Carlos Leonny Raimundo Fragoso

**Processamento químico e caracterização de um
concentrado de glauconita visando à produção seletiva
de sulfato de potássio**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais e de Processos Químicos e
Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Outubro de 2014

Carlos Leonny Raimundo Fragoso

**Processamento químico e caracterização de
um concentrado de glauconita visando à
produção seletiva de sulfato de potássio**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos
Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Rogério Navarro C. de Siqueira

Departamento de engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Farias de Oliveira

COPPE/UFRJ

José Eugenio Leal

Coordenador (a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de outubro de 2014.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Carlos Leonny Raimundo Fragoso

Graduado em Química Bacharelado pela Fundação Técnico-Educacional Souza Marques

Ficha Catalográfica

Fragoso, Carlos Leonny Raimundo

Processamento químico e caracterização de um concentrado de glauconita visando à produção seletiva de K_2SO_4 / Carlos Leonny Raimundo Fragoso; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2014.

128 f.: il. (color.); 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Glauconita. 3. Alúmen. 4. Sulfato de Potássio. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho à minha mãe, Marise, à minha madrinha, Marilda, à
minha avó, Alzira, e ao meu companheiro, Júlio Cesar.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Eduardo Brocchi, pela confiança depositada para realizar o trabalho, apoio e orientação ao longo do programa de pós-graduação.

À empresa Kalium e seu representante Luís Antônio Lacombe pela confiança na realização do trabalho e por prover todo material, informação e ajuda necessária para sua realização.

Aos professores do DEMa pela contribuição no meu desenvolvimento no programa de pós-graduação, em especial ao Professor Rogério Navarro pelo apoio e auxílio nas análises de Raios X.

À aluna de Iniciação Científica Renata Nofal pelo auxílio e participação direta durante o ano realização do trabalho (com os “Jorges”).

Ao meu amigo Rodrigo F. M. de Souza pela amizade e orientação conjunta durante o trabalho.

Aos Funcionários do DEMa em especial os funcionários da secretaria Carmem Façanha, Rosely Castro e Leonardo Rabello pelas orientações e por estarem sempre à disposição para ajudar e aos funcionários de apoio técnico Victor Hugo Da Costa e Carlos Augusto Queiroz pela presença e apoio nos laboratórios da Casa XXI.

Aos amigos do DEMa especialmente às minhas amigas Tiphane Figueira, Eliana Marin, Ludy Montero e a aluna de IC Ana Dourado pela companhia, pela ajuda direta, apoio, conversas e a convivência que são tão importantes as quais criaram laços que, espero, sejam eternos.

Aos profissionais do CBPF em especial o Professor José Brant, à Professora Valéria Conde e à Cléo Martins pela indicação ao programa e pelo apoio durante o processo.

Aos Professores do CBPF Alexandre Malta Rossi e Elena Mavropoulos O. Tude pelas oportunidades e orientação.

À minha amiga Silvia Albuquerque a quem sempre serei grato por toda experiência que me proporcionou todo apoio durante meu aprendizado e pelo imenso carinho.

Às agências de fomento, CAPES, FAPERJ e CNPQ pelo apoio financeiro durante todo o programa de mestrado.

À minha mãe, Marise Sandra Raimundo, à minha madrinha, Marilda Sandra Raimundo, e a minha avó, Alzira Vilella Raymundo, pelas bases da minha educação e valores sem os quais todas as minhas realizações seriam impossíveis e todos os meus sonhos seriam em vão.

Ao meu companheiro, Júlio Cesar, por ter encarado as mudanças em nossas vidas com carinho e ter permanecido comigo até a conclusão do trabalho.

Resumo

Fragoso, Carlos Leonny Raimundo; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Orientador). **Processamento químico e caracterização de um concentrado de glauconita visando à produção seletiva de sulfato de potássio**. Rio de Janeiro, 2014. 128p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Íons de potássio (K^+) são essenciais na nutrição das plantas e são, normalmente, fornecidos na forma de KCl ou K_2SO_4 . Este cloreto de potássio é responsável por 90% da quantidade de potássio oferecido pela indústria de fertilizantes. No entanto, alguns cultivos são sensíveis à presença de íons cloreto (Cl^-) ou exigem maior teor de enxofre, o que explica o interesse em fertilizantes contendo íons sulfato (SO_4^{2-}). No contexto de um mercado de fertilizantes competitivo, a indústria está constantemente à procura de novos métodos para obtenção dos produtos desejados, assim como novas matérias-primas. Portanto, o concentrado mineral de glauconita pode ser visto como uma fonte potencial de matéria-prima para obtenção de Sulfato de Potássio, por ser este um mineral essencialmente constituído por óxidos e hidróxidos de Mg , Al , Si , Fe e K . Em geral, pode-se dizer que a glauconita tem um teor de potássio variando de 5 a 8% de K_2O , dando suporte à sua utilização em um processo de obtenção de K_2SO_4 , para uso no enriquecimento de fertilizantes. Dentro dessa perspectiva, o trabalho proposto tem como objetivo apreciar o processamento químico de um concentrado de glauconita, baseado em uma rota que tem início numa digestão com H_2SO_4 seguida de separações seletivas. O trabalho também contempla a caracterização dos materiais envolvidos, tanto o concentrado inicial de glauconita bem como os produtos obtidos ao longo do processamento químico. Para isso foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV / EDS), Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (XRD) e Fluorescência (FRX). Estudos preliminares indicam que a digestão com H_2SO_4 tem um comportamento seletivo em relação ao SiO_2 , que não é sensível ao ataque ácido. Desta forma, o produto resultante pode ser lavado com água e filtrado consecutivas vezes formando soluções ricas em Mg , Al , Fe e K , bem como os ânions de sulfato. Tais soluções foram, em seguida, submetidos a evaporações

controladas, a fim de determinar as condições em que a precipitação seletiva de um precursor rico em K e Al (por exemplo, alúmen de potássio) seria viável. O material obtido foi calcinado a 800 ° C, de modo a estimular sua decomposição em K_2SO_4 e Al_2O_3 . A separação final entre estes componentes foi levada a efeito por meio de solubilização seletiva com água, permitindo a separação do óxido insolúvel. Os resultados sugerem que a rota de processamento proposto caracteriza-se como um método em potencial para obtenção do K_2SO_4 , de interesse para a indústria de fertilizantes, podendo ainda viabilizar a formação do Al_2O_3 que, preferencialmente, deve conter níveis baixos de ferro para ter uma eventual utilização, com atrativos ambientais, na indústria do alumínio.

Palavras-chave

Glauconita; Alúmen; Sulfato de Potássio.

Abstract

Fragoso, Carlos Leonny Raimundo; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor). **Chemical processing and characterization of a glauconite concentrate in order to selectively produce potassium sulfate**. Rio de Janeiro, 2014. 128p. MSc Dissertation - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Potassium ions (K^+) are essentials for plant nutrition and are, usually, supplied in the form of KCl or K_2SO_4 . The former is responsible of 90% of the potassium amount offered by the fertilizer industry. However, some crops are sensitive to presence of chloride ions (Cl^-) or require higher sulfur content, thereby keeping the interest in fertilizers with sulfate ions (SO_4^{2-}). In the context of a competitive fertilizer market, the industry is constantly searching for new methods to obtain their desired products as well as new raw materials. Therefore, glauconite bearing ores can be seen as a potential source of raw material as this hydrate silicate mineral is essentially constituted by oxides and hydroxides of Mg, Al, Si, K and Fe. In general, it can be said that glauconite has a potassium content varying from 5 to 8% of K_2O , encouraging its use in a process to obtain K_2SO_4 with fertilizers purposes. Within this perspective, the proposed work aims to appreciate the chemical processing of a glauconite concentrate based on a combined aqueous and pyro metallurgical route. The present work also incorporates the materials characterization of the received concentrate as well as of the obtained products by means of Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and Fluorescence (XRF). Preliminary studies have shown that H_2SO_4 digestion has a selective behavior towards SiO_2 which is not sensible to the acid attack. It was also found that the resulting product can be washed with water forming solutions rich in Mg, Al, K and Fe as well as sulfate ions. These were then submitted to controlled evaporations in order to establish conditions in which the selective precipitation of a precursor rich in K and Al (e.g. potassium alúmens) is feasible. The obtained material was calcined at $800^\circ C$ in order to stimulate decomposition in K_2SO_4 and Al_2O_3 . The separation between these constituents was taken into effect through selective solubilization with water allowing the separation of the insoluble oxide. The results suggest that the

proposed processing route characterize itself as a potential method to obtain K_2SO_4 , of interest for the fertilizer industry, and Al_2O_3 which, in containing a small amount of iron, could be used, with environmental attractiveness, in the aluminum industry.

Keywords

Glauconite; Alúmen; Potassium Sulfate; Soil Fertilization

Sumário

1.	Introdução	22
2.	Breve contextualização do estudo	24
2.1.	O Potássio na nutrição mineral de plantas	24
2.2.	Glaucionita como fonte de Potássio	26
3.	Etapas de Processamento e Caracterização	29
3.1.	Fluxograma do Processamento Químico do Concentrado de Glaucionita	29
3.2.	Solubilização e precipitação de soluções	30
3.3.	Avaliação da precipitação seletiva das soluções	32
3.4.	Apreciação termodinâmica da decomposição do alúmen	34
3.5.	Caracterização dos Materiais	38
4.	Resultados	44
4.1.	Estudo do Efeito da Calcinação da Glaucionita	44
4.1.1.	Análise Granulométrica	44
4.1.2.	Metodologia experimental e resultados da calcinação	46
4.1.3.	Difração de Raios-X	50
4.1.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	54
4.1.5.	Espectrometria de Infravermelho	57
4.1.6.	Avaliação das modificações do material	61
4.2.	Processamento dos licores e precipitação Seletiva do Alúmen	61

4.2.1.	Evaporação e precipitação nas soluções	62
4.2.2.	Caracterização dos precipitados por MEV/EDS	68
4.2.3.	Caracterização dos precipitados por FTIR	71
4.2.4.	Caracterização dos precipitados por DRX	76
4.3.	Estudo do Processamento e Decomposição do Alúmen	80
4.3.1.	Ensaio de decomposição em atmosfera inerte	80
4.3.2.	Perda de Massa da Decomposição	81
4.3.3.	Análise de MEV/EDS do material decomposto	82
4.3.4.	Avaliação da cinética de decomposição	85
4.3.5.	Avaliação dos produtos gasosos	91
4.4.	Processamento e Caracterização dos produtos da decomposição do Alúmen	93
4.4.1.	Lixiviação do produto da decomposição	93
4.4.2.	Caracterização do Al_2O_3 insolúvel por MEV/EDS	95
4.4.3.	Fluorescência de Raios-X	100
4.4.4.	Difração de Raios-X	102
4.4.5.	Espectrometria de Infravermelho	105
4.5.	Recuperação de Potássio	106
4.5.1.	Espectrometria de Infravermelho	110
4.5.2.	Microscopia Eletrônica- MEV/EDS	111
5.	Recomendações Para Trabalhos Futuros	114
6.	Conclusões	115

7.	Referências Bibliográficas	117
	Anexo I	122
	Anexo II	129

Lista de figuras

Figura 1 - Ciclo do Potássio em uma área agrícola ^[7]	25
Figura 2 - a) Amostra de Glaucionita ^[19] e b) amostra de glauconita pulverizada ^[20]	27
Figura 3 - Fluxograma do processamento químico da glauconita	29
Figura 4 - a) Gráfico de Energia Padrão de Gibbs (ΔG°) pela temperatura. b) Gráfico de variação de solubilidade do Alúmen de potássio pela temperatura ^[25]	33
Figura 5 - Comportamento térmico do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	34
Figura 6 - Comportamento térmico do FeSO_4	35
Figura 7 - Decomposição térmico do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	36
Figura 8 - Comportamento térmico do MgSO_4	36
Figura 9 - Comportamento térmico do K_2SO_4	37
Figura 10 - Análise granulométrica da glauconita como recebida	46
Figura 11 - Forno mufla utilizado no ensaio de calcinação.	46
Figura 12 – a) Produto da calcinação sinterizado. b) Imagem com manipulação do contraste e indicador de variação de tonalidades.	48
Figura 13 - Comparação macroscópica: (a) glauconita como recebida (b) glauconita calcinada (1000°C por 1 hora)	49
Figura 14 - Difratoograma da amostra de glauconita como recebida	50
Figura 15 - Difratoograma da amostra de glauconita calcinada sem etapa de homogeneização	51

