrer, então o produto da reação pode estar na forma de uma massa fundida, que não é apropriado para uma etapa de lavagem ou lixiviação subsequente para extrair o produto de potássio solúvel. Na técnica anterior, temperaturas até cerca de 820°C foram propostas, mas como verificado por, por exemplo, Tschirner na patente UK GB 117.870, quando tentativas foram feitas para processar minerais de silicato de K com reagentes em temperaturas maiores do que 800 - 820°C, foi verificado que a carga de alimentação se funde e uma massa fundida é produzida, o que não é apropriado para a lixiviação. A técnica anterior, por esse motivo, defende que a temperatura da reação não deve exceder 820°C. No entanto, os inventores têm apreciado que uma proporção mais alta de potássio disponível pode ser

extraída de uma carga de alimentação mineral, e o tempo de reação pode ser reduzido, se uma temperatura mais alta for usada. Além disso, em um aspecto preferido a invenção provê uma composição específica da carga de alimentação da reação que permite o processamento em uma temperatura mais alta sem formar uma massa fundida.

[0022] Quanto ao Ca na carga de alimentação da reação, o mecanismo de reação não é completamente entendido, mas os inventores entendem que a presença de algum Ca é necessária a fim de romper, ou quebrar, a estrutura dos silicatos contendo potássio em uma carga de alimentação mineral, e, em particular, para romper a estrutura do feldspato de potássio na carga de alimentação. Acredita-se que uma proporção menor de Ca é necessária para tornar o potássio disponível a partir de quaisquer micas contendo K na carga de alimentação.

[0023] No entanto, a fim de otimizar o desempenho de um processo comercial, o inventor verificou que a quantidade de carbonato de metal, ou CaCO_3 , na carga de alimentação da reação deve ser minimizada. Consequentemente, é particularmente preferido que a relação (em peso) de carbonato de metal, ou CaCO_3 , ou calcário, na carga de alimentação da reação deve estar entre 1:10 e 1:5, ou entre 1:9 e 1:7, ou particularmente preferivelmente cerca de 1:8, para uma carga de alimentação mineral típica contendo entre 8 e 12%, ou cerca de 10% de equivalente de K_2O . Estes números

são para uma carga de alimentação mineral contendo primeiramente feldspato contendo K. Para as cargas de alimentação mineral contendo primeiramente mica contendo K, quantidades menores de carbonato de metal podem ser possíveis.

[0024] Nas concretizações menos preferidas, a quantidade de CaCO_3 (calcário) requerida pode ser como relatado a seguir. A carga de alimentação da reação pode compreender uma relação (em peso) de CaCO_3 , ou calcário, para o feldspato contendo potássio de entre 1:6 e 4:6, preferivelmente entre 1,5:6 e 3:6, e, em particular, preferivelmente cerca de 1:3. Uma carga de alimentação pode compreender outros minerais, assim como, o feldspato contendo potássio e estas relações são assim com base apenas no teor de feldspato contendo K de uma carga de alimentação. A carga de alimentação da reação pode compreender vantajosamente menos calcário para cada parte de mica contendo potássio na carga de alimentação, como entre 0% e 50%, ou entre 10% e 50%, ou entre 15% e 30%, como mais calcário em cada parte da mica contendo potássio na carga de alimentação.

[0025] A carga de alimentação da reação também contém NaCl , fornecendo cloreto para reagir com o K disponível dentro da carga de alimentação, para produzir o produto de KCl solúvel. Na reação, alguns dos Cl reagem para formar

outros produtos, como HCl pela reação com quaisquer hidroxilas ou água presente na carga de alimentação, e no gás da chaminé de combustão. Consequentemente, a quantidade estequiométricamente requerida de NaCl pode estar entre 10% e 25% ou 30% a mais do que a quantidade requerida para reagir apenas com o K disponível para a reação na carga de alimentação mineral para formar KCl. No entanto, na temperatura de reação desejada, alguma volatilização de NaCl irá ocorrer e, desse modo, a carga de alimentação da reação deve conter preferivelmente pelo menos 40% a mais do que a quantidade estequiométricamente requerida de NaCl, até cerca de duas ou 2,5 vezes a quantidade estequiométricamente requerida.

[0026] Em uma concretização preferida, o NaCl volatilizado é recuperado e reciclado para uso como um reagente em outra batelada da carga de alimentação da reação.

[0027] Quando a carga de alimentação da reação contendo CaCO₃ é aquecida como descrito acima a uma temperatura acima de 825°C, ou entre 850°C e 950°C, o calcário se decompõe em CaO e CO₂. Os inventores verificaram que a evolução do CO₂ é muito benéfica na reação e auxilia a extração de K da carga de alimentação mineral. Acredita-se que o CO₂ contribui com o Ca para romper a estrutura mineral da carga de alimentação, em particular, os feldspatos contendo K. No entanto, a decomposição ou descarbonatação de

calcário exige uma quantidade significante de energia e isto aumenta muito a quantidade de energia térmica requerida para aquecer a carga de alimentação da reação para a temperatura de reação desejada. Um problema surge à medida que a reação progride e a quantidade de calcário na carga de alimentação que não se decompõe reduz, e a quantidade de energia térmica absorvida pela reação de decomposição correspondentemente reduz. O problema é que a temperatura da carga de alimentação da reação tende a aumentar muito rapidamente quando todo o CaCO₃ foi descarbonatado em CaO e antes que o fornecimento de energia possa ser reduzido e/ou a energia térmica dentro da carga de alimentação e do reator possam se dissipar. Quando a carga de alimentação da reação é aquecida, existe assim uma forte tendência para um aumento violento da temperatura para temperaturas indesejavelmente elevadas logo que o processo de descarbonatação está completo, ou quase completo. Este aumento excessivo de temperatura pode causar desvantajosamente a volatilização excessiva de NaCl e/ou sinterização ou fusão excessiva da carga de alimentação da reação e/ou produto.

[0028] Uma solução para este problema é operar a reação em uma temperatura menor, como na técnica anterior, mas isto aumenta o tempo de reação e diminui o rendimento. Em uma segunda solução, uma alimentação de energia térmica menor pode ser usada a fim de reduzir a magnitude de qualquer

aumento de temperatura, mas a carga de alimentação da reação deve ser então aquecida mais lentamente para a temperatura de processamento desejada de mais do que 825°C. Isto irá novamente requerer, de modo desvantajoso, mais tempo para a volatilização de NaCl.

[0029] O inventor apreciou que o problema pode ser resolvido por uma abordagem diferente, minimizando a quantidade de CaCO₃ na carga de alimentação para os níveis descritos acima. Isto limita a massa de CaCO₃ que precisa ser aquecida e descarbonatada. Isto, por sua vez, reduz a quantidade de energia requerida para aquecer a carga de alimentação para a temperatura de reação desejada, e reduz a magnitude de qualquer aumento de temperatura quando a reação de descarbonatação termina.

[0030] Ao mesmo tempo, a temperatura de reação elevada de talvez 825°C a 850°C ou mais tende a aumentar a volatilização de NaCl, o que um técnico versado no assunto perceberia como uma desvantagem significante. No entanto, capacitando o controle preciso da temperatura e reduzindo qualquer tendência para um aumento de temperatura (minimizando a massa de CaCO₃) e controlando ou minimizando o tempo de reação, a volatilização de NaCl é mantida em um nível aceitável. Além disso, o NaCl volatilizado pode ser capturado e reciclado.

[0031] Como observado acima, a reação pode ser

realizada em uma temperatura entre 825°C e 1000°C, mais preferencialmente entre 825°C e 950°C ou menos. Isto é porque a volatilização de NaCl se torna muito significante acima de 950°C. Qualquer aumento de temperatura além de 950°C, ou mesmo além de 900°C ou 930°C, deve, assim, ser preferivelmente evitado.

[0032] Em uma concretização particularmente preferida, a reação pode ser realizada em um reator que permite a minimização de um aumento de temperatura após a descarbonatação do CaCO₃. O inventor favorece um forno rotativo, em que a carga de alimentação pode ser rapidamente agitada ou misturada durante e no fim do processo de descarbonatação, a fim de dissipar rapidamente o calor da carga de alimentação.

[0033] Na técnica anterior, em GB 117.870 de Tschirner, por exemplo, as relações de carga de alimentação mineral:calcário:NaCl nas cargas de alimentação da reação estão na faixa entre 54:27:19 e 47:37:16. A presença de entre 27% e 37% de calcário torna extremamente difícil evitar grandes aumentos de temperatura se temperaturas elevadas de processamento, acima de 820°C, forem usadas. O inventor verificou que reduzindo significativamente o teor de CaCO₃ da carga de alimentação, significa que a temperatura da reação pode ser controlada efetivamente, preferivelmente permitindo a reação acima de 825°C nas faixas de temperatura

descritas acima, por exemplo, entre 850°C e 950°C, com tempos reduzidos de reação e rendimentos mais altos.

[0034] Em um processo comercial, a carga de alimentação da reação pode ser alimentada para um forno ou reator, preferivelmente um forno rotativo, onde as principais reações irão acontecer.

[0035] Pode ser preferível não secar a carga de alimentação da reação, ou os componentes da carga de alimentação da reação, antes da reação. A presença de água ou hidroxilas na carga de alimentação, ou no gás residual da combustão, pode auxiliar na formação de HCl, e acelerar a extração de K da carga de alimentação mineral. A formação de HCl também pode permitir a reciclagem utilizável do HCl a partir dos gases de exaustão da reação como descrito aqui.

[0036] A reação deve ser realizada preferivelmente em uma temperatura suficiente para fundir o reagente contendo cloreto, pelo menos parcialmente, desse modo se o reagente consiste de ou compreende NaCl, a temperatura da reação deve ser maior (e preferivelmente substancialmente maior) do que o ponto de fusão do NaCl, que é de cerca de 804°C. A temperatura da reação é assim preferivelmente maior do que 825°C, ou 835°C, ou 850°C, ou menos preferivelmente acima de 900°C, ou 920°C. A temperatura da reação não deve exceder 930°C ou 950°C ou 1000°C, no entanto, para evitar a fusão excessiva e a formação de um produto da reação vitrificado

a partir do qual é difícil lixiviari o produto potássico desejado, mesmo quando a quantidade de CaCO₃ na carga da alimentação é minimizada como descrito acima. Consequentemente, a temperatura da reação deve ser preferivelmente menos do que 980°C ou 970°C ou 950°C ou 930°C. A faixa de temperatura preferida se o cloreto de metal contém apenas NaCl pode ser de 850 - 950°C, ou 850 - 930°C. Sob as condições preferidas, como quando uma porção do NaCl é trocada por CaCl₂ como descrito acima, a faixa de temperatura preferida pode ser reduzida, para cerca de 825°C a 900°C, ou 830°C a 850°C. Quando a reação é realizada dentro destas faixas de temperatura preferidas, a taxa de reação é vantajosamente rápida, e a aglomeração excessiva ou sinterização do produto da reação é evitada. Isto significa que o produto da reação pode estar na forma de pó ou pode estar levemente sinterizado de modo que ele pode, se requerido, ser facilmente moído até pó e ser rapidamente e efetivamente lixiviado.

[0037] Embora temperaturas mais elevadas possam contribuir para as cinéticas da reação e a difusão de potássio através das camadas de mica e de feldspato, a formação da fase líquida tende a produzir um produto vítreo, que reduz o rendimento da lixiviação. Assim, a formação excessiva da fase líquida deve ser evitada.

[0038] Na reação, acredita-se que um cloreto contendo

sódio pode agir como um reagente para a extração de potássio da carga de alimentação. Alcalinos (carbonatos) podem agir para repor potássio na estrutura do minério (mineral).

[0039] Os inventores têm observado que a presença de carbonatos (por exemplo, CaCO_3) na reação contribuiu mais para o rendimento da extração de potássio do que seu óxido equivalente (por exemplo, CaO). O CO_2 liberado de carbonato durante o aquecimento do material alimentado para o forno - descarbonatação - parece desempenhar um papel importante no mecanismo da reação.

[0040] Os inventores também acreditam que uma permuta entre CaO e K_2O ocorra na estrutura do silicato. Silicatos de cálcio são mais estáveis do que os silicatos de potássio, e, por proverem energia suficiente e tempo de residência, a reação favorece a formação de silicato de cálcio, liberando, assim, potássio para se tornar biodisponível no produto potássico.

[0041] O aquecimento dos reagentes pode ser provido pelos combustíveis fósseis tradicionais, mas combustíveis alternativos ou fontes de calor também podem ser aplicados. O coque de petróleo com elevado teor de enxofre pode ser um combustível particularmente apropriado, à medida que ele fornece sulfato para o produto da reação, adicionando assim sulfato de potássio, que pode ser desejável nos produtos fertilizantes.

[0042] A efetividade deste processo pode ser vantajosamente melhorada, por exemplo, aumentando o tempo de residência no reator, ou aumentando a temperatura no reator (dentro dos limites descritos acima). Um tempo de reação de 1 hora ou menos, ou entre 45 ou 60 minutos e 90 minutos, em um forno rotativo foi verificado como sendo suficiente nas faixas preferidas das temperaturas e tamanhos de partícula descritos aqui. A taxa de reação também pode ser aumentada por redução da granulometria da mistura da carga de alimentação e outros reagentes.

[0043] Dependendo do tipo de reator usado para a reação, após a reação, o produto da reação é opcionalmente resfriado bruscamente, por exemplo, para alcançar menos do que 100°C em menos do que 10 minutos, ou menos do que 5 ou 3 minutos (o resfriamento brusco pode não ser requerido após a reação em um forno rotativo, por exemplo), e é tratado para remover os produtos de potássio solúvel desejados. Isto pode envolver a lavagem ou lixiviação, em água, por exemplo, para extrair cloreto de potássio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio solúvel. A lixiviação pode ser realizada durante um período de 5 minutos ou 15 minutos a 1 hora ou 3 horas. O produto pode então ser concentrado a partir do licor obtido, por exemplo, por evaporação e cristalização.