Figura 16 - Difratoograma da amostra de glauconita calcinada com etapa de homogeneização	52
Figura 17 - Avaliação comparativa dos três espectros das figuras 14, 15 e 16	53
Figura 18 - Avaliação comparativa dos espectros das amostras calcinadas	54
Figura 19 - Aspecto morfológico da amostra de glauconita em um aumento de 600 vezes	54
Figura 20 - Aspecto morfológico da amostra calcinada em um aumento de 600 vezes	55
Figura 21 - Aspecto morfológico da amostra calcinada com homogeneização em um aumento de 600 vezes	56
Figura 22 - Espectro de infravermelho da amostra de glauconita	57
Figura 23 - Espectro de infravermelho da amostra calcinada sinterizada	58
Figura 24 - Espectro de infravermelho da amostra calcinada como homogeneização	59
Figura 25 - Comparação entre as amostras de glauconita como recebida e calcinada com e sem agitação na faixa pertencente ao estiramento de O-H.	60
Figura 26 - a) Amostra da primeira lavagem	
b) amostra da quarta lavagem	62
Figura 27 - Placa aquecedora dos ensaios de evaporação	63
Figura 28 - Perda de massa das duas amostras ao longo do tempo.	64
Figura 29 - Evolução das amostras ao longo do ensaio de evaporação	65

Figura 30 - Espectro de EDS gerado para uma amostra do precipitado amarelo	68
Figura 31 – Imagem do precipitado branco, suposto alúmen de potássio	69
Figura 32 - Espectro de EDS gerado para uma amostra do precipitado branco	70
Figura 33 - Espectro de infravermelho para o precipitado amarelo	71
Figura 34 - Espectro de infravermelho do alúmen sintético	72
Figura 37 - Espectros associados com as amostras de alúmen sintético (linha preta) e material precipitado para estudo (linha vermelha)	76
Figura 38 - Espectro de difração obtido para o alúmen dodecahidratado encontrado na literatura	77
Figura 39 - Espectro de difração obtido para o alúmen gerado na PUC-Rio	78
Figura 40 - Espectro de difração de raios-X associado com o alúmen de potássio (i)	79
Figura 41 - Espectro de difração de raios-X associado com o alúmen de potássio (ii)	79
Figura 42 - Representação esquemática da linha experimental	81
Figura 43 - Espectro de EDS gerado e imagem da amostra submetida à decomposição em atmosfera de N ₂	83
Figura 44 - Espectro de EDS gerado e imagem para uma amostra do material retido na membrana após lixiviação e subsequente filtração	84
Figura 45 - Variação mássica das amostras processadas à 600°C	87
Figura 46 - Composição de equilíbrio resultante da decomposição do $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	88
Figura 47 - Variação mássica das amostras processadas à 700°C	88

Figura 48 - Variação mássica das amostras processadas à 800°C	89
Figura 49 - Variação mássica das amostras processadas à 800°C (Alúmen PUC-Rio)	90
Figura 50 - Imagem da suspensão da lixiviação do produto de decomposição	94
Figura 51 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina A (aumento de 300x)	95
Figura 52 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina A (aumento de 1500x)	95
Figura 53 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina B (aumento de 300x)	98
Figura 54 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina B (aumento de 1500x)	98
Figura 55 - Espectro de difração de raios-X associado com a amostra de alumina A	103
Figura 56 - Espectro de difração de raios-X característico da amostra de alumina B (i)	104
Figura 57 - Espectro de difração de raios-X característico da amostra de alumina B (ii)	104
Figura 58 - Espectro de difração de raios-X característico da amostra de alumina B (iii)	104
Figura 59 - Espectros associados com as amostras de alumina padrão I (linha amarela), alumina oriunda da solução I (linha verde) e alumina oriunda da solução IV (linha roxa).	105

Figura 60 - Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura para a reação formação do aluminato a partir do alúmen	108
Figura 61 – Possíveis produtos oriundos da decomposição térmica do alúmen	109
Figura 62 – Espectro de FTIR do sulfato de potássio produzido e padrão	110
Figura 63 - Imagem de MEV do sulfato de potássio precipitado, oriundo da lixiviação 30X	111
Figura 64 - Imagem de MEV do sulfato de potássio precipitado, oriundo da lixiviação 250X	112
Figura 65 - Amostra de alúmen oriunda da solução I antes de ser submetida à decomposição	123
Figura 66 - Amostra de alúmen oriunda da solução I após ser submetida à decomposição	124
Figura 67 - Composição de equilíbrio associada com uma reação química do Alúmen na presença de KOH	125

Lista de tabelas

Tabela 1	Análise granulométrica da glauconita como recebida	45
Tabela 2	- Resultados de um ensaio de calcinação preliminar	46
Tabela 3	- Resultados de um ensaio de calcinação com agitação intermitente	49
Tabela 4	- Valores médios dos elementos de interesse na glauconita considerando todas as análises via EDS	55
Tabela 5	- Valores médios dos elementos na amostra calcinada com homogeneização, considerando todas as análises via EDS	56
Tabela 6	- Análise química dos licores por Fluorescência de Raios X	61
Tabela 7	- Massas iniciais das duas soluções	62
Tabela 8	- Diferença no teor de ferro dos licores	65
Tabela 10	- Resultados associados com a Fluorescência de Raios-X	67
Tabela 11	- Composição química elementar obtido via EDS (Precipitado amarelo)	68
Tabela 12	- Composição química elementar obtido via EDS (Precipitado branco – suposto alúmen de potássio)	70
Tabela 13	- Resultados dos ensaios de decomposição térmica	82
Tabela 14	- Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (fig. 40)	83
Tabela 15	- Composição química elementar gerada no espectro EDS (Fig. 41)	85
Tabela 16	- Medidas de pH antes dos ensaios de decomposição	91
Tabela 17	- Medidas de pH após os ensaios conduzidos à 600°C	92

Tabela 18 - Medidas de pH após os ensaios conduzidos à 700°C	92
Tabela 19 - Medidas de pH após os ensaios conduzidos à 800°C	92
Tabela 20 - Perda de massa na decomposição do Alúmen e na lixiviação do produto de decomposição	93
Tabela 21 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (A1)	96
Tabela 22 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (A2)	96
Tabela 23 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (A3)	97
Tabela 24 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (C1)	99
Tabela 25 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (C2)	99
Tabela 26 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (C3)	99
Tabela 27 - Resultados da Fluorescência de Raios-X para a alumina A	100
Tabela 28 - Resultados da Fluorescência de Raios-X para a alumina B	101
Tabela 29 - Valores de recuperação elementar após decomposição do Alúmen	107
Tabela 30 - Valores de recuperação elementar após decomposição do Alúmen	107
Tabela 31 - Valores de constante de equilíbrio (K_{eq}) para a reação	

formação do aluminato a partir do alúmen 108

Tabela 32 - Composição química elementar gerada pelo espectro

de EDS para o sulfato de potássio (1) 112

Tabela 33 - Composição química elementar gerada pelo espectro

de EDS para o sulfato de potássio (2) 113

1.

Introdução

O potássio, símbolo químico K, é parte do grupo de nutrientes vegetais necessários na forma iônica e seus íons (K^+), quando presentes no solo, são um macronutriente essencial para o desenvolvimento das plantas. Estes íons encontram-se no solo principalmente na forma mineral e nas redes cristalinas de minerais primários (feldspatos, micas como a muscovita e biotita) e secundários (argilas do tipo 2:1, ilita e vermiculita).^[1,2,3]

Alguns fatores podem afetar a concentração de potássio disponível, dentre eles, o intemperismo do solo e a lixiviação do potássio adsorvido tanto nos minerais quanto na matéria orgânica. Quando há pouca disponibilidade deste nutriente no solo é comum à utilização de fertilizantes enriquecidos com potássio, normalmente admitidos na forma de nitrato (KNO_3), sulfato (K_2SO_4) ou cloreto (KCl)^[3], sendo os cloretos responsáveis por 90% da quantidade de potássio oferecido pela indústria. Neste contexto os principais minerais de potássio explorados são a silvita (KCl), obtida da silvinita que é uma rocha composta por halita (NaCl) e silvita (KCl)^[11], e a carnalita ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$). No entanto o sulfato de potássio também é utilizado como fonte de potássio na agricultura, em culturas específicas que sofrem com estresse salino causado pela presença de íons de cloro ou mesmo quando há carência de enxofre no solo, desta forma reforçando o interesse em fertilizantes contendo ânions sulfato (SO_4^{2-}).

A dependência externa de sais de potássio para a agricultura leva o país à procura de novas matérias-primas alternativas, sendo o concentrado mineral de glauconita uma fonte potencial, uma vez que é um mineral silicatado hidratado essencialmente constituído por óxidos e hidróxidos de Mg, Al, Si, Fe e K^[5]. Em geral, pode-se dizer que a glauconita tem um teor de potássio variando de 5 a 8% de K_2O ^[6], o que estimula a sua utilização em processos de obtenção de K_2SO_4 .

Um dos cenários de utilização da glauconita (ou seus concentrados) podem incluir a sua utilização direta do mineral tratado termicamente, para liberação lenta de potássio, processos industriais hidro- e pirometalúrgico de extração do potássio, dentre outros.

O processamento do concentrado utilizado se dá pela digestão com H_2SO_4 e uma consecutiva lavagem do material resultante. A parte não solubilizada na lavagem consiste quase totalmente de sílica, que não sofre ataque do ácido que é separada via filtrações que ocorrem no processo global. Destas solubilizações são geradas soluções ricas em Al, K, Fe e SO_4^{2-} que possuem composição química e termodinâmica favoráveis à precipitação seletiva de um sal duplo de Alumínio e Potássio, o Alúmen de Potássio, de fórmula $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Este, por sua vez, pode viabilizar formação simultânea de óxido de alumínio (insolúvel) e do sulfato de potássio (solúvel) que podem, então, ser separados por solubilização seletiva. O óxido de alumínio, gerado juntamente com o sulfato de potássio, possui grande interesse industrial devido sua baixa concentração de ferro, viável na precipitação seletiva do alúmen como precursor, enriquecendo ainda mais o interesse por esta rota de processamento e obtenção.

Neste contexto o presente trabalho visa processar e caracterizar um concentrado de glauconita, assim como os produtos gerados no processo e a viabilidade de produção de um sulfato de potássio com características ideais para aplicação na área de enriquecimento de fertilizantes e na produção de Alumina com baixos teores de ferro que é de grande interesse para a indústria de alumínio.

2. Breve contextualização do estudo

2.1. O Potássio na nutrição mineral de plantas

A nutrição de plantas trata-se da aquisição de nutrientes que desempenham funções essenciais no seu metabolismo e crescimento ^[7]. Estes nutrientes são elementos como nitrogênio, fosforo e potássio e o reservatório básico destes elementos são as rochas, o oceano e a atmosfera. O estudo do modo como as plantas obtêm e utilizam estes nutrientes é denominado nutrição mineral, sendo um meio de pesquisa fundamental para a agricultura moderna e para a proteção do meio ambiente^[8].

Visto como o segundo nutriente de maior importância, atrás apenas do nitrogênio, o potássio está disponível naturalmente em grandes quantidades no solo principalmente em espécies minerais ^[2,9]. O maior reservatório de potássio no solo é composto por silicatos de potássio-alumínio como a mica e o feldspato, porém a liberação deste potássio para a solução do solo é muito lenta ^[7]. Desta forma os cátions de potássio (dentre outros) adsorvidos na fase mineral, na matéria orgânica e dissolvidos na solução do solo são as principais fontes do nutriente para as plantas e microrganismos presentes no seu ciclo (figura 1). As raízes das plantas trabalham em um ambiente de competição por cátions adsorvidos à matéria orgânica e mineral. Contudo as matrizes do solo compostas por matéria orgânica em decomposição e partículas inorgânicas de diferentes diâmetros exercem a função primordial de adsorver e reter principalmente os cátions evitando que eles sejam levados para longe das raízes ^[9] ao mesmo passo que dificulta a absorção pela raiz.

Os íons de potássio (K^+) são considerados macronutrientes ^[9], e fazem parte do grupo de nutrientes requeridos na forma iônica pela planta junto com o cálcio, o sódio, o manganês e o magnésio ^[1,3,8] e desempenho importante na do potencial osmótico das células vegetais e na ativação de enzimas responsável pela respiração e fotossíntese ^[8]. Os distúrbios causados pela carência de potássio são visíveis pela ocorrência de clorose nas folhas (perda de coloração ou coloração diferenciada pela falta de clorofila) que futuramente acarreta a

morte da planta. Também há a incidência do enfraquecimento do caule e em conjunto com esta deficiência caulinar há uma suscetibilidade a fungos que, uma vez atacando a raiz, levam a morte da planta (ex. cultivo de milho) ^[8]. Observa-se na figura 1, onde as caixas são depósitos de potássio e as setas são os fluxos entre tais reservatórios, que a solução do solo recebe contribuição de outros reservatórios sendo a única contribuinte para a nutrição da planta, porém a única que sofre com a lixiviação.

Os solos agrícolas possuem comumente 300 a 50.000 kg ha⁻¹ (quilograma por Hectare) de potássio a uma profundidade de 15cm, mas as culturas podem remover de 200 a 700 kg ha⁻¹ por colheita ^[10]. Para garantir um suprimento que permita o desenvolvimento da colheita é comum a utilização de fertilizantes enriquecidos com potássio ^[3,7]. Normalmente o potássio é fornecido na forma de cloreto (KCl), nitrato (KNO₃) ou sulfato (K₂SO₄)^[3], sendo o cloreto responsável por 90% da quantidade de potássio oferecido pela indústria de fertilizantes. Porém emprego de fertilizantes enriquecidos com K₂SO₄ é necessário quando há sensibilidade de alguns cultivos à presença de íons cloreto (Cl⁻), chamado estresse salino, ou quando há carência de enxofre no solo, conforme falado anteriormente.

Figura 1 - Ciclo do Potássio em uma área agrícola ^[7]

2.2. Glaucionita como fonte de Potássio

A glauconita começou a ser usada na agricultura durante a 1ª Guerra Mundial, devido ao embargo imposto pela Alemanha à exportação de sais de potássio. Hoje os principais minerais de potássio explorados são cloretos como a silvita (KCl) e a carnalita (KMgCl₃·6H₂O). No Brasil existe apenas uma mina produtora de KCl (a partir de silvinita, rocha composta por halita (NaCl) e silvita (KCl) ^[11]) em operação, a de Taquari Vassouras, em Sergipe. Em termos mundiais, mais de 95% da produção de potássio é usada como fertilizante, sendo 90% dessa produção na forma de cloreto de potássio ^[12].

Vista a dependência externa de sais de potássio para a agricultura e a procura de matérias-primas o concentrado mineral de glauconita pode ser visto como uma fonte potencial de matéria-prima. No Brasil o “verdete” é uma rocha sedimentar rica em glauconita (entre outros minerais potássicos) com teores de K₂O de 5 a 15%. 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. Os estudos empregados para este “verdete” visam à obtenção de termofosfatos potássicos, a produção de TKC (TermoPotassioCalcário) pela adição de calcário ao verdete e aquecendo a mistura a 1.100°C, entre outros processos para produção de fertilizantes ^[14].

Como rota de obtenção de sulfato de potássio pode-se considerar a reação de Neutralização do Hidróxido de Potássio(KOH) com Ácido Sulfúrico (H₂SO₄).

Contudo a utilização destes materiais possui alto custo além de apresentar alto risco.

Outro método de obtenção conhecido como Método de *Le Blanc*, originalmente empregado na obtenção do carbonato de potássio, onde se forma o sulfato de potássio e ácido clorídrico, reagindo cloreto de potássio e ácido sulfúrico:

Pelo método de Hargreaves, onde são misturados SO₂, H₂O e KCl formando , de modo similar ao método de *Le Blanc*, o sulfato de potássio e ácido clorídrico .

Obtemos os mesmos resultados reagindo outros Sulfatos com KCl em temperaturas variadas e diferentes condições ambientais, contudo estes métodos com emprego de KCl não garantem uma conversão que satisfaça a ausência de Cl no produto final.

A glauconita é um mineral silicatado hidratado, dioctaédrico, rico em Ferro e essencialmente constituído por óxidos e hidróxidos de Mg, Al, Si, Fe e K [5,15,16,17] com variações consideráveis de composição. Em geral, pode-se dizer que a glauconita tem um teor de potássio variando de 5 a 8% de K₂O [2] e sua coloração verde observada nas figuras 2a e 2b, se deve a presença de íons Fe²⁺ em sua estrutura [13,14].

Figura 2 - a) Amostra de Glauconita^[19] e b) amostra de glauconita pulverizada^[20]

Para RIEDER *et al* ^[15], o termo glauconita consiste numa série de minerais da classe das micas, de formula química genérica:

R= Cations de diferentes metais, mais comumente o Fe+2 e Fe+3

$\square$ = Vacância

Para a Glauconita

$$^{vi}R^{2+}/(^{vi}R^{2+} + ^{vi}R^{3+}) \geq 0,15 \text{ e } ^{vi}Al/(^{vi}Al + ^{vi}Fe^{3+}) \leq 0,5.$$

E os valores médios dos elementos e seus óxidos na glauconita 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%).

Neste contexto, diferente das técnicas comuns, o emprego de uma rota hidrometalúrgica (digestão com H₂SO₄ e lixiviação) seguida de uma rota pirometalúrgica (decomposição térmica de sulfatos) empregada para extração deste potássio contido na glauconita será relatada neste trabalho como alternativa tanto para o uso mais difundido desse mineral quanto para a rota comum de extração do potássio de fontes minerais.

3. Etapas de Processamento e Caracterização

3.1. Fluxograma do Processamento Químico do Concentrado de Glaucionita

O processamento do concentrado de Glaucionita utilizado no estudo pode ser iniciado com na forma natural (Figura 3, a.1) ou com o pré-tratamento (calcinação) do concentrado (Figura 3, a.2) seguido por uma digestão com H_2SO_4 concentrado, em reator de mistura (Figura 3, b). Após a digestão ácida o material digerido passa por uma lavagem (lixiviação) com água e filtragem onde a primeira fração solúvel é separada por filtração da fase insolúvel originando os licores da lixiviação. O processo é repetido por mais três vezes e quatro licores, de composições variadas, são obtidos (Figura 3, c.1, c.2, c.3, c.4). Ao fim do processo o material insolúvel restante é composto quase integralmente de sílica (SiO_2), fase majoritária da glauconita (53,48%), que não sofre ataque ácido na digestão com H_2SO_4 , sendo então separado e descartado.

Figura 3 - Fluxograma do processamento químico da glauconita

Os licores obtidos são então submetidos a um processo de evaporação do Alúmen de potássio – $KAl(SO_4)_2$ - este então é filtrado e processado por uma rota pirometalúrgica, decompondo-se em K_2SO_4 e Al_2O_3 , de solubilidade distinta, possibilitando a solubilização somente do K_2SO_4 que então é separado por filtração. Por fim é removida toda a água solução contendo K_2SO_4 .

O processamento da glauconita, como demonstrado, requer mais de uma rota de processamento (hidro- e pirometalúrgica), bem como a caracterização dos diferentes produtos intermediários e finais. Desta forma, para facilitar a compreensão dos resultados alcançados, os materiais e métodos assim como os resultados e suas interpretações serão agrupados em cada um dos processos descritos desde a matéria-prima, obtenção do produto intermediário e a obtenção do produto final conforme descrito abaixo:

- Estudo do Efeito da Calcinação da Glauconita;
- Processamento dos licores e precipitação Seletiva do Alúmen;
- Estudo do Processamento e Decomposição do Alúmen;
- Processamento e Caracterização dos produtos da decomposição do Alúmen.

Desta forma será possível avaliar de maneira conjunta a metodologia empregada, resultados e caracterização de cada processo, separadamente, e seguindo a ordem geral:

Matéria-prima → Processamento → Produto Intermediário → Decomposição → Produto final

3.2. Solubilização e precipitação de soluções

A solubilidade de uma substância vai depender primariamente de sua natureza (carga e tamanho dos íons) e do solvente utilizado.

Podemos representar o processo de dissolução pela equação:

Que compreende a separação dos íons M^+ e X^- do cristal e suas interações com moléculas do solvente água.

O estudo do equilíbrio iônico entre uma fase sólida de composto pouco solúvel e os seus íons em solução não se aplica apenas a dissolução desse composto pouco solúvel, mas também à sua formação no processo de precipitação.

O fenômeno da precipitação é o processo inverso da solubilização. Dessa maneira, se os íons M^+ e A^- são capazes de formar a substância iônica pouco solúvel MA, é possível obter-se as concentrações dos íons que a solução deve ter para se tornar saturada em MA e a partir daí ter início a precipitação.

Se a concentração de um dos íons que forma a substância pouco solúvel é conhecida, é possível calcular a concentração iônica mínima necessária para possibilitar a precipitação. Supondo-se uma substância do tipo MA pouco solúvel cujo produto de solubilidade é K_s :

Onde: C_M^+ e C_A^- são, respectivamente, as concentrações molares dos íons M^+ e A^- . Portanto, conhecendo-se C_M^+ pode-se obter a concentração mínima de A a partir da qual pode ter início a precipitação de MA, ou seja:

$$C_A^- = K_s / C_M^+$$

O que interessa na verdade é obter um valor de concentração, para os dois íons livres, de tal modo que o produto de seus valores atinja o valor do produto de solubilidade (K_s) da substância. Ou seja, a substância precipita apenas quando seu valor de K_s é atingido.

3.3. Avaliação da precipitação seletiva das soluções

Uma vez que estes parâmetros de concentração são definidos e sabendo-se que K_s é função de T ($K_s = e^{-\Delta G^\circ/RT}$) as condições para a precipitação podem ser alcançadas. Na prática, diferente das vias comuns de precipitação, onde se controla um dos íons presentes deslocando o equilíbrio (adição de um íon). Com a diferente composição do licor, a presença de muitos cátions (Fe^{3+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) e um ânion predominante (SO_4^{2-}) buscou-se um meio de precipitar seletivamente o potássio ou um produto intermediário que carregasse este potássio em quantidade considerável e que pudesse ser separada em outra etapa.

Em estudos realizados por Zhung *et al.* [25] sobre a precipitação do Alúmen de potássio em soluções ácidas ele determinou uma faixa de temperatura (vista no gráfico de $\Delta G^\circ XT$ na figura 4a) favorável à precipitação do alúmen em um meio contendo apenas íons de sulfato, potássio e alumínio. Também neste estudo os autores avaliaram a solubilidade deste alúmen em meio extremamente ácido (figura 4b) onde foi possível observar a intensa dependência e a variação acentuada da solubilidade deste alúmen em relação a mudança de temperatura.

Figura 4 - a) Gráfico de Energia Padrão de Gibbs (ΔG°) pela temperatura. b) Gráfico de variação de solubilidade do Alúmen de potássio pela temperatura ^[25]

Em seu trabalho, Zhung *et al* ^[25], com base nos resultados mostrados no gráfico da figura 4b, afirmam que sua solubilidade (do alúmen) é vinte vezes maior a 90°C do que a 20°C e afirmam explicar o efeito observado em seus experimentos onde o Alúmen precipita em grandes quantidades com o resfriamento de uma solução contendo seus íons.