[0044] O processo de lixiviação deve extrair

seletivamente apenas os produtos desejados do produto da reação, como KCl (e quaisquer outros sais de K solúveis como sulfatos, como mencionado acima se coque de petróleo contendo enxofre é usado), CaCl₂ e NaCl. Os inventores verificaram que isto pode ser alcançado pela lavagem do lixiviado produto calcinado com água, opcionalmente em uma temperatura baixa como 25 - 30°C, mais preferivelmente em uma temperatura elevada como mais do que 75°C, ou 90°C, ou 95°C ou mesmo 98°C. A temperatura preferida é 95°C. Esta pode extrair KCl, CaCl₂ e NaCl do produto da reação, e não substâncias indesejadas como cloretos de Fe ou Al. O mesmo resultado pode ser alcançado usando como agente lixiviente uma solução de HCl, desde que seja uma concentração menor do que 0,1% de HCl. Preferivelmente, a solução lixiviente com HCl deve ter um valor de pH maior do que 1,7, ou maior do que 2. Uma lixiviação com solução de HCl pode ser realizada em uma temperatura menor do que a lixiviação com água, como entre 55°C e 65°C, e preferivelmente cerca de 65°C. Uma lixiviação com solução de HCl pode ser completada mais rapidamente do que uma lixiviação em água. Uma lixiviação com solução de HCl pode levar entre 7 e 15 minutos, preferivelmente cerca de 10 minutos, e uma lixiviação em água pode levar entre 45 e 75 minutos, preferivelmente cerca de 60 minutos. Os compostos lixiviados podem então ser extraídos e separados. Por exemplo, o KCl forma o produto de potássico desejado e

NaCl e CaCl₂ podem ser reciclados para serem usados em outra carga de alimentação da reação.

[0045] Potássio pode ser recuperado não apenas a partir do minério tratado (isto é, o produto sólido da reação), mas alguma porção do potássio extraído da carga de alimentação mineral também pode ser encontrada vaporizada, como parte dos gases de exaustão do processo. Esta porção de sal de potássio volátil pode ser capturada por condensação ou depuração dos gases de exaustão.

[0046] Outras substâncias também podem ser volatizadas, ou geradas como gases, durante a reação. Em particular, NaCl ou outros reagentes utilizáveis podem ser volatizados. Estes podem ser recuperados a partir dos gases de exaustão do processo e reciclados em outra carga de alimentação da reação. Também, gás de HCl pode ser gerado na reação. Este pode ser recuperado, por exemplo, pela depuração em água e usado de duas maneiras. Ele pode ser usado para gerar a solução lixiviante de HCl como descrito acima, ou uma solução de HCl pode ser reagida com calcário para produzir CaCl₂, que pode ser adicionado em outra carga de alimentação da reação.

[0047] Uma substância ou minério contendo cálcio ou magnésio pode ser adicionado à carga de alimentação da reação, ou mistura, a fim de diminuir o ponto de fusão da mistura ou de um componente da mistura durante o tratamento

térmico. Neste caso a temperatura da reação pode ser alta o suficiente para fundir a mistura, ou o componente da mistura. A adição de uma substância ou minério contendo cálcio também pode fornecer cálcio como um reagente, e pode melhorar as propriedades agrícolas do produto.

[0048] Em outros aspectos, a invenção pode vantajosamente prover um produto contendo potássio solúvel, que, após a lixiviação, pode ser usado como fertilizante ou como um componente de um fertilizante, e a invenção pode vantajosamente prover um fertilizante contendo o potássio solúvel ou o produto de potássio solúvel.

[0049] Como observado acima, as concretizações da invenção podem produzir um produto cloreto de potássio. Este também pode ser usado como um fertilizante ou um componente de um fertilizante. Assim, em outro aspecto, a invenção pode prover um fertilizante contendo um produto cloreto de potássio.

[0050] A carga de alimentação mineral pode compreender biotita, clorita, argilito glauconítico, feldspatos potássicos (microclina, sanidina e ortoclásio), muscovita, sericita ou quaisquer minerais contendo potássio como feldspato de K, ilita, alunita, lepidolita, leucita, flogopita, zinnwaldita, glauconita, silvinita e carnalita.

[0051] Verdete é rocha de poliminerais composta principalmente de feldspato de potássio, quartzo e um

filossilicato (grupo mica) de composição média de 5,49% de K, 0,27% de Na, 2,28 de Mg, 1,9% de Al, 19,62% de Fe, 25,00% de Si, 0,47% de H e 44,97% de O. Expresso em termos de óxidos, isto se equipara a 6,62% de K₂O, 0,36% de Na₂O, 3,785 de MgO, 3,58% de Al₂O₃, 3,37 de FeO, 24,31% de Fe₂O₃, 53,48% de SiO₂, 4,22% de H₂O. A composição de glauconita varia de acordo com a geologia local, que pode mudar o teor de K em ± 5% dependendo da composição base do mineral: por exemplo, se é rico em ilita, ou rico em biotita, etc.

[0052] No entanto, a estequiometria verdadeira do K em Verdete é complexa devido à presença de ilita, esmectita e microclina intimamente dispersas dentro do minério. Isto impacta a representação química de K.

[0053] Embora tentativas tenham sido feitas na técnica anterior para produzir potássio solúvel a partir de silicatos de potássio, observações insuficientes no mecanismo, como permutas de Ca-K₂O e Na-K na estrutura de silicato, considerações para evitar a sinterização e a utilização de carbonato, tanto como fonte de alcalinos como CO₂, foram providas no passado.

Outros aspectos

[0054] Opcionalmente, a carga de alimentação da reação como especificada nas reivindicações pode compreender entre 1 e 4 partes de calcário, em peso, para 6 partes de feldspato contendo potássio, preferivelmente entre 1,5 e 3 partes de

calcário para 6 partes de feldspato contendo potássio, e, de modo particular, preferivelmente cerca de 1 parte de calcário para 3 partes de feldspato contendo potássio.

[0055] Opcionalmente, a quantidade molar de sódio na carga de alimentação da reação como especificada nas reivindicações pode ser entre 1,2 e 2, ou 2,5, vezes a quantidade molar de potássio na carga de alimentação mineral, ou do potássio contido no feldspato e mica contendo potássio na carga de alimentação mineral.

[0056] Opcionalmente, a carga de alimentação da reação como especificada nas reivindicações pode conter entre 10% e 20%, ou entre 10% e 15% de CaCO₃ em peso, e/ou entre 12% e 20%, ou entre 15% e 20% de NaCl em peso.

[0057] Opcionalmente, um produto da reação como especificado nas reivindicações pode ser lixiviado com água em uma temperatura cerca de 75°C a 90°C ou 98°C durante entre 45 e 75 minutos, ou cerca de 60 minutos, ou em uma temperatura acima de 95°C ou 98°C ou 99°C durante entre 20 e 60 minutos, ou entre 20 e 30 minutos.

[0058] Em um método como especificado nas reivindicações, substâncias gasosas podem ser geradas ou volatilizadas durante a reação, incluindo HCl, NaCl, CaCl₂ e KCl, e uma ou mais das substâncias gasosas podem ser recuperadas, preferivelmente por dissolução, ou depuração, opcionalmente em água.

[0059] Opcionalmente, KCl volatilizado recuperado da reação pode ser adicionado ao produto sal de potássio solúvel.

[0060] Opcionalmente, o NaCl volatilizado e/ou CaCl₂ recuperado da reação pode ser reciclado sendo adicionado para uma carga de alimentação da reação para outra iteração do método.

[0061] Em termos de porcentagens, nas concretizações alternativas, a carga de alimentação da reação pode conter opcionalmente entre 8% e 30%, ou 12% e 20%, ou 15% e 20% de reagente (preferivelmente NaCl ou uma mistura de NaCl e CaCl₂) em peso. A carga de alimentação da reação pode conter entre 5% e 25%, ou 10% e 20%, ou 10% e 15%, de carbonato (preferivelmente CaCO₃) em peso. Estas proporções dos materiais na carga de alimentação da reação são para as cargas de alimentação mineral típicas contendo cerca de 5 a 8% de equivalente de K₂O, ou cerca de 9,5 a 11% de equivalente de K₂O, de K em uma forma que é disponível para a reação. As porcentagens da mistura de NaCl, ou NaCl e CaCl₂, e CaCO₃ na carga de alimentação da reação podem ser proporcionalmente aumentadas ou reduzidas de acordo com a quantidade de K disponível na carga de alimentação mineral se aquela quantidade é mais do que ou menos do que cerca de 5 a 8% de equivalente de K₂O, ou cerca de 9,5 a 11% de equivalente de K₂O.

[0062] Opcionalmente, HCl recuperado da reação pode ser usado para formar uma solução de HCl em água para a lixiviação de outro produto da reação.

CONCRETIZAÇÕES ESPECÍFICAS

[0063] Concretizações específicas da invenção serão descritas como forma de exemplo, com referência às figuras que acompanham, sendo que:

[0064] A Figura 1 é um diagrama esquemático de um conjunto de equipamentos interligados em uma concretização da invenção;

[0065] A Figura 2 é um gráfico mostrando a recuperação de potássio com uma função de X% de CaCO₃ na mistura da alimentação (carga de alimentação da reação); e

[0066] A Figura 3 é um gráfico mostrando a variação da recuperação de K como uma função de proporções variáveis de NaCl e CaCl₂ na carga de alimentação da reação.

[0067] Em um exemplo deste processo, uma massa de 279,6 g de verdete esmagado de composição 10,85% de K₂O, 16,06% de Al₂O₃, 3,3% de MgO, 60,00% de SiO₂, 6,43% de FeO, 3,24% de H₂O p/p) foi misturada com 39,9 g de calcário calcítico e 78,9 g de cloreto de sódio tipo comercial e moídos em moinho de bolas, objetivando uma granulometria de 100% abaixo da malha 100 (cerca de 150 micrômetros). A alimentação moída foi calcinada em um forno rotativo de quartzo de batelada aquecido indiretamente durante 1,5 horas em uma temperatura

de 950°C. Os gases residuais foram depurados em um depurador de água durante o experimento. O calcinado obtido (358,3 g) e a solução do depurador foram analisados para os elementos mais relevantes (K, Fe, Ca, Al, Na, Mg, Si, Cl, Mn). Após a reação pirometalúrgica, o forno foi resfriado e enxaguado com água para coletar quaisquer elementos residuais colados em suas paredes. A solução de enxague do forno também foi analisada.

[0068] A perda de massa na calcinação (perda ao fogo) foi de 10,3% p/p (como uma porcentagem da alimentação), principalmente devido a volatilização do NaCl e KCl e descarbonatação do CaCO₃. O NaCl e KCl volatilizados foram absorvidos principalmente pela solução do depurador e grudaram parcialmente nas paredes do forno. A solução do depurador apresentou um pH de 0. Isto sugere que vapor de HCl é gerado e liberado no piro-processamento (calcinação), e pode ser opcionalmente usado mais tarde para a etapa de lixiviação do calcinado.

[0069] O calcinado foi resfriado bruscamente e lixiviado em água a 99°C durante 1 hora (relação de lixiviante:calcinado 5:1). A análise química da solução de lixiviação mostrou a presença de KCl solúvel como produto nas frações líquidas. A análise de difração da mistura tratada aquecida de verdete:CaCO₃:NaCl após a lixiviação mostrou apenas uma quantidade menor de KCl no resíduo

insolúvel (torta de filtro).

[0070] A recuperação total de potássio (incluindo K recuperado da solução do depurador, solução de lixiviação, paredes do forno) foi 65,0% p/p. A recuperação de Na foi de 73%, tornando este reagente reciclável. Menos do que 8% de Ca foram recuperados. Através da análise de XRD, foi possível verificar a presença de silicatos de Ca, que são mais estáveis do que silicatos de K.

[0071] A Figura 1 é um diagrama esquemático de um processo de produção comercial implementando uma concretização da invenção. A carga de alimentação mineral (Verdete) 2 é moído e misturada em um moinho 4 com calcário britado 6 (contendo CaCO_3) e NaCl 8. Além disso, CaCl_2 e NaCl 10 reciclados são beneficiados e adicionados dentro do moinho.

[0072] A carga de alimentação da reação misturada ou combinada, consistindo de um pó com tamanho de partícula de menos do que 100 μm (de modo que 90% do pó passa através de uma malha de 100 micrômetros) é alimentada para um forno rotativo 12. A carga de alimentação da reação é aquecida no forno a 950°C durante 1 hora para produzir um produto da reação 14. O produto da reação está ainda na forma de pó, ou pode facilmente ser moída para formar pó.

[0073] Durante a reação, gases produzidos no forno são passados através de um depurador 16. HCl e outros compostos

solúveis no gás de exaustão são dissolvidos em água e colocados em um tanque 18. O calcário 20 é adicionado no tanque para neutralizar a solução de HCl e produz CaCl₂. O CaCl₂, e NaCl e KCl volatilizados a partir do forno, são separados da água por evaporação e coletados 22 para reciclagem.

[0074] O produto da reação 14 é resfriado bruscamente em água, que também forma uma solução de lixiviação. A lixiviação é realizada durante 1 hora a 99°C em tanques 24, seguido por um processo de cristalização 25 para extrair KCl, NaCl e CaCl₂ a partir do lixiviado.