Com bases nas conclusões de Zhung *et al* ^[25,31] foram desenvolvidas metodologias com evaporações controladas e resfriamento para favorecer a precipitação do alúmen de potássio.

3.4. Apreciação termodinâmica da decomposição do alúmen

As Figuras de 5 a 9, a seguir, ilustram, a partir da composição das espécies presentes no equilíbrio, o comportamento térmico dos seguintes sulfatos: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 e K_2SO_4 .

Figura 5 - Comportamento térmico do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Verifica-se que o sulfato de ferro III tende a permanecer estável até cerca de 700°C. É possível notar que o aumento de temperatura favorece a formação dos óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e Fe_{1-y}O) assim como $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$. Observa-se também que a hematita se estabelece como o composto sólido predominante entre 750 e 1500°C, onde a composição de equilíbrio passa a ser equivalente a da magnetita.

Figura 6 - Comportamento térmico do FeSO_4

Observa-se que o sulfato de ferro II possui uma tendência a se decompor em uma temperatura ainda mais baixa que àquela associada ao $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Assim sendo, verifica-se que o FeSO_4 inicia a sua dissociação nos óxidos de ferro em, aproximadamente, 400°C. Também é possível observar a formação em temperaturas mais elevadas das seguintes espécies: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_{1-y}O , $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$. Nota-se ainda que a hematita se apresenta como o óxido predominante até cerca de 1400°C, temperatura esta caracterizada por uma composição de equilíbrio equivalente a da magnetita.

Figura 7 - Decomposição térmica do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Verifica-se que a composição no equilíbrio de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tende a se conservar até cerca de 650°C. O aumento da temperatura favorece a decomposição térmica do sulfato de alumínio em Al_2O_3 , $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, sendo o óxido a espécie sólida predominante.

Figura 8 - Comportamento térmico do MgSO_4

Observa-se que o sulfato de magnésio tende a permanecer estável até cerca de 800°C. Para temperaturas mais elevadas verifica-se que o sistema favorece a decomposição do MgSO_4 em MgO , MgO_2 , $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, sendo o primeiro óxido o composto sólido predominante.

Figura 9 - Comportamento térmico do K_2SO_4

É possível notar que os resultados dos cálculos termodinâmicos do sistema reacional do sulfato de potássio apresentam um comportamento térmico diferente daquele observado nos dois casos anteriores. Verifica-se que o K_2SO_4 tende a permanecer estável em toda a faixa de temperatura estudada (as temperaturas de mudança de fase, fusão e ebulição, encontradas na literatura são, 1067 e 1689°C, respectivamente). Fica claro que o sulfato de potássio apresenta uma marcante estabilidade térmica.

Tais informações, por sua vez, podem se constituir em uma importante ferramenta no que diz respeito à identificação de condições que viabilizem a separação do potássio na forma de sulfato dos demais elementos. Os dados termodinâmicos apresentados sugerem que essa iniciativa pode ser levada a efeito através da transformação seletiva dos demais sulfatos em óxidos em temperaturas superiores a 800°C.

3.5. Caracterização dos Materiais

Todos os materiais foram caracterizados por técnicas diferentes para determinar se as suas características (composição, cristalinidade, etc.) condizem com os materiais encontrados na literatura ou com padrões utilizados. As técnicas de caracterização empregadas, suas aplicações e as condições utilizadas nas análises são descritos a seguir:

- a) Difração de raios-x (DR-X): A técnica de difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. A radiação de raios X monocromática que interage com o material sofrem espalhamento elástico, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente), mudando sua trajetória, mantendo, porém, a mesma energia e fase do fóton incidente^[16.a]. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja $n \lambda = 2 d \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Para as amostras foram utilizados o Equipamento Difrátômetro Bruker, modelo D8 Discover, equipado com tubo de Cu (40mA/40kV), e

monocromador de Ni, lotado na PUC-Rio e as condições padrão para análise foram utilizadas: faixa de 10-90 (2θ), tempo de quatro segundos e passo 0,01. O difratômetro possui detector Lynx-eye de alta performance, e conta com módulo motorizado capaz de efetuar deslocamentos da amostra em x, y e z. O equipamento conta ainda com um dispositivo capaz de reduzir o sinal proveniente do espalhamento de raios X pelo ar, permitindo elevar a qualidade do sinal (redução de background), especialmente para ângulos de Bragg inferiores a 20° .

- b) Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR: O Espectrômetria de Infravermelho é uma técnica que mede a capacidade de uma substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação no comprimento de onda na faixa do espectro correspondente ao infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}). A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. Esse processo é quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energias) são absorvidas e essa absorção corresponde a variações de energia na ordem de 8 a 40 kJ/mol. Apesar do processo de absorção no infravermelho ser quantizado, o espectro costuma aparecer como uma série de bandas, em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis rotacionais. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, bandas de vibração-rotação. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto. Cada frequência de absorção presente num espectro no infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra. As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda (μm) ou número de ondas (cm^{-1}), e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a

energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$. As intensidades das bandas podem ainda ser apresentadas em termos semiquantitativos: F = forte, m = média, f = fraca.

De uma forma geral, as ligações moleculares podem vibrar em seis modos: deformação axial simétrica (estiramento simétrico), deformação axial assimétrica (estiramento assimétrico), deformação angular simétrica no plano (tesoura, “scissor” ou dobramento angular), deformação angular simétrica fora do plano (sacudida, “wagging”), deformação angular assimétrica no plano (balanço, “rocking”) e deformação angular assimétrica fora do plano (torção, “twist”). A apresentação de exemplos desses modos de vibração para uma molécula linear e uma molécula não linear. Os espectrofotômetros de infravermelho podem ser de dispersão ou com transformada de Fourier. Nos espectrofotômetros de infravermelho de dispersão os espectros são obtidos com auxílio de um feixe de radiação infravermelha que passa através da amostra. A radiação transmitida é varrida por dispersão em uma rede ou grade de difração. O espectro é então obtido pela rotação da rede de difração e as áreas de absorção (bandas) detectadas e lançadas em gráficos de intensidade em função das frequências ^[16.b]. O equipamento empregado nas análises é um Spectrum da PerkinElmer, lotado no laboratório da Casa XXI na vila dos diretórios da PUC-Rio e as amostras foram conformada em uma pastilha de Brometo de potássio (KBr), também usada como branco, com 0,2 g e uma proporção de 0.1% em massa de amostra seca.

c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS): Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho

do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector (EDS). A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50 eV) e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma

imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Os raios-X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia do raio-X detectado e da natureza do material. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra.^[16.c] As análises de MEV/EDS foram realizadas em conjunto no equipamento HITACHI TM3000 SEM, voltagem: 5 or 15 kV, Fonte de tungstênio, Magnitude de X15 a X30,000, 30nm resolução, localizado no laboratório da Casa XXI na vila dos diretórios da PUC-Rio.

- d) Fluorescência de Raios X: A análise por fluorescência de raios X é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos ($Z > 13$). O princípio do método é muito simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um foton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A detecção e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maior parte

dos casos não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, permitindo ainda a detecção simultânea dos diferentes elementos constituintes da amostra, semelhante à teoria da Análise por EDS, contudo a técnica empregada permite uma quantificação mais precisa ^[16.d]. As análises foram gentilmente concedidas e realizadas no equipamento de Fluorescência localizado no CBPF.

4. Resultados

4.1. Estudo do Efeito da Calcinação da Glauconita

O concentrado de glauconita, como recebido, consiste de um material pulverizado fino de coloração esverdeada para o natural e de coloração acinzentada para o calcinado pela empresa que disponibilizou o material. Para o estudo foram utilizadas apenas as amostras de glauconita natural, uma vez que a calcinação e seus efeitos (como sinterização e decomposição) seriam estudados e caracterizados.

4.1.1. Análise Granulométrica

Todo o conteúdo de glauconita natural recebido foi quarteado em quarteador tipo Jones, para garantir uma amostragem adequada. No fim do quarteamento a massa considerada de amostra foi de 50.69 gramas de glauconita pulverizada. Em seguida o material foi separado em faixas granulométricas determinadas para determinar sua distribuição. O material não passou por nenhuma etapa de cominuição antes da separação granulométrica. As faixas utilizadas e as massas em cada faixa estão descritas na Tabela 1 e sua distribuição esta representada no gráfico da figura 10. É possível notar que a amostra apresenta um espectro de distribuição granulométrica típico, com parcela significativa de material (91,28%) concentrada na faixa intermediária (-80,+250 mesh). Apenas 3,69% encontra-se acima de 20 mesh e 1,91% abaixo de 325 mesh.

Tabela 1 Análise granulométrica da glauconita como recebida

Análise Granulométrica	Abertura da malha (mesh)					
	+ 20 mesh	- 20 mesh + 80 mesh	- 80 mesh + 150 mesh	- 150 mesh + 250 mesh	- 250 mesh + 325 mesh	- 325 mesh
Retido (g)	1.87	10.61	19.94	15.72	1.58	0.97
Acumulado (g)	1.87	12.48	32.42	48.14	49.72	50.69
% Retido	3.69	20.93	39.34	31.01	3.12	1.91
% Acumulado	3.69	24.62	63.96	94.97	98.09	100.00

Figura 10 - Análise granulométrica da glauconita como recebida

4.1.2. Metodologia experimental e resultados da calcinação

Os ensaios de calcinação foram conduzidos em um forno mufla (Figura 11) previamente aquecido até 1000°C, sem a implementação de uma atmosfera controlada, onde 15g de glauconita pulverizada é acomodada em um cadinho de material cerâmico. Como informação adicional, é válido mencionar que todos os testes realizados utilizaram amostras de glauconita quarteadas e em base seca, após secagem em estufa aquecida a 150°C por 24 horas.

Figura 11 - Forno mufla utilizado no ensaio de calcinação.

Em um ensaio de calcinação preliminar, foi obtida uma perda de massa de cerca de 3%, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de um ensaio de calcinação preliminar

Tempo	% Perda de massa
30 minutos	3,02
60 minutos	2,80

90 minutos	2,68
------------	------

Um aspecto relevante desse ensaio está associado com a sinterização da amostra, gerando um produto reacional compacto com a geometria interna do cadinho (Figura 12a). Tal ocorrência, por sua vez, pode ter efeitos prejudiciais à calcinação impedindo o acesso de $O_2(g)$ às camadas mais internas da amostra (figura 12b). Com edições na imagem e ajustes de brilho e contraste torna-se mais visível a diferença de cor nas duas fases. A figura 12b ilustra, com a seta, a mudança no espectro de cor em diferentes áreas da amostra, uma área mais escura contrastando com uma área mais clara. A diferença na coloração é apenas um indicativo de que há diferença no comportamento da amostra em diferentes áreas do cadinho (figura 12a e b).

Figura 12 – a) Produto da calcinação sinterizado. b) Imagem com manipulação do contraste e indicador de variação de tonalidades.

Com base nos resultados observados e com o objetivo de minimizar estes possíveis efeitos adversos foram realizados novos ensaios de calcinação, utilizando uma amostragem menor (cinco gramas) e incorporando uma ação de homogeneização a partir de uma agitação intermitente, a cada cinco minutos. O método consiste em, no intervalo de uma hora de calcinação, a cada cinco minutos o material é retirado do forno mufla, a 1000°C e homogeneizado com espátula de metal. Esta ação pode ser comparada a utilização um forno rotativo, onde a amostra está em constante movimentação.

Os resultados desse ensaio podem ser observados na Tabela 3 onde é possível notar um pequeno aumento na perda de massa obtida, chegando até um valor em torno de 5,5%. Tal informação sugere que a introdução da agitação intermitente permite que a amostra seja calcinada, na sua totalidade, de forma homogênea.

Tabela 3 - Resultados de um ensaio de calcinação com agitação intermitente

Tempo	% Perda de Massa
30 minutos	4,61
60 minutos	5,41
90 minutos	5,51

Em linhas gerais, apesar da pequena variação mássica, é possível notar que amostra passa por alguma transformação durante a calcinação, até porque a sua coloração final é diferente da inicial, como pode ser observado na Figura 13. No entanto, essa possível transformação deve ser avaliada por métodos de caracterização de materiais a fim de se identificar eventuais mudanças de estrutura cristalina e de composição química.

Figura 13 - Comparação macroscópica: (a) glauconita como recebida (b) glauconita calcinada (1000°C por 1 hora)

4.1.3. Difração de Raios-X

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam os difratogramas obtidos, respectivamente, para amostras de glauconita, como recebida, e para as duas oriundas da calcinação, com e sem agitação intermitente. As Figuras 17 e 18 ilustram de forma comparativa os espectros obtidos.

Através da utilização do programa TOPAS v5.0 foram feitas comparações dos padrões de picos dos espectros em relação ao banco de dados ICSD e comprovou-se que a glauconita como recebida é constituída de grupos de minerais como quartzo, Muscovita (família das micas como a glauconita), Sanidina e um hidróxido silicatado de Potássio, alumínio e magnésio (composição próxima a da glauconita) como vista na figura no Anexo II (devido ao tamanho e resolução da imagem ela esta exposta em anexo).

Figura 14 - Difratograma da amostra de glauconita como recebida

Figura 15 - Difratoograma da amostra de glauconita calcinada sem etapa de homogeneização

Com Agitação Intermitente

Figura 16 - Difratoograma da amostra de glauconita calcinada com etapa de homogeneização

Figura 17 - Avaliação comparativa dos três espectros das figuras 14, 15 e 16

Figura 18 - Avaliação comparativa dos espectros das amostras calcinadas

É possível notar que os espectros obtidos são, de certa forma, similares particularmente no que diz respeito aos picos de maior intensidade que são referentes à fase do quartzo [21,22]. Todavia, existem algumas evidências de possíveis mudanças no que diz respeito às fases presentes, indicadas pela redução na intensidade e desaparecimento de alguns picos, como, por exemplo, os picos localizados em ângulos de Bragg iguais a 30 e 65°.

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A Figura 19 ilustra o aspecto morfológico da amostra de glauconita quando observada em um microscópio eletrônico de varredura. A Tabela 4, por sua vez, apresenta os valores de composição química elementar média dos elementos de interesse, quando feita uma análise por EDS realizadas em cinco regiões de cada imagem, em imagens de cinco posições em cada amostra, os resultados apresentados nas tabelas correspondem a media das regiões de cada imagem e posição na amostra, permitindo uma compreensão global e aproximada da composição.

Figura 19 - Aspecto morfológico da amostra de glauconita em um aumento de 600 vezes

Tabela 4 - Valores médios dos elementos de interesse na glauconita considerando todas as análises via EDS

Elemento de interesse	O	Mg	Al	Si	K	Fe
Composição média em peso (%)	50.13	1.63	6.77	20.68	8.41	10.88

Observa-se que a amostra não apresenta uma morfologia específica, sendo constituída majoritariamente por aglomerados de partículas com tamanho variado. No que diz respeito à composição química elementar, foi possível notar que o material é composto majoritariamente por O, Mg, Al, Si, K e Fe com presenças minoritárias, menores que 1%, de P, Ca e Ti. Todavia, constatou-se, em algumas regiões, pontos de brilho mais intenso indicando, através dessa variação de contraste, a presença de elementos distintos daqueles que constituem a fração predominantes do material.

A Figura 20, por sua vez, apresenta o aspecto morfológico da amostra calcinada sem mistura mecânica, enquanto a Figura 21 corresponde à mesma avaliação levada a efeito para a amostra com homogeneização intermitente.

Figura 20 - Aspecto morfológico da amostra calcinada em um aumento de 600 vezes

Figura 21 - Aspecto morfológico da amostra calcinada com homogeneização em um aumento de 600 vezes

Verifica-se que ambas as amostras calcinadas apresentam o mesmo aspecto morfológico onde as partículas não apresentam uma geometria característica. Com base nos dados de EDS, não foi possível identificar uma variação composicional significativa entre as amostras calcinadas e a original (como recebida), conforme pode ser constatado na Tabela 5. Tal fato, não significa a ausência de uma transformação, como sugerido pelos dados de difração de raios-x (Figuras 19 e 20) e dados de espectrometria de infravermelho.

Tabela 5 - Valores médios dos elementos na amostra calcinada com homogeneização, considerando todas as análises via EDS

Elemento de interesse	O	Mg	Al	Si	K	Fe
Composição média em peso (%)	46.73	1.51	6.86	20.26	8.52	14.65

4.1.5. Espectrometria de Infravermelho

A Figura 22 apresenta o espectro de infravermelho obtido em uma análise utilizando amostra da glauconita recebida após secagem em estufa a 150°C. Enquanto as Figuras 23 e 24 correspondem aos espectros das amostras calcinadas, respectivamente sem e com mistura mecânica para homogeneização.

Figura 22 - Espectro de infravermelho da amostra de glauconita

Figura 23 - Espectro de infravermelho da amostra calcinada sinterizada

Figura 24 - Espectro de infravermelho da amostra calcinada como homogeneização

Figura 25 - Comparação entre as amostras de glauconita como recebida e calcinada com e sem agitação na faixa pertencente ao estiramento de O-H.

O espectro característico da amostra como recebida, é possível notar a presença de bandas associadas a vibrações de estiramento características de grupos hidroxila (OH) na faixa de $3700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, as bandas de estiramento do Si-O na faixa de $1010 \text{ a } 900 \text{ cm}^{-1}$ assim como as bandas de deformação na rede do silício quando substituído por metais trivalente (Si-O-M^{+3}), no caso da glauconita o Fe^{3+} , na faixa de $520 \text{ a } 440 \text{ cm}^{-1}$ [14,17,23,24] e o aparecimento de uma banda em 1100 cm^{-1} , referente ao SiO_4 indicando a presença de sílica amorfa no material. As mencionadas bandas de estiramento de O-H não são observáveis nos espectros das amostras calcinadas a 1000°C (comparação na figura 25.), sugerindo que o tratamento térmico resultou na quebra das ligações O – H originalmente presentes, com a concomitante saída de hidrogênio das amostras. Esta última afirmativa se encontra em concordância com a redução de massa observada para as amostras calcinadas em diferentes tempos (Tabela II).

4.1.6. Avaliação das modificações do material

As mudanças na glauconita, devido à calcinação, observadas nas diferentes técnicas de caracterização, indicam mudanças na composição e estrutura da glauconita. Os resultados da análise de DRX confirmam uma mudança na estrutura da glauconita, devido a calcinação, observada nos diferentes padrões de pico. A análise química da calcinação, realizada com o EDS não mostrou modificação considerável da composição. Os resultados de FTIR demonstram a modificação da composição da glauconita calcinada pela ausência de bandas referentes às vibrações da hidroxila (presentes na glauconita como recebida), indicando que o material passou a ser composto inteiramente de óxidos. Esta diferença na composição e estrutura da glauconita, obtida pela calcinação, possui relação com a melhoria na recuperação de potássio, relatada pela empresa que disponibiliza a glauconita, pois o tratamento térmico modifica a sílica presente possivelmente liberando o potássio interplanar⁽¹⁴⁾ contudo em temperaturas mais altas a vitrificação do silício pode acabar aprisionando este potássio.

4.2. Processamento dos licores e precipitação Seletiva do Alúmen

No processamento da glauconita descrito no item 3.1 foram obtidos licores oriundos das lavagens (lixiviação) e filtração do produto digerido com H_2SO_4 . Foram analisados, inicialmente, os licores oriundos da primeira (lix 08), uma solução viscosa e de coloração verde intensa, e da quarta lavagem (lix 08-3), uma solução mais diluída com uma coloração verde bem menos intensa. Diferenças de composição estão descritas na Tabela 6:

Tabela 6 - Análise química dos licores por Fluorescência de Raios X

Referência	Fe (g/L)	Al (g/L)	K (g/L)	Mg (g/L)
LIX08 NÃO FILTRADO	21,41	14,69	1,58	7,57
LIX08-3 NÃO FILTRADO	3,36	10,59	12,36	0,72

É válido observar que o Ferro, na forma de sulfato, é praticamente todo solubilizado na primeira lavagem (lix 08) o que indica uma solubilidade mais alta para os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} além de grande parte do alumínio. Na última lavagem (lix 08-3) temos a predominância de Potássio e Alumínio na forma de sulfato o que indica uma via de extração pela precipitação dos dois elementos em conjunto e a diferença de solubilidade entre os elementos na solução (indicada pela preferência na solubilização observada no processo de lavagem) indicam uma possível precipitação seletiva.

4.2.1. Evaporação e precipitação nas soluções

Os ensaios de evaporação foram conduzidos para duas amostras de 40 ml das soluções fornecidas pela empresa colaboradora, sendo uma dessas o produto da primeira lavagem do material oriundo da digestão pelo H_2SO_4 (lix08) e a outra resultante da quarta lavagem deste (lix08-3). Ambas as amostras encontram-se ilustradas na Figura 26. A Tabela 7, por sua vez, apresenta os valores iniciais dessas duas soluções.

Figura 26 - Amostras das soluções submetidas aos ensaios de evaporação:

a) amostra da primeira lavagem b) amostra da quarta lavagem

Tabela 7 - Massas iniciais das duas soluções

Massa inicial de solução da primeira lavagem (g)	49.4745
---	----------------

Massa inicial de solução da quarta lavagem (g)	38.1379
--	---------

O aquecimento das amostras foi realizado em uma placa aquecedora previamente programada para uma temperatura de 150°C, apresentada na Figura 27.

Figura 27 - Placa aquecedora onde foi conduzido o ensaio de evaporação

O acompanhamento dos ensaios, perda de massa percentual associada com a evaporação da solução, foi conduzido ao longo do tempo, até a evaporação completa de todo o licor contido no Becker.

A Figura 28 apresenta os resultados em termos de perda de massa ao longo do tempo das duas amostras estudadas.

Figura 28 - Perda de massa das duas amostras ao longo do tempo.

Os resultados apresentados sugerem uma maior sensibilidade da amostra oriunda da quarta lavagem ao ensaio de evaporação, visto que a sua perda de massa ao longo do tempo foi significativamente maior que aquele observado para a amostra da primeira lavagem. Por exemplo, para um tempo de 170 minutos verificou-se uma variação mássica negativa de 42,64% na amostra a) (lix 08) ao passo que a amostra b) (lix 08-3) perdeu aproximadamente 84,66%. Tais resultados numéricos confirmam a observação visual feita ao longo do experimento onde se percebeu uma redução mais acelerada da solução oriunda da quarta lavagem e, de certa maneira, estão de acordo com as características originais das soluções, visto que aquela oriunda da primeira lavagem apresenta um conteúdo ácido mais elevado. Uma ilustração da realização do experimento está fornecida na Figura 29.

Figura 29 - Evolução das amostras ao longo do ensaio de evaporação

No que diz respeito à evaporação completa, foi possível atingir tal condição para a amostra da quarta lavagem em 220 minutos, proporcionando uma respectiva perda de massa da ordem de 92,48%. Todavia, a amostra da primeira lavagem permaneceu com conteúdo líquido até cerca de 400 minutos, com uma perda associada de 56,79%. Ao término do ensaio, verificou-se que a amostra, rapidamente, solidificou-se, sugerindo que, pelo menos parte do produto da evaporação completa, estava sob uma temperatura superior à sua respectiva temperatura de fusão. Tal observação, por sua vez, é consistente com a presença do sulfato de ferro II, cuja temperatura de mudança de fase líquido-sólido é de aproximadamente 70°C e, também, com a composição química do licor da primeira lavagem que apresenta maior concentração de ferro, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Diferença no teor de ferro dos licores

Referência	Fe (g/L)
LIX08 NÃO FILTRADO	21,41
LIX08-3 NÃO FILTRADO	3,36

Foram realizadas evaporações à temperatura de 60°C (abaixo do Ponto de fusão do sulfato de ferro), sob agitação branda até se alcançar 50% de perda de massa para o lixiviado 08-3 (~50% de perda de água) e de 28% para o lixiviado 08 (~50% de perda de água) em 250ml de cada lixiviado.