[0075] Os cloretos recuperados do lixiviado e os cloretos reciclados 22 são combinados 16. O KCl 28 forma o produto potássico desejado. O NaCl e CaCl₂ 30 são reciclados para formar outra carga de alimentação da reação.

[0076] Materiais indesejados recuperados do lixiviado são secos e enviados para um aterro sanitário 32.

[0077] Um segundo exemplo da invenção ilustra a influência da porcentagem de CaCO₃ (calcário, carbonato de cálcio) na recuperação do potássio.

[0078] Dez testes foram realizados em triplicata em uma temperatura de 900°C, em um forno de mufla com as amostras representativas de minério de silicato K contendo aproximadamente 10,0% de K₂O.

[0079] Cada amostra foi preparada para completar até

em torno de 120g de mistura (carga de alimentação da reação). Uma mistura base foi preparada contendo minério e NaCl na relação 70:20, e quantidades variadas de calcário foram adicionadas para completar misturas para as amostras diferentes da carga de alimentação da reação. A pureza do calcário (carbonato de cálcio) foi melhor do que 52% de CaO.

[0080] Estas misturas foram moídas a uma granulometria de 100% abaixo de 90 micrômetros (100% da mistura passando por uma peneira de 90 micrômetros) e então homogeneizadas antes de serem colocadas dentro do forno mufla já aquecido até a temperatura do teste, que foi 900°C. O tempo de residência no forno de mufla para cada amostra foi fixado em 90 minutos.

[0081] Após a calcinação o material foi submetido a uma lixiviação com água quente sob refluxo para determinar a quantidade de K tratável para lixiviação, isto é, a quantidade de K que se tornou solúvel em água pela reação em temperatura elevada. Para a lixiviação, a relação entre água quente e lixiviado foi 3:1. A lixiviação foi realizada a 90°C durante 30 minutos.

[0082] A quantidade de K recuperado no licor foi calculada como o % de extração em relação à quantidade de K contida na mistura da alimentação e traçada em gráfico para cada concentração de calcário na mistura. Os resultados são mostrados na Figura 2.

[0083] Sob as condições avaliadas de temperatura e concentração de sal (NaCl) sem qualquer CaCO₃, a recuperação de K é de apenas aproximadamente 24%.

[0084] A recuperação de potássio aumenta com o aumento no percentual de adição de CaCO₃ e resultados surpreendentemente bons são obtidos a cerca de 6 a 8% de CaCO₃, além do que as adições se tornam menos significantes.

[0085] Um terceiro exemplo da invenção ilustra o melhoramento na extração de K pelo uso de CaCl₂, além de, ou como uma substituição em parte do NaCl como um agente cloretante na reação de temperatura elevada.

[0086] Neste exemplo o processo foi realizado em uma instalação piloto com capacidade para 150 Kg/h de mistura de alimentação (carga de alimentação da reação) durante 45 minutos de tempo de retenção (reação).

[0087] Esta mistura da alimentação continha: 70% de minério, 10% de CaCO₃, 18% de NaCl, 2% de CaCl₂.

[0088] O diagrama de fluxo (via processo) compreendia:

- Sistema de pré-aquecimento com ciclones em dois estágios;
- Forno rotativo (0,9 m de diâmetro x 9,8 m de comprimento);
- Sistema de resfriamento de calcinado com um ciclone e filtro de mangas;
- Sistema de dosagem de coque de petróleo;

- Manipulação do gás da exaustão e coleta em pó;
- Depuração do gás da exaustão e controle de emissão;

[0089] Esta operação, com este tipo de mistura, operou continuamente durante um período de 40 h. O exemplo referido aqui é relacionado a um período de amostra de 18 h durante o qual um valor médio de recuperação de K de 61,3% foi alcançado.

[0090] Esta mesma operação, nesta mesma instalação piloto sob as mesmas condições, com a mesma mistura sem os 2% de CaCl₂ (isto é, com 20% de NaCl) apresentou uma recuperação de K de 56%. Assim, um aumento no rendimento de 5,3 pontos percentuais foi obtido substituindo 10% (p/p) de NaCl com CaCl₂.

[0091] As medições de recuperação foram obtidas retirando as amostras em intervalos pré-determinados dos finos do produto. As amostras do produto (calcinado) foram lixiviadas em água para avaliar a quantidade de K que se tornou solúvel pela reação de temperatura elevada. K foi então determinado no licor da lixiviação e calculado como o % de K extraído em relação ao % de K na mistura da alimentação que alimentou o forno, que também foi amostrada.

[0092] Testes laboratoriais foram realizados para mostrar em maiores detalhes o efeito da proposta do inventor para substituir uma porção do NaCl na carga de alimentação da reação com CaCl₂. Os resultados são mostrados na figura

3. As amostras da carga de alimentação da reação contendo minério/CaCO₃/cloreto de metal na relação 70/10/20 foram preparadas, com a porção de cloreto de metal da carga de alimentação contendo proporções diferentes de NaCl e CaCl₂, na faixa de 20% de NaCl e 0% de CaCl₂ a 0% NaCl e 20% de CaCl₂. As amostras foram diferentemente preparadas como descrito no segundo exemplo acima, antes de serem aquecidas em um forno mufla seguido pela lixiviação com água e análise do licor.

[0093] Os resultados mostram que quantidades pequenas de CaCl₂ substituídas com NaCl, de cerca de 1% até 3%, e preferivelmente cerca de 3%, da carga de alimentação da reação, provê em resultados muito surpreendentemente benéficos.

[0094] 2% de substituição podem significar um aumento absoluto na recuperação de K de 5 a 7%, que é muito significante.

[0095] Um quarto exemplo da invenção se refere à presença de enxofre no calcinado, devido ao uso de coque de petróleo como fonte de energia no trabalho de teste da instalação piloto como descrito no exemplo 3 acima.

[0096] A mistura da alimentação (carga de alimentação da reação) usada para esta operação foi: 65% de minério/ 10% de CaCO₃/ 25% de NaCl. Coque de petróleo contendo 4,5% de S foi alimentado para a mistura da alimentação, na relação

(como descrita abaixo) esperada para uma implementação industrial da invenção. Em vista da escala reduzida do forno na instalação piloto, em comparação com uma instalação em escala comercial, calor adicional foi requerido para colocar o forno piloto na temperatura de reação desejada. Este calor foi provido para o forno piloto por óleo diesel.

[0097] A taxa de alimentação para o forno foi de 114 Kg/h e o consumo de coque de petróleo foi de 4,5 Kg/h.

[0098] O processo de lixiviação foi realizado usando água quente em uma relação de 1,7 partes de calcinado para 1,0 partes de água e o licor obtido apresentou a seguinte composição:

TBS	30,6%
NaCl	22%
KCl	7,8%
Ca ⁺	530 ppm
SO ₄ ²⁻	6290ppm

TDS - teor de sólidos dissolvidos total

[0099] Parte dos íons SO₄²⁻ irão reagir com o cálcio presente na solução (formado a partir da reação de CaCO₃ e HCl gerados na reação), produzindo CaSO₄, que irá precipitar.

[0100] O excesso de íons sulfato irá permanecer na salmoura. Esta salmoura será evaporada para recuperar NaCl.

[0101] Uma vez que a saturação de KCl é alcançada, o produto principal será recuperado por cristalização,

resfriando a temperatura da salmoura.

[0102] De acordo com as concentrações iônicas da salmoura e a temperatura em que KCl será cristalizado, junto com ele também se cristalizará uma quantidade menor, de sal duplo: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$. A concentração deste sal duplo no produto final dependerá da quantidade de SO_4^{2-} disponível, que dependerá do teor de S do coque de petróleo.

[0103] Uma amostra do calcinado resultante após reação foi lixiviada com água a 70°C a fim de avaliar as características da salmoura obtida, com o objetivo na instalação hidro-química, chamada recuperação de KCl, recuperação de NaCl, separação de sólido-líquido e assim por diante.

[0104] O inventor verificou que íons sulfato foram vantajosamente encontrados na salmoura, derivados do enxofre no coque de petróleo. Em uma concretização preferida da invenção, um coque de petróleo com alto teor de enxofre pode assim ser usado se o sulfato for desejado no produto de potássio industrial.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para formar potássio solúvel **caracterizado pelo** fato de compreender a etapa de aquecer a carga de alimentação mineral contendo potássio com o objetivo de reagi-la com cloreto de sódio na presença de carbonato de cálcio a uma temperatura entre 825°C e 950°C.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral contendo potássio compreende um feldspato contendo potássio e/ou uma mica contendo potássio e/ou um silicato contendo potássio.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral contendo potássio é misturada com NaCl e CaCO₃ para formar a carga de alimentação da reação.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação contém mais do que 6%, ou 7%, ou 8%, e menos do que 25%, ou 15%, ou 12%, de CaCO₃ em peso.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação contém entre 8% e 30%, e preferivelmente entre 15% e 30% de NaCl em peso.

6. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação contém 60% a 70% de carga de alimentação mineral, 7% a 15%, ou 10% a 20% de CaCO₃ e de 15% a 30% de NaCl.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação compreende ainda CaCl₂.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** fato de que uma quantidade de CaCl₂ na carga de alimentação da reação está entre 5% e 12%, ou entre 6% e 10%, de uma quantidade total, ou combinada, de NaCl e CaCl₂ na carga de alimentação da reação.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 8, **caracterizado pelo** fato de que uma relação da quantidade molar do equivalente de K₂O na carga de alimentação mineral para a quantidade molar de NaCl, ou de NaCl e CaCl₂ em combinação, na carga de alimentação da reação está entre 1:3 e 1:9.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 9, **caracterizado pelo** fato de que uma relação da quantidade molar do equivalente de K₂O na carga de alimentação mineral para a quantidade molar de CaCO₃ na carga de alimentação da reação está entre 1:1 e 1:2,2.

11. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que a reação está em uma temperatura acima de 825°C, ou 830°C, ou 835°C, ou 840°C, ou 845°C, ou 850°C.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado pelo** fato de que a reação está em uma temperatura abaixo de 950°C, 930°C, 910°C, 900°C, 890°C, 880°C, 870°C, 860°C ou 850°C.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação compreende NaCl e não CaCl₂, e a temperatura da reação está entre 825°C e 930°C, e preferivelmente entre 830°C e 900°C ou entre 835°C e 880°C.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação compreende NaCl e CaCl₂, e a temperatura da reação está entre 825°C e 900°C, e preferivelmente entre 825°C e 880°C ou 830°C e 850°C.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral contém potássio disponível entre 6% e 15% de K₂O, ou entre 8% e 12% de K₂O, ou cerca de 10% de K₂O.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, **caracterizado pelo** fato de que a carga

de alimentação da reação compreende a carga de alimentação mineral, carbonato de cálcio ou calcário, e CaCl₂ em uma relação de 60 a 70 partes : 7 a 13 partes : 22 a 28 partes (em peso), ou preferivelmente 63 a 67 partes : 8 a 12 partes : 23 a 27 partes.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação da reação compreende a carga de alimentação mineral, carbonato de cálcio ou calcário, NaCl e CaCl₂ em uma relação de 60 a 70 partes : 7 a 13 partes : 20 a 25 partes : 1 a 5 partes (em peso), ou preferivelmente 63 a 67 partes : 8 a 12 partes : 21 a 24 partes : 2 a 4 partes.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, **caracterizado pelo** fato de que a reação é realizada em um forno rotativo, preferivelmente acoplado a um pré-aquecedor de suspensão e/ou um depurador.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, **caracterizado pelo** fato de que a reação forma um produto contendo sais de potássio solúveis em água e o método compreende a etapa de lixiviar o produto da reação para obter uma solução a partir da qual um sal de potássio pode ser concentrado, por exemplo, por evaporação, cristalização, extração por solvente, precipitação e/ou sublimação.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que o produto da reação é lixiviado com água, preferivelmente em uma temperatura acima de 75°C ou 90°C ou 95°C ou 98°C ou 99°C, preferivelmente durante entre de 5 a 60 minutos, ou entre 5 e 30 minutos, ou entre 5 e 15 minutos, ou durante cerca de 30 minutos.

21. Método, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que o produto de reação é lixiviado com uma solução de HCl de menos do que 0,15% de HCl, ou menos do que 0,1% de HCl, ou pH maior do que 1,6, preferivelmente em uma temperatura entre 55°C e 65°C, ou de cerca de 65°C, preferivelmente durante entre de 7 a 15 minutos, ou cerca de 10 minutos.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral tem um tamanho de partícula inferior a 150 micrômetros, ou inferior a 100 micrômetros.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, **caracterizado pelo** fato de que o cloreto de sódio e/ou o cloreto de cálcio, se presentes, têm um tamanho de partícula inferior a 150 micrômetros, ou inferior a 100 micrômetros.

24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, **caracterizado pelo** fato de que o

carbonato de cálcio tem um tamanho de partícula inferior a 150 micrômetros, ou inferior a 100 micrômetros.

25. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral, o cloreto de sódio, o cloreto de cálcio se presente, e o carbonato de cálcio são misturados juntos e moídos de modo que pelo menos 90% passam por uma peneira de 90 micrômetros (malha 170), para formar a carga de alimentação da reação.

26. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral, cloreto de sódio, cloreto de cálcio se presente, e carbonato de cálcio estão isentos de secagem antes da reação.

27. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, **caracterizado pelo** de que o HCl recuperado da reação é reagido com o CaCO_3 ou calcário ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou cal hidratado, para formar CaCl_2 , que é adicionado a uma carga de alimentação da reação durante outra iteração do método, preferivelmente, além de ou como uma substituição parcial do NaCl.

28. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, **caracterizado pelo** fato de que um produto da reação, ou calcinação, é resfriado bruscamente

após a reação, preferivelmente por imersão em água ou em uma solução de HCl.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado pelo** fato de que a água ou solução de HCl é usada para lixiviari o produto da reação.

30. Método, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado pelo** fato de que o produto da reação é resfriado bruscamente a partir de uma temperatura de reação de menos do que 100°C em menos do que 25 s, ou menos do que 15 s, e preferivelmente menos do que 10 s.

31. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30, **caracterizado pelo** fato de que a carga de alimentação mineral compreende biotita, argilito glauconítico, clorita, areia verde, feldspato de potássio, biotita ou camafugita ou compreende um mineral contendo silicato de potássio.

32. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, **caracterizado pelo** fato de que a reação está a uma temperatura entre 850°C e 950°C.

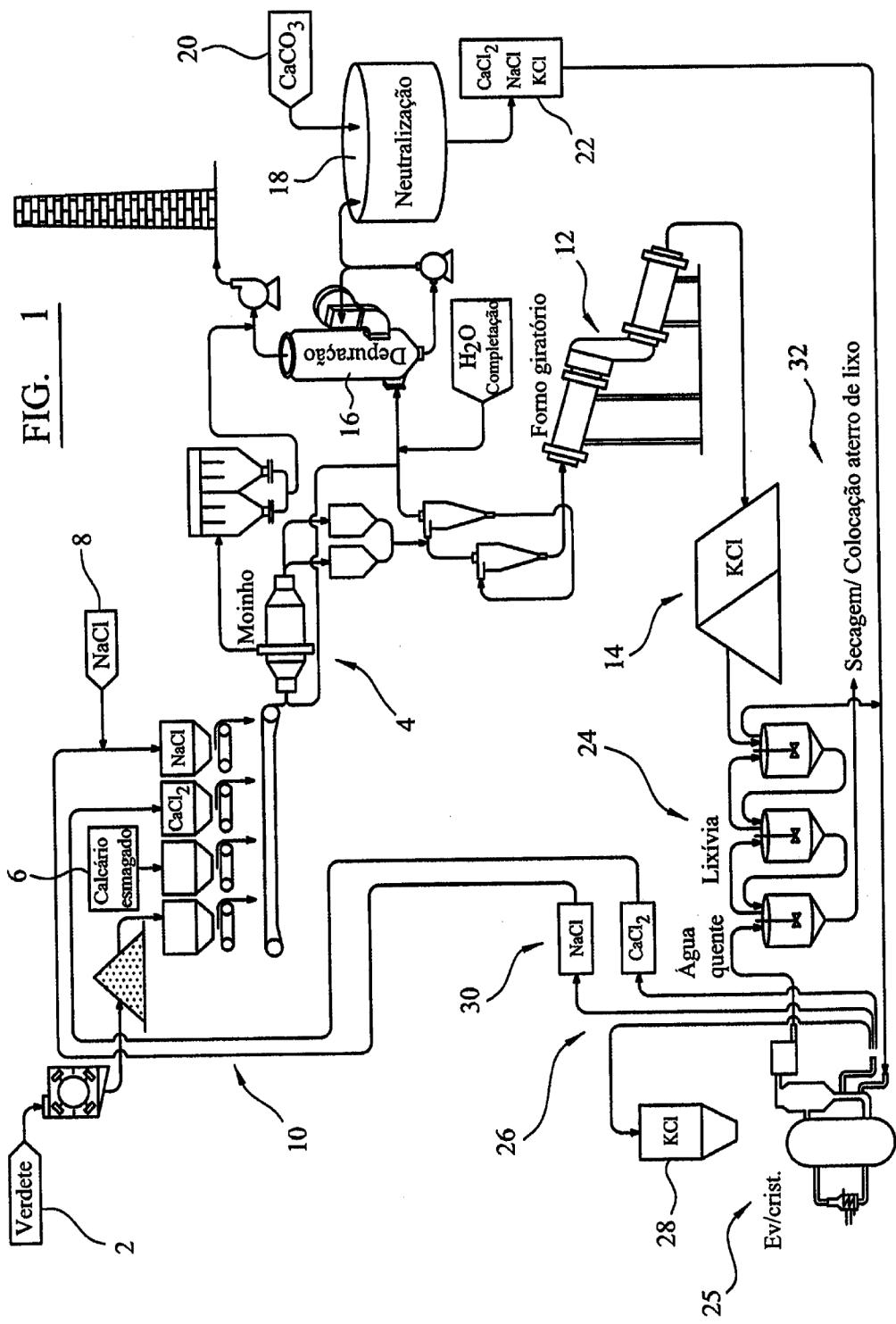
33. Produto **caracterizado pelo** fato de compreender cloreto, hidróxido e/ou carbonato de potássio solúvel, produzido usando o método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 32.

34. Conjunto de equipamentos para produzir um produto

de sal de potássio solúvel **caracterizado pelo** fato de compreender um primeiro reator para reagir uma carga de alimentação mineral contendo potássio com cloreto de sódio, e opcionalmente cloreto de cálcio, na presença de carbonato de cálcio, acoplado em um segundo reator para realizar uma etapa de lixiviação e de evaporação/cristalização para concentrar as espécies de potássio solúvel geradas no primeiro reator.

35. Conjunto de equipamentos, de acordo com a reivindicação 34, **caraterizado pelo** fato de compreender um terceiro reator acoplado ao primeiro e ao segundo reator para recuperar o HCl gerado a partir do primeiro reator e reciclar o HCl como uma solução de lixiviação para o segundo reator.

FIG. 1



Recuperação de K x % CaCO₃ na composição

Relação NaCl/Verdete : 1/3,5

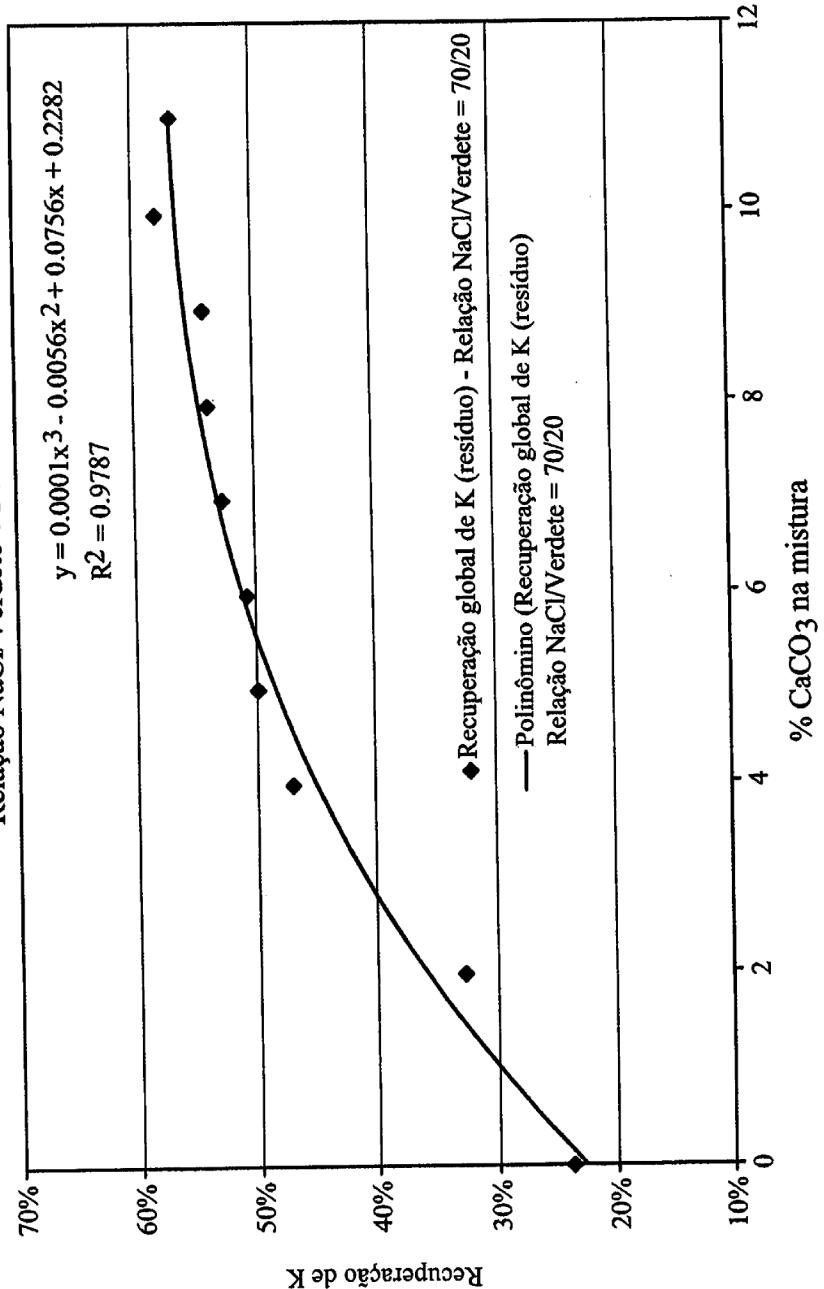


FIG. 2

Recuperação de K x CaCl₂ em vez de NaCl - Mistura padrão: 70/10/20

Temperatura de calcinação : 900°C

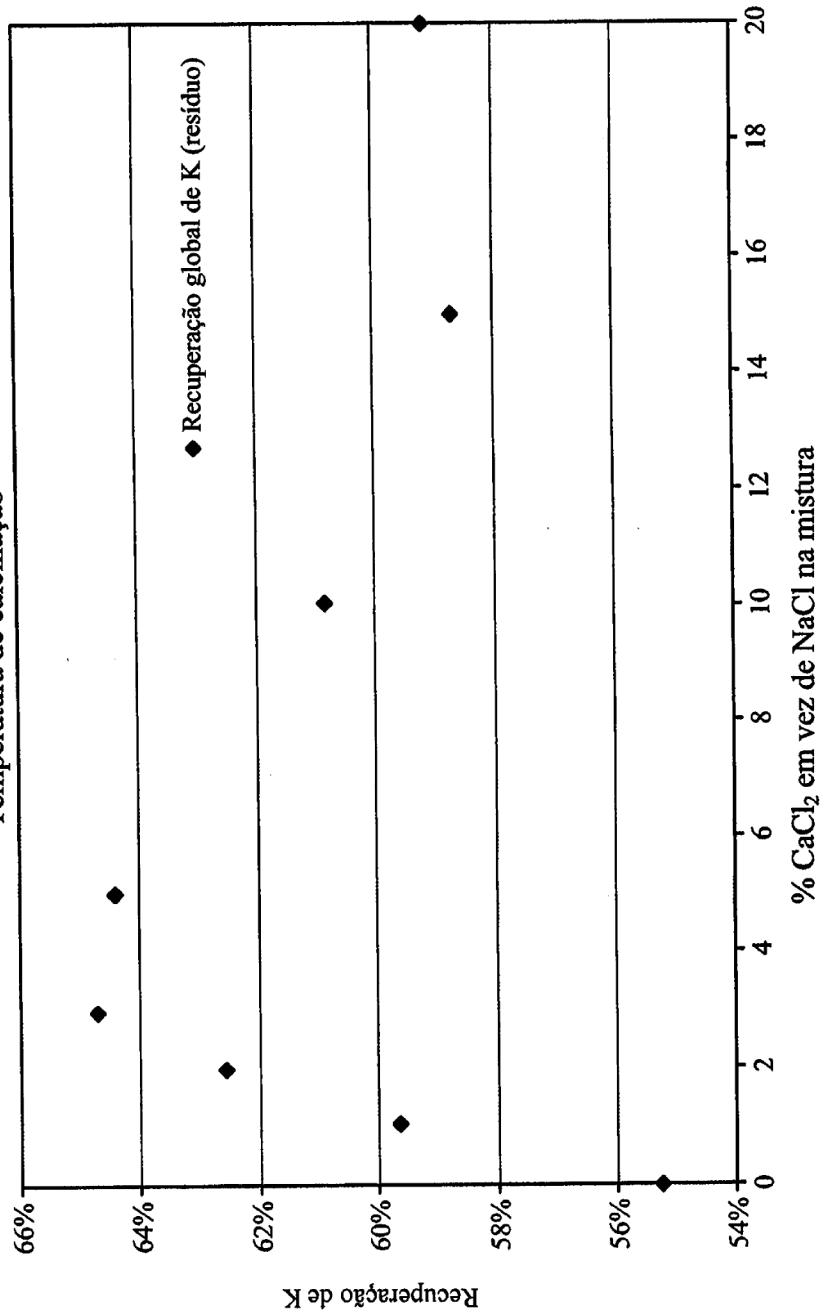


FIG. 3

Resumo da Patente de Invenção para: "**PRODUTO POTÁSSICO E MÉTODO**".

Para extrair sais de potássio solúveis em água a partir de uma carga de alimentação mineral, a carga de alimentação mineral é reagida com cloreto de sódio na presença de carbonato de cálcio a uma temperatura entre 825°C e 950°C. Um conjunto de equipamentos para realizar a reação compreende um primeiro reator para reagir a carga de alimentação e um segundo reator para lixiviar os sais de potássio solúveis em água a partir de um produto da reação ou calcinação. O produto potássico solúvel desejado, por exemplo, pode ser utilizado como fertilizante.