O valor de 50% de perda de massa de água (garantindo em 28% de perda de massa total da solução) foi fixado devido ao comportamento do lixiviado 08 na ausência de água (completa cristalização) e a integridade de solução para que ocorra uma precipitação seletiva.

Foram observados nos testes de evaporação iniciais do Lixiviado 08-3, com evaporações em diferentes porcentagens (25%, 50%, 75% de perda de massa total de solução), que em evaporações com 25% de perda de massa total de solução não houve precipitação mesmo após o resfriamento. Para a evaporação de 50% de massa total de solução houve o aparecimento de precipitado durante o aquecimento em quantidade mínima de precipitado amarelo, ainda sob aquecimento, e um precipitado branco após o resfriamento. Ambos foram separados e caracterizados. Já em 75% de perda de massa total da solução há a precipitação de ambos, tanto a 60°C quanto após o resfriamento. Esta precipitação conjunta indica, após a caracterização do precipitado branco, que acima de 50% de perda de massa não há separação entre o precipitado amarelo e o material branco, o que não caracteriza seletividade nestas condições.

Estes estudos preliminares indicaram uma condição e partida, favorável à seletividade da precipitação. O precipitado branco, obtido em maiores quantidades, apresentava as características qualitativas de um material puro, caracterizado em seguida como Alúmen. Desta forma, os resultados nas condições de evaporação a 50% de perda de água foram, para uma massa em gramas deste Alúmen (precipitado branco) por Litro de solução, em 3 precipitações, estão distribuídos na Tabela 9.

Tabela 9 - Massa de Alúmen precipitado nas soluções Lix.8 e Lix.8-3

Lixiviado 8		Lixiviado 8-3	
Identificação	g/250mL	Identificação	g/250mL
Ev. 1 (01.250/01)	12.87	Ev. 2 (02.250/02)	9.38
Ev. 3 (01.250/03)	7.81	Ev. 4 (02.250/04)	9.84
Ev. 5 (01.250/05)	11.40	Ev. 6 (02.250/06)	10.10
Media Lix. 8	10.69	Media Lix. 8-3	9.77

É possível notar que os valores para o Lix. 8 apresentam variações acentuadas, com valores destoantes. Por ser uma solução mais concentrada, principalmente de íons ferro e sulfato, é possível que tal variação seja mais fortemente influenciada pelas variáveis associadas com a cristalização de sais de ferro, entre outros, em função do tempo (ex. Temperatura). Quanto as precipitações do Lix. 8-3 observa-se uma maior reprodutividade dos resultados e as caracterizações (nos tópicos que seguem) destes precipitados mostram ser um Alúmen com menor teor de Ferro, e uma comparação das medias dos valores obtidos nas precipitações são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados associados com a Fluorescência de Raios-X

Alúmen Lix. 8			Alúmen Lix. 8-3		
Composto	Massa (%)	Elementar (%)	Composto	Massa (%)	Elementar (%)
Al ₂ O ₃	16.42	8.69 de Al	Al ₂ O ₃	21.67	11.47 de Al
K ₂ O	18.25	15.15 de K	K ₂ O	13.65	17.77 de K
CaO	1.16	0.83 de Ca	CaO	0.52	0.10 de Ca
Fe ₂ O ₃	0.93	0.65 de Fe	Fe ₂ O ₃	0.45	0.16 de Fe

Para as evaporações do lixiviado 08-3, com 50% de perda de massa e após 24 de resfriamento, a coleta de precipitados alcançou, com a prévia filtragem do precipitado amarelo, uma massa solida de alúmen de 60g/L_{solução} quanto que sem a separação do precipitado amarelo a precipitação gera uma

massa sólida de 12 g/L_{solução}, indicando que o precipitado amarelo gera uma condição de equilíbrio que dificulta a precipitação do alumínio (precipitado branco). Em seus estudos N. Kubota *et al* ^[26] mostra que há supressão na dissolução de sulfato de potássio em soluções com Fe(III) adsorvido (presentes nas camadas externas dos cristais) e que o crescimento dos cristais e sulfato de potássio é ainda mais suprimido pela presença deste ferro.

4.2.2. Caracterização dos precipitados por MEV/EDS

Os resultados de EDS para a composição química elementar são de algumas regiões específicas das amostras de produtos reacionais obtidos na linha de processamento (evaporações) dos licores. É interessante ressaltar que os resultados apresentados são qualitativos e que a representatividade de seus valores requer uma avaliação de outras regiões a fim de melhorar a estatística associada a esses resultados.

a) Precipitado “amarelo”

A Figura 30 e a Tabela 11 apresentam os resultados associados com a análise por meio de EDS de uma região do precipitado amarelo resultante da filtração das três precipitações, homogeneizados.

Figura 30 - Espectro de EDS gerado para uma amostra do precipitado amarelo

**Tabela 11 - Composição química elementar obtido via EDS
(Precipitado amarelo)**

Elemento	% em peso
Oxigênio	37.474

Alumínio	2.027
Enxofre	13.454
Potássio	8.281
Titânio	1.148
Ferro	36.845
Zircônio	0.772

Observa-se que os elementos mais significativos em termos de percentual em peso são, respectivamente, oxigênio, ferro e, em menor quantidade, enxofre e potássio. Tal composição química elementar sugere uma presença marcante de um tipo de sulfato de ferro. Outra avaliação foi para verificar a possibilidade deste precipitado amarelo ser constituído de uma jarosita de potássio ($\text{KFe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$), devido à presença marcante de ferro, enxofre e potássio^[27,28,29].

b) Precipitado branco – suposto alúmen de potássio

O material apresenta uma característica de sal hidratado sem coloração como visto na figura 31, sem aparente presença de resíduos da solução, que acarretaria uma coloração esverdeada, resultante das três precipitações, seco e homogeneizado .

Figura 31 – Imagem do precipitado branco, suposto alúmen de potássio

A Figura 32 ilustra e a Tabela 12 apresenta as medias dos valores de 5 regiões relacionados com a análise via EDS do precipitado branco (Alúmen) obtido nas três evaporações e homogeneizado, de onde se tem uma expectativa de composição química elementar semelhante a do alúmen.

Figura 32 - Espectro de EDS gerado para uma amostra do precipitado branco

**Tabela 12 - Composição química elementar obtido via EDS
(Precipitado branco – suposto alúmen de potássio)**

Elemento	% em peso
Oxigênio	79.072
Alumínio	4.721
Enxofre	10.725
Potássio	4.958
Cálcio	0.524

Verifica-se que o oxigênio corresponde 79,07% em massa desse material enquanto enxofre, potássio e alumínio juntos correspondem a 20,40%, sugerindo uma presença marcante do alúmen de potássio nesse produto.

4.2.3. Caracterização dos precipitados por FTIR

a) Precipitado “amarelo”

A análise de FTIR gerou o espectro da figura 33 onde podem ser vistas as bandas características de uma jarosita de potássio em 517, 579, 629, 1007, 1088, 1187, 1634 cm^{-1} [29] reforçando a possibilidade de precipitação de uma jarosita. Este resultado indica uma característica negativa para a evaporação a 75% de massa pois há uma precipitação elevada deste precipitado amarelo, que seria descartado, acarretando uma perda de potássio.

Figura 33 - Espectro de infravermelho para o precipitado amarelo

b) Precipitado “Branco” – Suposto Alúmen

No que tange às diferentes amostras de alúmen, as Figuras 34 e 35 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção no comprimento de onda de infravermelho associado com as amostras do material precipitado e um sintético considerado como padrão.

Figura 34 - Espectro de infravermelho do alúmen sintético

Figura 35 - Espectro de infravermelho do alúmen precipitado da Solução I(Lix08)

A Figura 36 ilustra, em conjunto, os espectros associados com o alúmen precipitado a partir das soluções I e IV assim como o sintético, seguindo a mesma abordagem comparativa.

Figura 36 - Espectros associados com as amostras de alúmen da solução IV (linha vermelha), alúmen da solução I (linha verde) e alúmen sintético (linha preta).

Assim como na última análise, observou-se um certo grau de semelhança entre as intensidades de transmitância das bandas identificadas nas três amostras de alúmen o que, por sua vez, indica em um nível qualitativo uma semelhança entre as suas composições químicas. Além disso, é possível notar a presença de bandas de sulfato nas regiões de 1100 a 550 cm^{-1} [30,32] o que pode indicar a presença de outras espécies dessa natureza além do alúmen de potássio.

Fazendo uma análise comparativa observa-se certa diferença entre as bandas entre 695 e 590 cm^{-1} assim como a de 1190 à 1080 cm^{-1} tanto no que diz respeito a sua intensidade quanto em relação a sua espessura. Tal característica pode ser interpretada como um indicador de uma possível presença de outros sulfatos nas amostras de alúmen oriundas das soluções I (lix 08).

Comparando-se os espectros do alúmen sintético e o produzido, nota-se uma total concordância no que diz respeito às bandas de vibração, particularmente na faixa referente ao sulfato entre 1400 e 500 cm^{-1} , onde se encontram as bandas associadas com diferentes vibrações dos grupamentos sulfato^[30,32]. Por outro lado, ainda comparando esses dois materiais, no que diz respeito à faixa entre 3600 e 1600 cm^{-1} , é possível observar bandas de vibração de água tanto no que tange à cristalização quanto à adsorção na superfície do material ^[30,32]. A amostra de alúmen precipitado possui características semelhantes em níveis de intensidade mais elevados, sugerindo pequenas variações estruturais possivelmente associadas com a cristalização do material. Com o objetivo de avaliar comparativamente os dois materiais, organizou-se os espectros obtidos de forma sobreposta. Assim sendo, a Figura 37 ilustra de forma comparativa as intensidades associadas com o espectro do material precipitado para o estudo e o sintético.

Figura 37 - Espectros associados com as amostras de alumínio sintético (linha preta) e material precipitado para estudo (linha vermelha)

Os espectros mostram que os materiais precipitados no estudo e a do material sintético padrão, indicando que os produtos gerados pelo presente fluxograma de processos é consistente, inclusive no que diz respeito à hidratação das amostras (presença de bandas de hidratação em torno de 1600cm^{-1} ^[30,32]. Outras análises complementares assim como avaliações comparativas com relação aos dados já disponíveis na literatura serão realizadas, a fim de possibilitar interpretações dos espectros mais precisas, possibilitando inclusive determinação do grau de hidratação dessas amostras.

4.2.4. Caracterização dos precipitados por DRX

Quanto à análise via difração de raios x algumas avaliações qualitativas podem ser realizadas através de comparações dos espectros obtidos em relação

com alguns casos apresentados na literatura. Em particular é interessante destacar o espectro do alúmen obtido. Verificou-se na literatura que a forma mais comum de hidratação desse composto era, de fato, aquela associada com doze moléculas de água.

A título de comparação, o difratograma apresentado na Figura 38, permite um ajuste qualitativo do espectro obtido (Figura 39), visto que os picos de maior intensidade 21 e 22° assim como a faixa entre 28 e 34° se ajustam com certa precisão. As variações de intensidade entre alguns picos podem ser um resultado de pequenas diferenças composicionais entre os dois espectros, uma vez que a origem dos materiais e seus respectivos processos de obtenção são distintos. Todavia, é possível afirmar em termos qualitativos que o $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ é uma fase presente no espectro associado com o precipitado branco gerado.

Figura 38 - Espectro de difração obtido para o alúmen dodecahidratado encontrado na literatura

Figura 39 - Espectro de difração obtido para o alúmen gerado na PUC-Rio

A Figura 40 apresenta o espectro de difração de raios-X associado com uma amostra de alúmen de potássio precipitado para o estudo, este resultado foi comparado com a base de dados ICSD, com utilizando o Programa TOPAS v5.0

Figura 40 - Espectro de difração de raios-X associado com o alúmen de potássio (i)

Através da implementação do programa e comparação com a base de dados comprovou-se que o material produzido se apresenta constituído majoritariamente por alúmen dodecahidratado ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 99,91% em massa) e em menor proporção ferroxihta ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$ – 0,09%).

Convém atentar ainda para a expressiva cristalinidade das fases presentes, propriedade esta associada à reduzida área sob os picos de difração observados. No que diz respeito ao alúmen, a Figura 41 ilustra a sua contribuição para o difratograma medido.

Figura 41 - Espectro de difração de raios-X associado com o alúmen de potássio (ii)

Neste é possível identificar, que a fase alúmen se encontra associada a contribuições significativas para os picos mais proeminentes do espectro reforçando o seu papel como a espécie mineral predominante nesta amostra. É válido comentar que ajustes anteriores indicaram que o alúmen anidro ($KAl(SO_4)_2$) não apresentou nenhuma contribuição para o espectro de difração calculado, sendo, portanto, excluído da lista das possíveis fases cristalinas presentes.

4.3. Estudo do Processamento e Decomposição do Alúmen

Verificou-se, por meio de cálculos termodinâmicos, que o sulfato de potássio, em comparação com outros sulfatos viáveis de serem formados a partir da glauconita, possui alta estabilidade no que diz respeito a uma decomposição térmica, ou seja, uma menor tendência a se decompor com o aumento da temperatura.

Uma vez obtido o precursor desejado para o sulfato de potássio (K_2SO_4), optou-se por submeter alúmen a um processo de decomposição térmica em atmosfera de $N_2(g)$ a fim de viabilizar a formação seletiva de K_2SO_4 e Al_2O_3 em condições determinadas.

4.3.1. Ensaios de decomposição em atmosfera inerte

Os ensaios de decomposição térmica foram realizados em temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 800°C em um forno tubular horizontal, onde uma amostra de cerca de 1 grama de alúmen é submetido a um fluxo de N_2 da ordem de 0,95 L/min (suficiente para passagem do gás resultante pelas duas torres de água). A linha experimental utilizada, permite também uma avaliação pragmática com relação a formação de produtos gasosos de interesse, uma vez

que foi adaptado um sistema de neutralização de gases em dois estágios. O primeiro kitasato, contendo H_2O , permite o abate do $\text{SO}_3(\text{g})$ enquanto o segundo, contendo H_2O_2 , fixa as emissões de $\text{SO}_2(\text{g})$. Em ambos os casos, o produto reacional obtido deve ser o H_2SO_4 que pode ter a sua formação avaliada através da diminuição dos valores de pH em cada um dos kitasatos. A título de ilustração, a Figura 42 apresenta uma representação esquemática dessa linha experimental.

Figura 42 - Representação esquemática da linha experimental

No que diz respeito à metodologia analítica, os resultados experimentais de cada ensaio foram avaliados em termos de variação mássica. Até o presente momento, foram obtidos os valores associados com os testes associados a um tempo de permanência da amostra no interior do forno de 60 minutos.

De forma complementar a estes ensaios, algumas amostras do produto reacional sólido da decomposição foram selecionadas para a realização de ensaios de solubilização em água deionizada e filtragem. Tais operações têm como objetivo avaliar de forma experimental a formação seletiva de um produto solúvel, possivelmente o K_2SO_4 , e outro insolúvel, provavelmente o Al_2O_3 .

4.3.2. Perda de Massa da Decomposição

Dentro desse contexto, a Tabela 13 apresenta os resultados associados com a decomposição térmica do alúmen gerado no laboratório da PUC-Rio nas temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 800°C, considerando um tempo de permanência da amostra no interior do forno de 60 minutos.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de decomposição térmica

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
600	47.54
650	49.00
700	60.70
750	66.72
800	69.26

É possível notar que os ensaios realizados a 600 e 650°C apresentam valores de perda de massa bastante semelhantes, 47,5 e 49,0% respectivamente. Observa-se, porém, que, com o aumento da temperatura, são obtidos valores de perda de massa cada vez maiores, sendo o máximo de 69,26 % para o ensaio conduzido a 800°C. Este valor, por sua vez, está bastante próximo daquele associado com a previsão teórica de 70,89%, de acordo com os balanços de massa das espécies sólidas das reações (1) e (2). Estes resultados, portanto, sugerem que no ensaio a 800°C, considerando um intervalo de tempo de 60 minutos para a reação, está sendo obtido um provável valor de 97,71% de conversão seletiva do alúmen dodecahidratado em sulfato de potássio e óxido de alumínio.

4.3.3. Análise de MEV/EDS do material decomposto

A Figura 43 e a Tabela 14 apresentam os resultados associados com a análise por meio de EDS de uma região do produto da decomposição em atmosfera de N₂.

Figura 43 - Espectro de EDS gerado e imagem da amostra submetida à decomposição em atmosfera de N₂

Tabela 14 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (fig. 40)

Elemento	% em peso
Oxigênio	49.249
Alumínio	14.752
Enxofre	10.599
Potássio	25.400

É possível notar uma redução significativa no percentual associado com oxigênio (49,25%) assim como um correspondente aumento nas frações relacionadas ao alumínio e ao potássio, respectivamente 14,75 e 25,40%. Tal composição química elementar é consistente com uma provável perda de

oxigênio através da evolução de produtos reacionais gasosos, tais como: $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{SO}_3\text{(g)}$, $\text{SO}_2\text{(g)}$ e $\text{O}_2\text{(g)}$, conforme observado na estequiometria das reações (1) e (2). Por fim, existe uma expectativa de que esses produtos reacionais sejam respectivamente K_2SO_4 e Al_2O_3 . A confirmação desta seletividade poderá ser determinada a partir da difração de raios-X

b) Material retido na membrana após lixiviação e subsequente filtração

A Figura 44 e a Tabela 15 apresentam os resultados relacionados com a análise por meio de EDS de uma região do produto da material retido na membrana após lixiviação e subsequente filtração.

Figura 44 - Espectro de EDS gerado e imagem para uma amostra do material retido na membrana após lixiviação e subsequente filtração

**Tabela 15 - Composição química elementar gerada no espectro EDS
(Fig. 41)**

Elemento	% em peso
Oxigênio	56.063
Alumínio	40.494
Enxofre	0.932
Potássio	0.548
Cálcio	0.348
Ferro	1.615

Pelos resultados apresentados pela análise via EDS, verifica-se que oxigênio e alumínio são os elementos mais representativos dessa amostra, respectivamente 56,06 e 40,49%. Desta forma, sabendo ainda que esses elementos possuem uma marcante afinidade, é possível afirmar de forma um pouco mais categórica uma provável formação de óxido de alumínio neste material. Verifica-se ainda um pequeno teor de potássio da ordem de 0,55%, indicando que uma fração mais representativa deste elemento deve estar presente na solução resultante. Ambas as observações são um importante indicador no que diz respeito à formação seletiva de K_2SO_4 e Al_2O_3 no processamento químico do alúmen de potássio.

4.3.4. Avaliação da cinética de decomposição

Em termos analíticos, as amostras foram avaliadas ao longo do tempo utilizando-se o parâmetro de variação mássica percentual. O valor obtido, por sua vez, foi comparado ao balanço de massa das espécies sólidas das reações (1) e (2), a fim de apreciar a conversão do alúmen de potássio em óxido de alumínio e sulfato de potássio. É interessante mencionar que ambas reações quando levadas a um valor de 100% de conversão do $2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ estão associadas, teoricamente, a uma perda de massa da ordem de 70,89%.

Por outro lado, no que diz respeito à apreciação dos produtos gasosos formados, esta foi realizada em termos de variação de pH em cada um dos recipientes. Ou seja, em termos qualitativos, quanto maior a diminuição deste valor, maior a possibilidade de formação de ácido sulfúrico no interior no kitasato, indicando um abate mais significativo de $\text{SO}_2(\text{g})$ ou $\text{SO}_3(\text{g})$. Como ponto de partida, é importante mencionar que o pH medido inicialmente para a água deionizada em cada conjunto de testes era da ordem de 6,5 ao passo que o associado ao peróxido de hidrogênio foi de aproximadamente 3,0.

a) Resultados das decomposições

Esta etapa do estudo tomou por base a decomposição térmica do alúmen sintético, visto que este material, a princípio, possibilitaria uma avaliação do comportamento termoquímico do composto de interesse, não incorporando o efeito da presença de possíveis contaminantes que possam ter sido precipitados nas etapas de precipitação do alúmen.

Assim sendo, a seguir, são apresentados os valores de perda de massa percentual associados com os ensaios conduzidos respectivamente a 600, 700 e 800°C. Assim a Figura 45 apresenta a variação mássica ao longo do tempo associada com decomposição térmica do alúmen em uma temperatura de 600°C.

Figura 45 - Variação mássica das amostras processadas à 600°C

Observa-se que todas as amostras processadas em diferentes intervalos de tempo apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 48%. É interessante comentar que uma possível liberação das doze moléculas de água contidas na estrutura do alúmen de potássio dodecahidratado resultaria em uma variação mássica de 45,57%. Tal fato pode ser um indicador de que, nesta temperatura, apenas a condição energética para a liberação destas moléculas seja atingida. Esta informação é consistente com a expectativa oriunda das apreciações termodinâmicas da seção 3.4, onde a decomposição térmica do sulfato de alumínio (e esperado também o alúmen) tende a ser mais favorável em temperaturas superiores a 700°C (vide Figura 46). Outra característica interessante está associada com o tempo com que se atinge a maior perda de massa nessa temperatura, uma vez que já no ensaio de 5 minutos se obtém uma variação de 46,65%. Assim sendo, pode-se afirmar que esta possível perda de água se dá em um caráter praticamente instantâneo.

Figura 46 - Composição de equilíbrio resultante da decomposição do $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

De forma similar a abordagem apresentada anteriormente, a Figura 47 ilustra a variação mássica ao longo do tempo associada com decomposição térmica do alúmen em uma temperatura de 700°C.

Figura 47 - Variação mássica das amostras processadas à 700°C

É possível notar que o sistema reacional apresentou um comportamento similar àquele identificado à 600°C até o intervalo de 30 minutos. Verificou-se

que em intervalos maiores, ocorre uma maior perda de massa o que, por sua vez, sugere uma possível conversão do alúmen em óxido de alumínio e sulfato de potássio. A título de ilustração, obteve-se uma perda de massa máxima de 56,93% para o ensaio realizado para um tempo de 60 minutos. Tal valor sugere que o material inicial não foi processado até a sua plena conversão nos compostos de interesse. Todavia, observando o diagrama de composição de equilíbrio, nota-se que esta informação de fato é consistente com a expectativa termodinâmica, uma vez que o $KAl(SO_4)_2$ ainda se apresenta como uma espécie constituinte do equilíbrio final à 700°C . No entanto, é possível que nessas condições, com a constante remoção dos produtos gasosos resultantes, o equilíbrio seja deslocado permitindo a formação exclusiva de K_2SO_4 e Al_2O_3 . Porém, dentro dessa possibilidade, os resultados experimentais indicam que esta seletividade só deverá ser atingida em um intervalo de tempo maior, uma vez que o valor máximo de perda de massa ainda está significativamente abaixo daquele associado com o balanço de massa teórico de 70,89%.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, a Figura 48 ilustra a variação mássica ao longo do tempo associada com decomposição térmica do alúmen em uma temperatura de 800°C .