TECNOLOGIAS DE APLICAÇÃO DE GLAUCONITA COMO FONTE DE POTÁSSIO NA AGRICULTURA: O CASO BRASILEIRO E A EXPERIÊNCIA INDIANA

LAPIDO-LOUREIRO, Francisco E. -flapido@cetem.gov.br
NASCIMENTO, Marisa - marisa@cetem.gov.br
NEUMANN, Reiner - rneumann@cetem.gov.br
RIZZO, Andrea C. - arizzo@cetem.gov.br

1. Resumo

A alta dependência externa de sais de potássio para a agricultura levou países como o Brasil e a Índia a estudarem outros materiais-fonte e a pesquisarem novas tecnologias de aplicação. Entre os minerais alternativos destacam-se filossilicatos como a glauconita, flogopita e outras micas. Apresenta-se, no caso da **glauconita**, um silicato hidratado de Al, Fe e K, uma síntese das pesquisas desenvolvidas nos dois países.

Consideram-se os cenários das tecnologias de produção e de utilização da glauconita ou de rochas/materiais glauconíticos que podem incluir: i) a utilização direta de concentrados glauconíticos para liberação lenta de potássio; ii) a compostagem de materiais formados pela intercalação de matéria orgânica e de material glauconítico, envolvendo ações biolixiviantes; iii) a utilização de materiais compostos por glauconita, pó de minérios fosfáticos pobres ou rejeitos e por micro-organismos selecionados como agente biolixivante; iv) misturas de pirita, material fosfático e micro-organismos biolixiviantes apropriados; v) processos industriais hidro- e pirometalúrgicos.

Palavras chave: Glauconita, Fertilizantes, Potássio, Rochagem, Biolixiviação.

2. Introdução

O solo resulta das transformações que a crosta terrestre sofre pela interação com a atmosfera (ar), hidrosfera (água) e biosfera (plantas e animais). É um conjunto de modificações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que as rochas sofrem. Estas modificações são dinamizadas pela intervenção da riquíssima flora e fauna do solo.

Do intemperismo resultam modificações que além de serem químico-mineralógicas são também estruturais e originam uma sucessão de níveis, isto é, um **perfil de alteração** ou **perfil de solo**, onde se verifica intensa reorganização que envolve transferência dos minerais formadores do solo, principalmente argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, nos horizontes (níveis) superiores (TOLEDO et al., 2000, *in: TEIXEIRA et al., 2000*).

É como participante de todo este conjunto vivo, mineralógico e bioquímico, que a **rochagem (rocks for crops)**, um processo de fertilização natural (remineralização do solo), tem importante função a desempenhar.

Os solos estão a deteriorar-se em todo o mundo. 20% da terra cultivada já é considerada degradada de algum modo. Em termos de micronutrientes, a má nutrição atinge cerca de 3 bilhões de pessoas.

No gigantismo da produção agrícola e da agroindústria brasileiras há um ponto fraco: os fertilizantes. O País depende fortemente de importações que, no caso do potássio, é superior a 90% do total consumido. Mesmo assim, o déficit de nutrientes, é da ordem de 25 a 30 kg ha⁻¹.

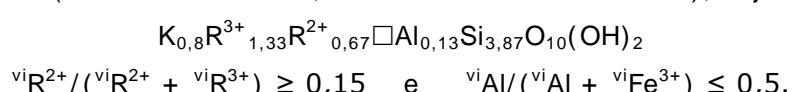
Sobre esta temática, com uma abordagem multidisciplinar, foi editado recentemente, pelo CETEM, com apoio financeiro da Petrobras, o livro “Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade” (LAPIDO-LOUREIRO, MELAMED & FIGUEIREDO Neto, editores. 2009).

3. Objetivos

- Apresentar, de forma sintética, o ‘estado da arte’ da aplicação da glauconita como fonte de potássio na agricultura da Índia e do Brasil.
- Indicar / sugerir rumos para seu aproveitamento como fonte de potássio na agricultura do Brasil

4. A glauconita como fonte de potássio para a agricultura

O termo glauconita se refere a uma série de minerais com deficiência de cátions interplanares, do grupo das micas (RIEDER et al 1999, BACK & MANDARINO 2008), cuja fórmula geral é



SiO₂ pode variar de 40 a 56%; **Fe₂O₃**, de 16 a 27,9% nas variedades ferruginosas, ou de 5 a 18% nas aluminosas; **FeO**, de 0,8 a 3%, ou de 8,6 a 9,6% nas variedades altamente ferruginosas; **Al₂O₃**, de 4 a 16% e até 21% nas variedades aluminosas; **K₂O**, de 4,0 a 7,5% e, raramente, até 10,5%; **Na₂O**, de 0 a 3,3, e quando Na predomina sobre K, designa-se natro-glaucónita; **MgO**, de 1,6% a 4,6%; **H₂O**, de 4,9 a 13,5%.

Os valores médios são: K₂O (6,62%), Na₂O (0,36%), MgO (3,78%), Al₂O₃ (3,58%), Fe / FeO / Fe₂O₃ (19,62% / 3,37% / 24,3%), SiO₂ (53,48%), H₂O (4,22%), O (44,97%) (TIFAC, 2001).

É considerada como mineral de sedimentos marinhos, mas pode formar-se por intemperismo de várias rochas e resultar também de processos hidrotermais. Seus depósitos originais podem ser retrabalhados dando origem a típicos depósitos continentais, aluvionares ou lagunares.

Segundo Lazarenko (1956) citado no livro editado por TIFAC (2001) as glauconitas podem ser: i) ferruginosas; ii) aluminosas (Al₂O₃ / Fe₂O₃ = 4:1); iii) ferro-magnesianas

A glauconita começou a ser usada na agricultura durante a 1^a Guerra Mundial, devido ao embargo imposto pela Alemanha à exportação de sais de potássio das suas ricas minas de Stassfurt, que haviam iniciado a produção em 1861. 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 2^a Guerra Mundial. Apenas em certos locais dos estados de New Jersey e da Virginia, (*Nanjemoy formation*), nos EUA, e em Gingin (Austrália ocidental) se manteve, embora de forma insípiente.

Em New Jersey areias glauconíticas com 6% de K₂O eram aplicadas diretamente no solo, enquanto na Virgínia eram concentradas, secas, moídas e comercializadas como fertilizantes.

Segundo o pesquisador britânico, A.J. Notholt (1980), *glauconite has not been used to any significant commercial extent, perhaps owing to lack of research on its potential application.* À exceção da Índia, não foram feitos esforços sérios, em todo o mundo, para utilização da glauconita como fertilizante, certamente por ser um silicato e conter apenas 4-8% de K₂O.

As micas pela estrutura em folhas, propriedades cristalo-químicas e composição, mostram bom potencial como minerais fertilizantes. O intemperismo da biotita, por exemplo, é fonte de potássio para a solução solo, como é bem ilustrado no livro *Agrogeology* (van STRAATEN, 2007).

4.1. Rochagem e compostagem

Não há dados sobre remineralização (rochagem) de solos recorrendo à aplicação direta de glauconito (vulgo ‘verdete’), ou de seus concentrados, no Brasil.

Na Índia foram realizados e estão a ser desenvolvidos amplos trabalhos de pesquisa, com areias glauconíticas, que indicam várias situações e caminhos a serem seguidos. (TIFAC, 2001).

- Ficou comprovado em experimentos de campo, desenvolvidos por universidades de agronomia da Índia, que aplicação direta de glauconita como fertilizante potássico de ação

lenta, em solos ácidos, na proximidade de suas ocorrências, “is found to be economic as well as eco-friendly” (WWW.tifac.org.in).

- Deve ser feita a prévia concentração da glauconita, por separação magnética, por se tratar de um mineral ferro-magnesiano.
- Inicialmente as areia glauconitas devem ser usadas em combinação com outros fertilizantes não potássicos e estrume para se estabelecer a eficiência da adubação com glauconita.
- As pequenas lavras manuais devem ser gradualmente mecanizadas.
- A liberação do potássio da glauconita pode ser incrementada com compostagens, previamente estudadas e definidas em função das condições locais, ou por calcinação: i) glauconita + matéria orgânica; ii) glauconita + fosfato; iii) glauconita + fosfato + pirita; iv) glauconita + microorganismos ; iv) calcinação de glauconita a 200°C.

4.2. Processos metalúrgicos

O ‘verdete’ é uma rocha sedimentar rica em minerais potássicos como a glauconita, ilita e sericita, com teores de 5 a 15% de K₂O. No Brasil as ocorrências melhor conhecidas são as da Serra da Saudade pertencentes ao grupo Bambuí.

A experiência brasileira na utilização de minérios glauconíticos está focada no ‘verdete’ (glauconito) da região de Cedro do Abaeté, Serra da Saudade (MG), município do mesmo nome, a cerca de 285 Km a noroeste de Belo Horizonte.

Estudos visando a obtenção de termofosfatos potássicos para fertilizantes, a partir de, silicatos potássicos, foram desenvolvidos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, nos anos 80. Utilizou o processo da 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 foi fundida a altas temperaturas e, em seguida, resfriada rapidamente, por contato direto com jatos de água, tornando-se granulada, com características vítreas. Testes de laboratório mostraram que o produto, contendo fósforo, potássio, cálcio e magnésio, fica disponível para os vegetais (VALARELLI, 1981).

V. Eichler (1983) testou a combinação ‘verdete’ (50%) + calcário (50%) e aqueceu-a a 1.100°. Realizou testes agronômicos que mostraram ser o ‘TermoPotássioCalcário’ (TKC) amplamente efetivo como fertilizante potássico.

Leite (1985) e Valarelli (1993), desenvolveram um processos para produção de “Termofosfato Potássico Cálcico-Magnesiano” e “Termofosfato Potássico”, a partir da mistura de rocha potássica (‘verdete’) de Abaeté, rocha fosfatada de Araxá e, no primeiro caso, também calcário magnesiano. O processo de Leite (1985) teve por objetivo desenvolver um tipo de fertilizante com ação simultânea de correção da acidez do solo e fonte de potássio e magnésio. Foram empregados vários tratamentos térmicos para avaliação da disponibilidade de fósforo e potássio no produto. Valarelli (1993) concluiu em seus estudos que o termofosfato fundido, tendo como fonte de K₂O o ‘verdete’ de Cedro do Abaeté, é equivalente, em suas características, ao termofosfato produzido com rochas ígneas como as de Poços de Caldas.

Do mesmo modo, na Índia, foi utilizada glauconita como fonte para extração de potássio. MAZUNDER e colaboradores (1993) misturaram glauconita pulverizada com cloreto de cálcio em cadinhos de sílica. A mistura então foi aquecida em forno a 1220-1300 °C. O produto obtido foi então lixiviado em água. Os autores sugerem que o cloreto de cálcio seria um efetivo agente cloretante para o minério em questão. De um modo geral, a percentagem de extração de potássio aumentou com a temperatura e com o tempo de calcinação. E o produto obtido pode ser facilmente lixiviado em água a temperatura ambiente por um tempo mínimo de 10 minutos.

Mais recentemente, Freitas e colaboradores (2007) avaliaram a extração de potássio contido no verdete de Cedro do Abaeté por meio de lixiviação alcalina sob pressão. A proposta neste caso era a obtenção de um sal de potássio solúvel por meio de uma rota hidrometalúrgica. Os resultados mostraram ser tecnicamente possível extrair potássio a partir do verdete do Abaeté: obteve-se uma taxa de extração de até 85,7% de potássio extraído. Os testes que apresentaram maiores valores de extração de potássio foram acompanhados da formação de fases zeolíticas no resíduo de lixiviação tais como, hidroxicanacrinita e analcima cúbica.

A empresa Amazon Mining iniciou, em 2008, o projeto “Cerrado Verde” na porção centro-oeste da Serra da Saudade para viabilizar a produção industrial de termofosfato potássico a partir de ‘verdete’. O término do projeto está previsto para 2011.

Está em andamento uma tese de doutorado (Adriana A. Soeiro da Silva) no Instituto de Química da UFRJ em parceria com o CETEM - Centro de Tecnologia Mineral que tem como objetivos: i)obtenção de termofosfato potássio obtido por fusão de uma mistura ponderada de rochas potássica, magnesiana e de um concentrado fosfático; ii)avaliação do potencial de liberação de potássio e fósforo do termofosfato; iii)realização de um estudo do risco da aplicação destas rochas para se detectarem eventuais agentes contaminantes tais como metais pesados e/ ou elementos radioativos.

Na Rússia a glauconita tem sido usada como fertilizante potássico após tratamento pirometalúrgico envolvendo moagem fina e mistura com CaCl_2 e CaCO_3 e aquecimento a 1200-1300°C. *The KCl dust was trapped for absorption, while a suitable cement clinker is formed at the bottom of the chamber* (TIFAC, 2001).

Outro material, já estudado, para obtenção de um fertilizante de solubilização é constituído por uma mistura de minerais com potássio, tais como K-feldspato, K-'liparito' (K-riolito), sericita e glauconita e um composto contendo cálcio e/ ou magnésio. A mistura é calcinada acima de 1100°C. e pulverizada. O processo conduz a um fertilizante que não necessita de ser neutralizado nem lavado. Os compostos de Ca e/ ou Mg podem ser obtidos facilmente: dolomita, calcário, serpentina, etc. (TIFAC, 2001)

4.3. Biolixiviação

A utilização de rochas na fertilização de solos é conhecida desde os primeiros tempos da agricultura. No entanto, a liberação do nutriente pode ser lenta e incompatível com a dinâmica de sistemas de produção agrícola. Uma tendência atual é a de se maximizar a liberação de K das rochas silicáticas mediante processos de biossolubilização (RESENDE et al., 2006).

Alguns estudos (BIGHAM et al., 2001; YUAN et al, 2004; BADRET et al., 2006; PARIS et al., 2006; CALVARUSO et al., 2008), demonstram a existência de microrganismos capazes de promover a solubilização de rochas potássicas, o que abre caminho para a geração de tecnologias de produção de fertilizantes diferenciados. Neste sentido alguns autores indicam que o desenvolvimento de processos biotecnológicos para solubilização destes agro-minerais configura-se como uma alternativa atrativa.

O contato da rocha com microrganismos e/ou subprodutos derivados do metabolismo microbiano, poderá resultar na biossolubilização da mesma e na consequente liberação do nutriente para o meio. No entanto, os mecanismos envolvidos neste processo ainda não são suficientemente claros para uma aplicação em maior escala. Além disso, uma vez que existam evidências do envolvimento direto de ácidos como o cítrico e o oxálico e/ou enzimas no processo de biossolubilização, faz-se necessária a seleção de linhagens capazes de produzir quantidades significativas de ácidos orgânicos.

Diversos microrganismos conseguem solubilizar o K através da decomposição de minerais silicatados. Hungria e Urquiaga (1992) relatam em sua revisão o crescimento de *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Aspergillus* e *Penicillium* em meio de cultura deficiente em K, ao qual se adicionou uma rocha. Os mesmos autores relatam que o K pode ser liberado de minerais como biotita, muscovita, ortoclásio entre outros. Wallander e Wickman (1999) relatam a utilização de K de biotita e microclínio por ectomicorrizas em *Pinus* e Yuan et al.(2004) relatam utilização de flogopita e vermiculita em eucalipto por fungos ectomicorrízicos. A liberação do K desses minerais ocorre principalmente pela ação de ácidos orgânicos e inorgânicos produzidos pela atividade biológica que agem pela liberação de H^+ ou como complexantes. Por outro lado, a própria remoção do K solúvel pela assimilação microbiana favorece a liberação do K dos minerais, aumentando o gradiente de concentração durante a reação de hidrólise dos minerais (DALCIN, 2008).

Atualmente o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT), através de um projeto do Fundo Setorial do Agronegócio (CT-Agronegócio), vem realizando estudo prospectivo sobre o desenvolvimento de processos biotecnológicos a serem aplicadas na biossolubilização de agro-minerais brasileiros, dentre eles a glauconita, visando posterior aplicação como fontes alternativas de fertilizantes tanto para a produção de alimentos quanto para a produção de

bioenergia. O projeto, que encontra-se em fase inicial de desenvolvimento, abrange a seleção de linhagens microbianas com potencial aplicação no processo de biossolubilização dos agro-minerais e consequente liberação do potássio, a avaliação, em ensaios de bancada, da aplicabilidade das linhagens selecionadas e a efetividade das mesmas na liberação do potássio em meio líquido e, posteriormente, a proposição um processo técnico e economicamente viável para a biossolubilização de rocha(s) e/ou mineral(is) potássicas nacionais.

4.4. O “Plano de Ação” da Índia

No final dos anos 90, a Índia, totalmente dependente de importações de potássio fertilizante, mas com grandes reservas de glauconita, lançou um “Plano de Ação” com o objetivo de produzir 20% das necessidades do país, no espaço de 10 anos.

Levou em consideração que as areias glauconíticas (*green sand*) haviam sido usadas, como fertilizante potássico, no período pré- e durante a II Guerra Mundial, na Austrália, EUA, Inglaterra e em outros países e, principalmente considerando os resultados positivos já obtidos no próprio país, com aplicação direta em solos ácidos dos estados de U.P. (Uttar Pradesh) e de Bengala.

Consideraram que deveriam ser encaradas duas situações abrangentes para utilização da glauconita como fertilizante: i) extração do potássio por processos metalúrgicos; ii) beneficiamento dos materiais glauconíticos para uso direto.

O Plano apresentava as seguintes recomendações: i) iniciar imediatamente em solos ácidos de 5 estados a aplicação direta de areias glauconíticas que ocorram na proximidade das áreas escolhidas; ii) as areias glauconíticas seriam aplicadas, inicialmente, com outros fertilizantes não potássicos e estercos animais; iii) a extração da glauconita em pequenas lavras seria progressivamente mecanizada; iv) várias instituições procederiam desde o início a estudos e testes de campo para avaliar a sua aplicabilidade/eficiência em diferentes sistemas de culturas; v) dois centros de pesquisa estudariam a extração de potássio da glauconita e três outros estabeleceriam técnicas simples e econômicas de beneficiamento; vi) seriam incentivados estudos para formação de compostos amorfos de glauconita por calcinação com pó de calcário a 200°C; vii) definir, em escala piloto, a viabilidade de processos pirometalúrgicos.

5. Reflexões

- O Brasil, com forte dependência de importações de fertilizantes, principalmente potássio, precisa intensificar a pesquisa geológica para identificação, caracterização e definição de materiais alternativos e desenvolver novos processos de aproveitamento direto, extração e produção.
- Como fonte alternativa de potássio deve ser dada particular atenção às rochas glauconíticas ('verdetes', 'areias verdes'), entre várias outras, e ao desenvolvimento de novos processos para seu aproveitamento como fonte de potássio fertilizante, sob a forma de aplicação direta (rochagem), ou através de produtos industriais.
- Um primeiro passo seria a prospecção, mapeamento e caracterização químico-mineralógica das ocorrências de glauconita, sendo que já são conhecidas em várias regiões do País, destacando-se as da Formação Serra da Saudade do Grupo Bambuí, na região do Alto Paranaíba, em Minas Gerais e Grupo Paranoá na região de Cabeceiras (GO).
- Não há referências ao uso direto de glauconita (rochagem) na agricultura brasileira, nem de estudos nesse sentido. A experiência da Índia mostra haver todo o interesse em pesquisar tal caminho no Brasil. Nesse sentido e deveria ser feito um planejamento de P&D.
- Nesse planejamento poderia ser incluida a criação de pequenos núcleos de produção de material amorfó (vítrio) potássico, por calcinação de uma mistura de glauconita com calcário, a temperaturas da ordem de 200°C, o que, muito provavelmente, aumentaria a eficiência de liberação do potássio no solo.
- Nos anos de 70 e 80 foram realizados estudos envolvendo processos metalúrgicos, para produção de termofosfatos potássicos, e de sua aplicabilidade agronômica, com bons

resultados, mas não tiveram a necessária continuidade. Seria desejável a sua retomada, até porque o preço do KCl importado quase decuplicou.

Referências Bibliográficas

- BACK, M.E. & MANDARINO, J.A., 2008. *Fleisher's Glossary of Mineral Species 2008*. 346 p. The Mineralogical Record Inc., Tucson.
- BADRET, M. A., et al., 2006. *The dissolution of K and P-bearing minerals by silicate dissolving bacteria and their effect on sorghum growth*. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, 2 (1), 5-11.
- BIGHAM, J. M. et al., 2001. *Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron*. Hydrometallurgy, 59, 301 – 309.
- CALVARUSO, C.; TURPAULT, M-P.; FREY-KLETT, P., 2006. *Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: a Budgeting Analysis*. Applied And Environmental Microbiology 72 (2): 1258-1266 .
- DALCIN, G., 2008. *Seleção de Microrganismos Promotores da Disponibilidade de Nutrientes Contidos em Rochas, Produtos e Rejeitos de Mineração*. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 95 p.
- EICHLER, V. , 1983 Disponibilidade do potássio do verdete de abaevê calcinado com e sem calcário magnesiano para a cultura do milho (*zea mays l.*), em solos de textura média e argilosa, rese de mestrado, UFLA.
- FREITAS, L.R. de; NASCIMENTO, M.; ALMENDRA, E.R. & PATENTE, PI 0602252-9, 2007; *Process for Recovery of Potassium Values Contained in Verdete Slates*; Companhia Vale Do Rio Doce.
- HUNGRIA, M.; URQUIAGA, S., 1992. *Transformações microbianas de outros elementos (potássio, micronutrientes e metais pesados)*. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI,S.M. e NEVES, M.C.P. Microbiologia do Solo. Campinas – SP, cap. 23, p. 329-340.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E., MELAMED, R. & FIGUEIREDO NETO, J., Editores, 2009. *Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade*, CETEM / PETROBRAS, 656p.
- LEITE, P. C, 1985. *Efeitos de Tratamentos Térmicos em Misturas de Verdete de Abaeté, Fosfato de Araxá e Calcáreo Magnesiano*, Tese de M. Sc., UFLA, Lavras, SP, Brasil.
- MAZUNDER, A.K.; SHARMA; T.; RAO, T.C., 1993. *Extraction of Potassium from Glauconitic Sandstone by the Roast-Leach Method*, International Journal of Mineral Processing, 38, pp. 111-123.
- NOTHOLT, A.J., 1980. *Phosphatic and glauconitic sediments*. Jour. Geol. Soc., 137: 657-659.
- PARIS, F. et al., 1995. *In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi*. Plant and Soil, 177 (2). 191-201.
- RESENDE, A. V. et al. 2006. *Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas "in natura" na agricultura brasileira*. Espaço e Geografia, 19 (1), 19-42.
- RIEDER, M., et al., 1998. *Nomenclature of the micas*. The Canadian Mineralogist, 36, 41-48.
- TEIXEIRA, W. et al. organizadores, 2000. *Decifrando a Terra*. Oficina de Textos, São Paulo, 558 p.
- TIFAC, 2001. *Techno market survey on technologies for agricultural applications of glauconite – a potash mineral*. Technology Information, Forecasting and Assessment Council (TIFAC), 242p.
- TOLEDO, M.C. et al., 2000. *Intemperismo e formação do solo* (In: Teixeira et al. organizadores, 2000, Capítulo 8).
- VALARELLI, J.V. & GUARDANI, R.,1981. *Estudos Experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes*, Fertilizantes, v. 3, nº 3: 4-7.
- VALARELLI, J.V., NOVAIS, R.F., VAZ DE MELO, M.T. et.al. , 1993. "Ardósias verdetes de cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agronômica" In: *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.65, pp.343-375.
- Van STRAATEN, P., 2007. *Agrogeology – The use of Rocks for Crops*. Universidade de Guelph / P. van Straaten., 440 p.
- WALLANDER, H. & WICKAN, T., 1991 – *Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal Pinus sylvestris seedlings*. MYcorrhiza, v. 9, nº 1, pp. 25-32.
- YUAN et al., 2004. *Biological mobilization of potassium from clay minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypt seedling roots*. Plant and Soil, v. 262, p.351-361.

Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente¹

Vanessa Martins², Ana Stella Freire Gonçalves³,
Giuliano Marchi⁴, Luiz Roberto Guimarães Guilherme³, Éder de Souza Martins⁴

ABSTRACT

Potassium solubilization in verdete and limestone mixtures treated thermochemically

Brazil owns reserves of low solubility potassium silicate rocks, being necessary the development of alternative processing methods to increase their solubility, so they can be efficiently used in agriculture. This study aimed to get new technological routes to produce alternative potassium sources from verdete. Calcination and alkaline solubilization tests were performed for verdete and limestone mixtures. The calcination process followed by cooling at room temperature provided a higher potassium availability than other methods used. However, the increase of limestone content, concerning verdete, decreased the potassium solubility. The treatment limestone:verdete, in the proportion of 0:100, after calcination at 800 °C during one hour and then treated with NH₄OH, and in the proportion of 25:75, after calcination, release proportionally higher amounts of K than non-calcinated samples.

KEY-WORDS: Calcination; alkaline solubilization; alternative source of potassium.

RESUMO

O Brasil dispõe de reservas de rochas silicáticas potássicas de baixa solubilidade, sendo necessário o desenvolvimento de alternativas de beneficiamento capazes de aumentar sua solubilidade, para o suprimento da demanda desse nutriente na agricultura. Este estudo objetivou a obtenção de novas rotas tecnológicas para a produção de fontes alternativas de potássio, a partir do verdete. Prepararam-se misturas de verdete com calcário, para as quais foram realizados testes de calcinação e solubilização alcalina. O processo de calcinação seguido de resfriamento à temperatura ambiente proporcionou maior disponibilidade de potássio que os outros métodos empregados. Porém, o aumento na proporção de calcário, em relação ao verdete, ocasionou diminuição na solubilidade do potássio. O tratamento calcário:verdete, na proporção 0:100, calcinado por uma hora a 800°C e tratado com NH₄OH, e na proporção 25:75, submetida à calcinação, liberam, proporcionalmente, maior quantidade de potássio que as misturas não calcinadas.

PALAVRAS-CHAVE: Calcinação; solubilização alcalina; fonte alternativa de potássio.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a adubação potássica de solos agrícolas brasileiros é realizada empregando-se sais solúveis em água, principalmente o cloreto de potássio (KCl). Em virtude da pequena produção brasileira (7,60 % do consumo aparente), quando comparada à grande demanda interna pelo produto, o Brasil situa-se no contexto mundial como grande importador de fertilizante potássico, principalmente de países como o Canadá (31,18 %), Bielorrússia (21,96 %), Alemanha (18,93 %), Israel (10,73 %) e Rússia (9,24 %). Essa situação é agravada pela única

mina em operação no Brasil, localizada no Complexo Taquari-Vassouras, em Sergipe, que possui condições de produção somente até 2016 (Brasil 2013).

O Brasil dispõe de reservas de minerais potássicos de baixa solubilidade, especialmente na forma de rochas silicáticas, situadas em posições estratégicas, do ponto de vista geográfico (Martins et al. 2010). Porém, a utilização dessas fontes exige o desenvolvimento de rotas tecnológicas de transformação capazes de torná-las fontes eficientes de fertilizantes (Luz et al. 2010). Por outro lado, a utilização direta do pó de rochas silicáticas pode ser uma alternativa viável, em termos econômicos

1. Trabalho recebido em jan./2014 e aceito para publicação em jan./2015 (<http://dx.doi.org/10.1590/1983-40632015v4527917>).
2. Universidade Federal do Piauí (UFPI), Colégio Técnico de Bom Jesus, Bom Jesus, PI, Brasil. E-mail: nessaufla@yahoo.com.br.
3. Universidade Federal de Lavras (UFLA), Departamento de Ciência do Solo, Lavras, MG, Brasil.
E-mails: anastellafreire@hotmail.com, guilherrm@dcs.ufla.br.
4. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Cerrados), Brasília, DF, Brasil. E-mails: giuliano.marchi@embrapa.br, eder.martins@embrapa.br.

e ecológicos, visto seu baixo custo de produção (Martins et al. 2007). Esses materiais, dependendo das características mineralógicas das rochas de origem, apresentam solubilidade mais lenta que os fertilizantes convencionais, porém, fornecem também outros macro e micronutrientes presentes em sua composição, e alguns desses materiais ainda possuem propriedades favoráveis para se elevar o pH do solo (Lapido-Loureiro & Nascimento 2009).

A mineralogia, indicador do potencial de solubilidade dos minerais e da capacidade de liberação de K, é fator fundamental na seleção de rochas para aplicação direta ao solo (Lapido-Loureiro & Nascimento 2009). Os silicatos de liberação muito lenta podem apresentar utilização limitada em aplicações diretas, necessitando de processos de beneficiamento mais energéticos para aumentar sua solubilidade (Leite 1985, Valarelli et al. 1993).

O verdete é uma designação regional para um conjunto de rochas arenó-pelíticas e pelíticas de cor verde, presentes na Formação Serra da Saudade do Grupo Bambuí e formadas no final do Neoproterozóico, sendo que a porcentagem de K varia em 7-14% (Lima et al. 2007). A composição mineralógica é variável, dependendo das diferenciações das camadas, mas, em geral, apresenta os seguintes minerais, em ordem decrescente de abundância: glauconita, quartzo, clorita, caulinita, micas, feldspatos e minerais opacos (Lima et al. 2007, Toledo Piza et al. 2011). A cor verde típica dos verdetes deve-se à presença de glauconita, em especial devido ao Fe^{2+} que substitui cátions como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , na estrutura desse mineral (Lima et al. 2007). O potássio está presente na glauconita, nas micas e no K-feldspato. Contudo, a baixa solubilidade das rochas geralmente inviabiliza respostas tão eficientes quanto as esperadas pelo uso de adubos convencionais solúveis.

Assim sendo, tem-se buscado processos de tratamento que venham a incrementar a solubilização e agregar valor aos produtos derivados de rochas, como, por exemplo, o tratamento térmico das rochas. Esse tratamento tem como objetivo a destruição da estrutura cristalina dos minerais fontes de potássio, para a formação de compostos nos quais esse nutriente se encontre em uma forma mais disponível aos vegetais, ou a interação com outros reagentes, a fim de aumentar sua solubilidade.

Este trabalho objetivou a caracterização de rotas tecnológicas para a produção de fontes alternativas de potássio, utilizando-se métodos de solu-

bilização alcalina e de calcinação de verdete, com e sem adição de calcário, com a finalidade de aumentar a solubilidade de K.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no período de 2011 a 2012, no laboratório de Química e Geologia da Universidade Federal de Lavras (MG). As amostras de verdete (V) foram coletadas no município de Cedro de Abaeté, na região do Alto Paranaíba (MG), moídas, passadas em peneiras de 0,25 mm e misturadas com dois tipos de calcário (C): um contendo baixo teor de Mg (CaO 52,84 % e MgO 2,87 %, doravante denominado CC), equivalente à classificação antiga de calcário calcítico ($\text{PN} = 102,17\%$, $\text{PRNT} = 93,21\%$ e $\text{ER} = 91,23\%$), e outro com alto teor de Mg (CaO 35,92 % e MgO 14,44 %, doravante denominado CD), equivalente à classificação antiga de calcário dolomítico ($\text{PN} = 106,25\%$, $\text{PRNT} = 91,44\%$ e $\text{ER} = 86,01\%$). Foram testadas as seguintes proporções: 75 % C:25 % V; 50 % C:50 % V; 25 % C:75 % V; e 0 % C:100 % V, com três repetições.

Após a homogeneização, metade da quantidade de cada mistura foi calcinada em mufla a 800 °C, por uma hora, e resfriada à temperatura ambiente, e a outra metade foi mantida *in natura* (25 °C). Essas amostras são doravante denominadas 800 e 25, respectivamente. As concentrações de K nos calcários utilizados são apresentadas na Tabela 1.

A quantificação de K diretamente nas amostras tratadas foi feita utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (LEO EVO 40 XVP) com sistemas de microanálise de raios-X da Bruker (Quantax EDS e Software Espirit) (Tabela 2).

Outra rota avaliada foi a solubilização da amostra de verdete em solução básica, tanto das amostras *in natura* quanto calcinada, adicionando-

Tabela 1. Porcentagem de K_2O solúvel dos calcários usados nas misturas (Lavras, MG, 2011/2012).

	% K_2O total	% K_2O (H_2O)	% K_2O (ácido cítrico)
CC 25 °C	0,050	0,003	0,009
CC 800 °C	0,100	0,006	0,015
CD 25 °C	0,030	0,001	0,010
CD 800 °C	0,012	0,012	0,020

CC: calcário calcítico; CD: calcário dolomítico; 25 °C *in natura* e 800 °C nas misturas calcinadas.

Tabela 2. Porcentagem de K₂O das misturas de verdete quantificadas pela microscopia eletrônica de varredura com microanalisador EDS (Lavras, MG, 2011/2012).

Misturas*	% K ₂ O		
	25 °C	800 °C	800 °C com NH ₄ OH
<i>média ± desvio padrão</i>			
75CC:25V	3,37 ± 0,42	4,21 ± 0,56	3,78 ± 0,12
50CC:50V	4,09 ± 0,11	7,76 ± 0,31	6,97 ± 0,38
25CC:75V	5,96 ± 0,51	6,02 ± 0,68	7,69 ± 0,35
75CD:25V	4,73 ± 0,48	3,71 ± 0,33	3,80 ± 0,48
50CD:50V	5,35 ± 0,16	5,29 ± 0,23	5,93 ± 0,56
25CD:75V	6,11 ± 0,73	6,38 ± 0,39	7,26 ± 0,33
0CC:100V	7,67 ± 0,16	8,29 ± 0,46	8,58 ± 0,26

* Porcentagem de calcário calcítico (CC), verdete (V) e calcário dolomítico (CD); 25 °C *in natura* e 800 °C nas misturas calcinadas.

-se 10 mL de NH₄OH concentrado (pH 14,1), em 2 g da amostra. A suspensão foi agitada por 1 hora, a 200 rpm, em agitador mecânico horizontal. As amostras foram secas ao ar livre e, em seguida, a solubilidade do K em água e em ácido cítrico foi realizada, tanto das amostras *in natura* (25T) quanto das amostras calcinadas (800T), as quais foram quantificadas levando-se em consideração a porcentagem solúvel por massa de verdete.

A composição mineralógica das amostras de verdete puro, misturado com o calcário *in natura* e calcinado, foi determinada por meio de difratometria de raios-X. As amostras foram maceradas e passadas em peneiras de 150 µm e submetidas à difração de raios-X pelo método de lâminas em pó, em aparelho PW Phillips 1840, com ajuste angular

(2θ), utilizando-se a radiação cobalto Kα com filtro de níquel.

Após a preparação das misturas, em triplicatas, foi analisado o K solúvel em água e ácido cítrico a 2%, por fotometria de chama (Brasil 2007). Os dados referentes ao K solúvel foram submetidos a análises de variância, por meio do programa estatístico Sisvar (Ferreira 2008). As médias dos resultados foram comparadas utilizando-se o teste de Scott-knott, a 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os maiores valores de K solúvel em água foram obtidos a partir das misturas tratadas com NH₄OH, tanto para as misturas com CC quanto para CD (Figuras 1a e 1b). As porcentagens de K₂O solúvel foram calculadas em relação à massa de verdete de cada mistura.

Quando comparado apenas o efeito de calcinação, não houve diferenças significativas no aumento do K solúvel em água, porém, quando associados a calcinação e os tratamentos com NH₄OH (800T), nas misturas, obteve-se aumento significativo na solubilidade. Os maiores valores foram obtidos nas misturas 0:100V *in natura* e com NH₄OH (25T), 25CC:75V e 50CC:50V (800T) e (25T), para ambas as misturas (Figura 1a).

O tratamento das misturas com NH₄OH mostrou efeito positivo na liberação de potássio para a solução, principalmente quando foi associado com calcinação, visto que os maiores valores foram obtidos para 800T, com exceção do verdete puro (0C:100V). Isso pode ser explicado pelo efeito fun-

(a)

(b)

Figura 1. Porcentagem de K₂O solúvel em água, em relação à massa de verdete em misturas com: (a) calcário calcítico (VCC) e (b) calcário dolomítico (VCD), tratadas (25T e 800T) e não tratadas com NH₄OH (25 e 800), calcinadas (800 e 800T) e *in natura* (25 e 25T) (Lavras, MG, 2011/2012). Letras maiúsculas referem-se à comparação das misturas nas diferentes temperaturas e tratamentos, e letras minúsculas referem-se à comparação dos diferentes tratamentos em cada mistura. Tratamentos com a mesma letra não diferem pelo teste de Scott Knott, a 5%.

dente dos carbonatos (Figura 1a), facilitando a quebra de estrutura dos minerais contidos no verdete. A mistura fundida, ao ser resfriada, transforma-se em vítrea e evita a recristalização do material fundido, isto é, torna-se amorfa, com as fases contendo K solúvel em água e ácidos fracos (Silva et al. 2012). Portanto, a presença de calcário possibilitou maior extração de K, por auxiliar na transformação de fases. À medida que se aumenta o teor de CaO, conhecido modificador da rede vítreia, aumenta-se, também, a quantidade de íons cálcio na estrutura vítreia do material, ou seja, as ligações Si-O-Si são quebradas pela introdução de íons Ca^{2+} na estrutura vítreia, tornando-a mais solúvel e aumentando, portanto, a disponibilidade de íons potássio (Chrissanthopoulos et al. 2008).

Comportamento semelhante foi obtido nas misturas de verdete e calcário com maior teor de magnésio (CD). Quando calcinadas e tratadas com NH_4OH (800T), obtiveram-se aumentos significativos na liberação de K para a solução, destacando-se a mistura 25CD:75V (Figura 1b). Hellmann (1994), estudando a dissolução de feldspatos, encontrou forte evidência por dissolução não-estequiométrica a uma temperatura elevada, a pH básico.

Extratores ácidos, como, por exemplo, o ácido cítrico, são utilizados para quantificar a taxa de liberação de potássio nos minerais. Valarelli et al. (1993) e Castilhos & Meurer (2001) reportam a ação desses ácidos na dinâmica de liberação de potássio de minerais, solos e suas frações granulométricas. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido cítrico, podem facilitar a intemperização de minerais, pela formação de compostos nos quais o

potássio encontra-se mais disponível (Silva et al. 2012).

A maior quantidade de K solúvel em ácido cítrico foi obtida em amostras calcinadas e sem tratamento com NH_4OH (Figura 2a), com exceção do verdete sem calcário, que apresentou 21 % e 15 % de K_2O solubilizado, quando calcinado e pré-tratado com NH_4OH , respectivamente (Figuras 2a e 2b).

O teor de K solubilizado em ácido cítrico foi maior nas misturas de calcário com maior teor de cálcio que de magnésio, pois a calcita perde CO_2 em temperaturas mais baixas que a dolomita, havendo concentração de K na amostra. O cálcio diminui o ponto de fusão da mistura e não se recristaliza durante o resfriamento, pois a recristalização acarreta perda de solubilidade (Sanjad et al. 2004). Assim como verificado por Silva et al. (2012), que obtiveram 0,4 % de K_2O extraído em ácido cítrico 1 mol L⁻¹, em amostras de verdete *in natura*, e quando calcinado com acréscimo de CaO, nas proporções de 10 %, 20 % e 30 %, os teores de extração aumentaram consideravelmente para 6,4 %, 7,7 % e 4,2 %, respectivamente.

Para as misturas de verdete com CD, os maiores valores de potássio solúvel em ácido cítrico também foram obtidos quando as amostras foram submetidas ao processo de calcinação sem pré-tratamento com NH_4OH , sendo maior na mistura 25CD:75V (Figura 2b).

No processo de calcinação, a temperatura de calcinação não foi suficiente para colapsar a estrutura dos minerais potássicos, apenas promovendo a desidroxilação da caulinita, isto é, a perda de água estrutural (Figuras 3a e 3b) (Menezes 2007).

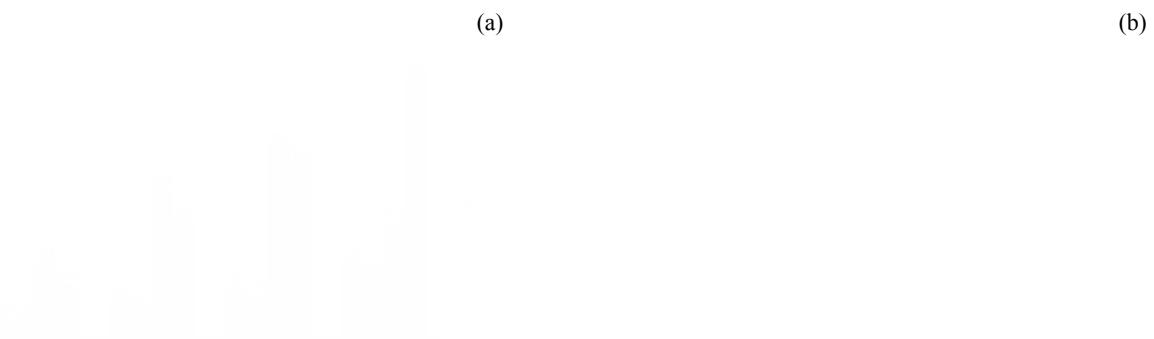


Figura 2. Porcentagem de K_2O solúvel em ácido, em relação à massa de verdete em misturas com: (a) calcário calcítico (VCC) e (b) calcário dolomítico (VCD), tratadas (25T e 800T) e não tratadas com NH_4OH (25 e 800), calcinadas (800 e 800T) e *in natura* (25 e 25T) (Lavras, MG, 2011/2012). Letras maiúsculas referem-se à comparação das misturas nas diferentes temperaturas e tratamentos, e letras minúsculas referem-se à comparação dos diferentes tratamentos em cada mistura. Tratamentos com a mesma letra não diferem pelo teste de Scott Knott, a 5%.

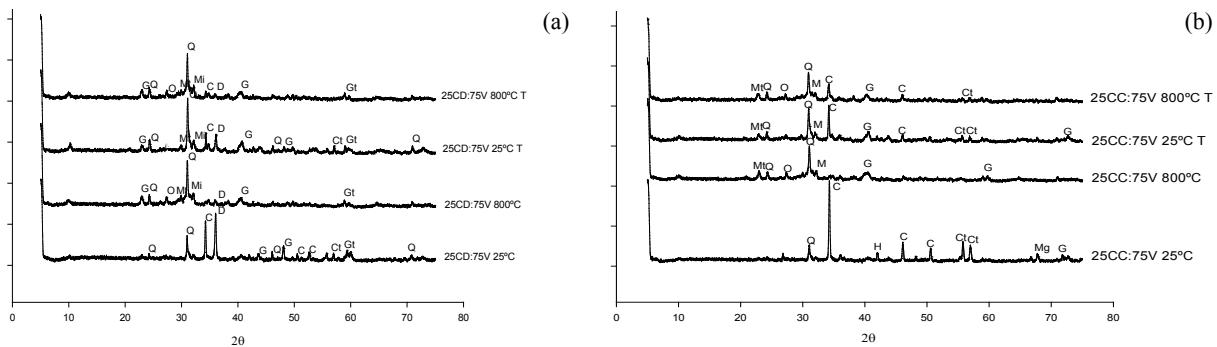


Figura 3. Difratogramas de raios-X (espaçamento em graus 2θ) da mistura de verdete (75 %) com: (a) calcário dolomítico (25 %) e (b) calcário calcítico (25 %) (Lavras, MG, 2011/2012). G = glauconita; Gt = goethita; Q = quartzo; Mi = microclina; O = ortoclásio; Mt = montmorilonita; C = calcita; Ct = caulinita; D = dolomita; Mt = montmorilonita; H = hematita; Mg = magnetita.

O potássio presente na composição química do verdete pode ser atribuído à ocorrência de glauconita, caracterizada por ser um silicato lamelar hidratado de K e Fe, composto por 2 folhas tetraédricas e 1 octaédrica, sendo que, na octaédrica, ocorre a substituição isomórfica de mais da metade dos íons Al^{3+} por Fe^{2+} (Gamero et al. 2004).

O processo de calcinação promoveu maior disponibilidade de sílica no mineral ortoclásio, pois ocorrem reações entre as bases dos carbonatos e os silicatos, mudando a estrutura vítreia do material, ou seja, as ligações Si-O-Si são quebradas pela introdução de íons Ca^{2+} , tornando-a mais solúvel e aumentando a disponibilidade dos íons K (Figuras 3a e 3b). O pré-tratamento com NH_4OH nas misturas dificultou o processo de fusão, na mudança de fase, com maior intensidade de pico da calcita e, ainda, presença da caulinita (Figuras 3a e 3b).

As misturas 50CC:50V e 50CD:50V calcinadas apresentaram maior intensidade nos picos de

quartzo, montmorilonita e microclina e, a 25 °C, a presença de caulinita apresentou maior intensidade no pico da calcita e, também, maior intensidade no pico da dolomita, para a mistura com CD (Figuras 4a e 4b).

Nesse processo, os minerais de baixa cristalinidade podem ser recristalizados em novos minerais hidratados, propiciando a formação de montmorilonita, que apresenta estrutura defeituosa, devido à substituição isomórfica dos átomos de Mg ou Fe por átomos de Al nos octaedros, e dos átomos de Al por átomos de Si nos tetraedros (Melo et al. 2002).

O pré-tratamento com NH_4OH , para essas proporções, também dificultou o processo de solubilização. Praticamente não houve diferenças nos espectros, apenas aumentando a intensidade dos picos da caulinita e, também, na mistura com CC, aumentando o pico da calcita.

O aumento da proporção de calcário, em relação à do verdete (3:1), ocasionou diminuição na solubilidade de potássio, pois a maior quantidade de

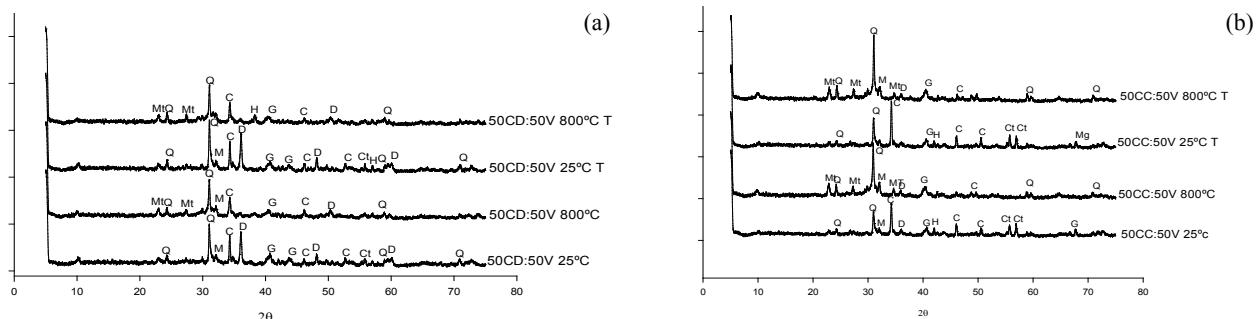


Figura 4. Difratogramas de raios-X (espaçamento em graus 2θ) das misturas de verdete (50 %) com: (a) calcário dolomítico (50 %) e (b) calcário calcítico (50 %) (Lavras, MG, 2011/2012). G = glauconita; Q = quartzo; Mt = montmorilonita; C = calcita; Ct = caulinita; M = microclina; H = hematita; Mg = magnetita; O = ortoclásio.

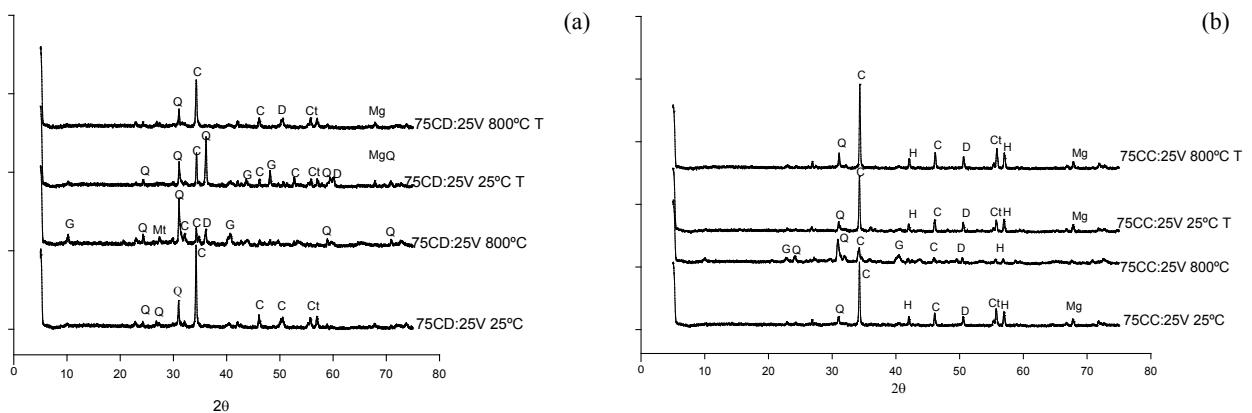


Figura 5. Difratogramas de raios-X (espaçamento em graus 2 θ) das mistura de verdete (25 %) com: (a) calcário dolomítico (75 %) e (b) calcário calcítico (75 %) (Lavras, MG, 2011/2012). G = glauconita; Q = quartzo; C = calcita; Ct = caulinita; Mg = magnetita; H = hematita.

carbonatos propicia diminuição na temperatura de queima e, com isso, o processo de calcinação não foi suficiente para a alteração de fases (Figuras 5a e 5b). A contribuição deles em teor de potássio é quase nula (Tabela 1), sendo que sua função nas misturas se restringe a promover a alteração de fase e, consequentemente, a liberação de K dos minerais contidos nas rochas.

Quanto maior a quantidade de calcita adicionada, a temperatura e o tempo de calcinação alcançados não foram suficientes para conseguir um equilíbrio termodinâmico, sendo que uma grande porção de Ca ficou sem combinação, o que pode ser constatado nos difratogramas 5a e 5b (Figura 5), pelos elevados picos de calcita.

O difratograma do verdete sem o calcário não apresentou diferença na composição química em nenhum dos tratamentos aplicados, porém, a maior quantidade de K solúvel foi observada a 800 °C, tratado com NH₄OH (Figura 2a), provavelmente devido à semelhança dos raios iônicos, podendo o amônio deslocar o potássio dos sítios de troca no mineral (Figura 6).

O verdete é uma rocha potencial de K, porém, pelos resultados de solubilidade apresentados, pode-se confirmar que são necessárias rotas tecnológicas para potencializar a disponibilidade do K presente no mineral, pois, tanto a rota de calcinação quanto a de solubilização alcalina promoveram modificações estruturais na rocha, que foram detectadas por difratometria de raios-X.

CONCLUSÕES

1. O verdete *in natura* apresenta baixa solubilidade em água e em ácido cítrico, sendo que o processo

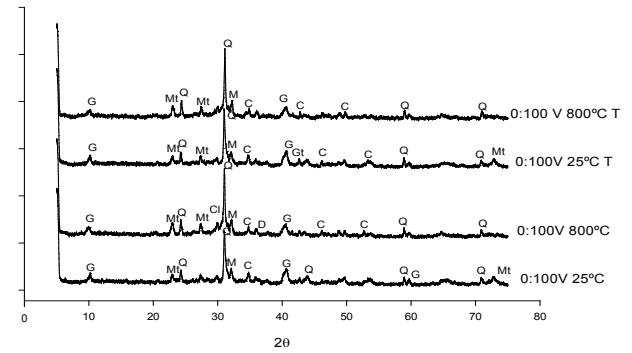


Figura 6. Difratogramas de raios-X (espaçamento em graus 2 θ) das amostras de verdete (Lavras, MG, 2011/2012). G = glauconita; Q = quartzo; O = ortoclásio; Mt = montmorilonita; C = calcita; M = microclina; H = hematita; Mg = magnetita; D = dolomita.

de calcinação proporciona maior solubilização de K.

2. O aumento da proporção de calcário, em relação à do verdete, ocasiona diminuição na solubilidade de K.
3. O tratamento 0C:100V calcinado por uma hora, à temperatura de 800°C e tratado com NH₄OH, e a mistura 25CC:75V submetida à calcinação liberam maior quantidade de K para a solução (aumento de 3,4 e 3,7 vezes, em relação à amostra *in natura*, respectivamente).

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. *Potássio*. 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem>

asp?IDBancoArquivArquivo=7404>. Acesso em: 21 mar. 2013.

BRASIL. Instrução normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura - Binagri e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 31 jul. 2007. Seção 1, p. 11.

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

CHRISSANTHOPOULOS, A.; BOUROPOULOS, N.; YANNOPOULOS, S. N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO₂ binary and ternary bioactive glasses. *Vibrational Spectroscopy*, Kidlington, v. 48, n. 1, p. 118-125, 2008.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Symposium*, Lavras, v. 6, n. 2, p. 36-41, 2008.

GAMERO, R. M. P.; TORRADO, P. V.; FERREIRA, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do Rio Iriri no canal de Bertioga. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 233-243, 2004.

HELLMANN, R. The albite-water system: part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, London, v. 58, n. 9, p. 595-611, 1994.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; NASCIMENTO, M. Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável e competitiva. In: LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Eds.). *Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade*. Rio de Janeiro: Cetem/Petrobrás, 2009. p. 81-132.

LEITE, P. C. *Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo*. 1985. 146 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1985.

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*, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 204-215, 2007.

LUZ, P. H. C. et al. Otimização da aplicação de corretivos agrícolas e fertilizantes. *Informações Agronômicas*, Piracicaba, v. 129, n. 1, p. 1-13, 2010.

MARTINS, E. S. et al. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. (Orgs.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: Cetem, 2010. p. 89-104.

MARTINS, E. S. et al. *Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura/rochas e minerais industriais*. Rio de Janeiro: Cetem, 2007.

MELO, V. F. et al. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 29-41, 2002.

MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 225-235, 2007.

SANJAD, T. A. B. C. et al. Caracterização mineralógica de azulejos de Salvador e Belém dos séculos XVI, XVII e XIX. *REM: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 57, n. 4, p. 255-260, 2004.

SILVA, A. A. S. et al. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 1061-1073, 2012.

TOLEDO PIZA, P. A. et al. Verdete da região de Cedro do Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. *Geociências*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 345-356, 2011.

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