Figura 48 - Variação mássica das amostras processadas à 800°C

Verificou-se que, nesta condição, o sistema reacional apresentou um comportamento mais próximo daquele associado à seletividade desejada. É

possível identificar um gradual desenvolvimento do processamento químico, uma vez que nos intervalos de tempo iniciais, 1 e 2 minutos, o sistema apresenta uma variação mássica negativa equivalente àquela associada à perda de água, respectivamente 46,08 e 46,65%, sugerindo novamente uma evolução inicial dessas moléculas. Num segundo momento, a partir de 5 minutos, as amostras apresentaram valores de perda de massa mais acentuados, indicando que possivelmente a decomposição do alúmen está sendo levada a efeito. A partir de 30 minutos, observa-se uma estabilização desta variação em valores da ordem de 70%, indicando uma provável obtenção de produtos reacionais de acordo com a seletividade desejada.

Por fim, a fim de apreciar o comportamento do alúmen gerado na precipitação do licor lix 0-3, foram realizados ensaios de decomposição térmica na condição identificada como favorável no estudo cinético associado com o alúmen sintético. Este, por sua vez, encontra-se apresentado na Figura 49.

**Figura 49 - Variação mássica das amostras processadas à 800°C
(Alúmen PUC-Rio)**

É possível notar que as duas amostras (Alúmen Precipitado e Padrão) se comportaram de forma similar quando submetidas ao processamento químico à 800°C, sendo o desvio-padrão relacionado com as perdas de massa oriundas dos intervalos de 60 minutos da ordem de 0,75. É válido ainda comentar que ambas as amostras apresentaram o mesmo perfil de variação mássica ao longo

do tempo o que, por sua vez, pode ser mais um indicador de similaridade entre as amostras de alúmen que estão sendo processadas, uma vez que a presença majoritária de outros constituintes poderia modificar este cenário .

Os produtos reacionais sólidos associados com os ensaios conduzidos por 60 minutos de cada conjunto de testes (melhor condição para conversão), ou seja, a partir de cada uma das três amostras de alúmen, foi lixiviado em água deionizada e filtrado. O material insolúvel resultante desta etapa foi coletado e caracterizado e seus resultados descritos no item 3.5, a fim de avaliar a composição química deste, particularmente no que diz respeito à formação do óxido de alumínio, conforme a expectativa do estudo, e possível presença de impurezas, especialmente o ferro.

4.3.5. Avaliação dos produtos gasosos

Com o interessante na avaliação dos gases que estão sendo formados, uma vez que, dependendo das condições operacionais, pode-se favorecer a geração de $\text{SO}_2(\text{g})$ ou $\text{SO}_3(\text{g})$ nesse processo. Assim sendo, desenvolveu-se uma metodologia, a princípio, capaz de avaliar uma maior formação de um destes gases a partir de uma variação de pH mais marcante em um dos kitsatos empregados no sistema de neutralização de gases da linha experimental. No entanto, é válido mencionar que a abordagem empregada oferece apenas uma avaliação preliminar e majoritariamente qualitativa quanto à formação destes gases e que não deve ser tomada como definitiva. Para se obter uma resposta quantitativa, procedimentos de coleta e análise química dos gases resultantes do processo devem ser empregados. Todavia, mesmo admitindo-se tal limitação, estes resultados podem se constituir no indicador inicial quanto à preferência do sistema em relação aos óxidos de enxofre produzidos na decomposição do alúmen de potássio em atmosfera inerte.

Assim sendo, a Tabela 15 apresenta os valores de pH da água e do peróxido de hidrogênio antes dos ensaios ao passo que as Tabelas 16, 17 e 18 contemplam as medidas realizadas após os ensaios conduzidos, respectivamente, à 600, 700 e 800°C.

Tabela 16 - Medidas de pH antes dos ensaios de decomposição

pH [H ₂ O(l)]	pH [H ₂ O ₂ (l)]
6.5	3.0

Tabela 17 - Medidas de pH após os ensaios conduzidos à 600°C

pH [H ₂ O(l)]	pH [H ₂ O ₂ (l)]
4.5	3.0

Tabela 18 - Medidas de pH após os ensaios conduzidos à 700°C

pH [H ₂ O(l)]	pH [H ₂ O ₂ (l)]
3.0	2.5 – 3.0

Tabela 19 - Medidas de pH após os ensaios conduzidos à 800°C

pH [H ₂ O(l)]	pH [H ₂ O ₂ (l)]
2.0	1.0 – 1.5

Observa-se que as variações de pH no kitasato contendo peróxido de hidrogênio são praticamente desprezíveis após os ensaios de 600 e 700°C ao passo que nestas condições a variação de pH no recipiente contendo água foi bem mais marcante. Esses valores sugerem uma maior formação de H₂SO₄ neste último kitasato o que, por sua vez, pode ser um indicador quanto a uma formação mais significativa de SO₃(g). Por outro lado, no que diz respeito aos ensaios processados à 800°C, observa-se que os dois recipientes apresentaram quedas nos valores de pH o que, por sua vez, sugere uma formação de ácido sulfúrico em ambos os casos. Tal informação pode ser encarada como uma evidência preliminar quanto à formação simultânea de ambos os óxidos de

enxofre no processo de decomposição do alúmen. Essa possibilidade está de acordo com a expectativa oriunda da apreciação da composição de equilíbrio em função da temperatura, apresentada na Figura 3, onde ambos os gases encontram-se representados até cerca de 900°C.

4.4. Processamento e Caracterização dos produtos da decomposição do Alúmen

Na etapa seguinte à decomposição térmica do alúmen ocorre a lixiviação com água deionizada seguida de filtração para separação do produto solúvel, como é esperado o K_2SO_4 solubilizado, do produto insolúvel, Al_2O_3 insolúvel.

4.4.1. Lixiviação do produto da decomposição

As amostras oriundas do processo de decomposição (tabela 20), foram cominuídas novamente e suspensas em 200 ml de água deionizada e aquecidas a 70°C, com intuito de dissolver totalmente a fase solúvel do material, sob agitação magnética constante (velocidade de nível 4 do equipamento Placa de aquecimento e Agitador magnético IKA® RH Basic2). A amostra adquire um aspecto de suspensão com a presença do material branco insolúvel (figura 50). Após uma hora de lixiviação o material é filtrado ainda quente (manter a solubilidade alta) e a massa do material insolúvel retido no filtro é computada após a secagem em estufa, sendo a média dos valores obtidos apresentada na tabela 20. Observa-se uma perda de massa na lixiviação em torno 84% para ambas as amostras estudadas sugerindo um comportamento semelhante no que diz respeito à recuperação do sulfato de potássio solubilizado.

Tabela 20 - Perda de massa na decomposição do Alúmen e na lixiviação do produto de decomposição

	Massa inicial (g)	Massa	Perda na lixiviação	Massa solubilizada (g)
Alúmen Sintético.	1.9044	1.5798	0.2944	1.2854
Alúmen Precipitado	1.8724	1.4729	0.308	1.1649

Figura 50 - Imagem da suspensão da lixiviação do produto de decomposição

A etapa de caracterização irá apresentar os resultados da caracterização dos materiais oriundo da decomposição térmica após a separação. Dentro desse contexto, a fim de facilitar as menções no texto, algumas amostras de Al_2O_3 receberam uma denominação específica. Assim sendo, entende-se por alumina A o Al_2O_3 oriundo da decomposição térmica do alúmen sintético padrão e alumina B o Al_2O_3 oriundo da decomposição térmica do alúmen precipitado a partir da solução lix 8-3.

4.4.2. Caracterização do Al_2O_3 insolúvel por MEV/EDS

As Figuras 51 e 52 apresentam, respectivamente, regiões da alumina A, quando observadas com um aumento de 300 e 1500 vezes.

Figura 51 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina A (aumento de 300x)

Figura 52 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina A (aumento de 1500x)

Observando as figuras, fica evidente que a amostra aparentemente se apresenta sob um caráter bastante homogêneo e sem a presença de regiões de contraste mais intenso. Além disso, verifica-se que a amostra não possui uma morfologia específica além daquela associada a pequenos aglomerados de partículas e a característica de um material monofásico.

Dentro de um enfoque voltado para análise dos elementos presentes na amostra, as tabelas 21 a 23 apresentam alguns resultados associados com a avaliação da composição química elementar da amostra por meio de EDS, de três regiões da imagem de maior aumento.

Tabela 21 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (A1)

Elemento	% (Peso)	% (Atômico)
O	57,12	69,35
Al	41,20	29,66
Si	0,33	0,23
S	1,11	0,67
Fe	0,24	0,08

Tabela 22 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (A2)

Elemento	% (Peso)	% (Atômico)
O	57,43	69,56
Al	41,46	29,77
S	1,11	0,67
Fe	0,00	0,00

Tabela 23 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (A3)

Elemento	% (Peso)	% (Atômico)
O	58,02	70,07
Al	40,57	29,06
Si	0,33	0,23
S	1,08	0,65
Fe	0,00	0,00

Os resultados apresentados indicam uma presença majoritária de oxigênio e alumínio nesta amostra. Por outro lado, enxofre e ferro se encontram como os elementos com as menores contribuições para os espectros de EDS medidos. Este último, por sua vez, chegou a nem ser observado em algumas regiões analisadas, como pode ser visto nas Tabelas 21 e 22.

Seguindo a mesma abordagem empregada nas outras amostras, as Figuras 53 e 54 exibem, respectivamente, regiões da alumina B, quando observadas com um aumento de 300 e 1500 vezes.

Figura 53 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina B (aumento de 300x)

Figura 54 - Ilustração do aspecto morfológico de uma região representativa da alumina B (aumento de 1500x)

De forma semelhante à apresentada para a alumina A, observou-se que a amostra de alumina B apresentou as mesmas características no que diz respeito à homogeneidade do material assim como no aspecto morfológico global.

Dentro do mesmo enfoque utilizado nos casos anteriores, as Tabelas 24, 25 e 26 apresentam alguns resultados associados com a avaliação da composição química elementar da amostra por meio de EDS.

Tabela 24 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (C1)

Elemento	% (Peso)	% (Atômico)
O	56,27	68,95
Al	40,87	29,70
S	1,34	0,82
Fe	1,52	0,53

Tabela 25 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (C2)

Elemento	% (Peso)	% (Atômico)
O	55,68	68,52
Al	41,11	30,00
S	1,33	0,82
Fe	1,88	0,66

Tabela 26 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS (C3)

Elemento	% (Peso)	% (Atômico)
-----------------	-----------------	------------------------

O	57,34	69,84
Al	39,95	28,86
S	1,37	0,83
Fe	1,35	0,47

Novamente verificou-se uma significativa presença de oxigênio e alumínio e uma menor ocorrência de ferro e enxofre. Todavia, é possível notar que o teor de Fe encontra-se na mesma ordem de grandeza do relatado anteriormente. A média das três regiões avaliadas sugere um teor elementar de Fe da ordem de 1,58% em peso.

Os dados sugerem a obtenção de Al_2O_3 nos dois casos estudados. Tais evidências serão confrontados com os resultados oriundos da caracterização desses materiais pelos métodos de Difração de Raios -X e Espectrometria de Infravermelho.

4.4.3. Fluorescência de Raios-X

A fim de apreciar a composição química das duas amostras de alumina, foram realizadas determinações dos percentuais elementares dos metais presentes, tomando como referência os seus respectivos óxidos. Via Fluorescência de Raios-X, cordialmente levada a efeito nos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

A Tabela 27 apresenta os resultados associados com a caracterização da amostra de alumina A

Tabela 27 - Resultados da Fluorescência de Raios-X para a alumina A

Substância	%
Na_2O	0,038
Al_2O_3	97,827

SiO₂	0,352
P₂O₅	0,010
SO₃	1,268
K₂O	0,053
CaO	0,008
TiO₂	0,006
Fe₂O₃	0,016
NiO	0,084
CuO	0,002
ZrO₂	0,005
F	0,317
Cl	0,013

É possível notar que o Al₂O₃ (97,712%) se apresenta como aquele mais representativo entre as espécies identificadas. Conforme esperado, o teor de Fe₂O₃ nessa amostra se apresenta de forma significativamente baixa, 0,016%, corroborando as informações apresentadas na análise via EDS.

A Tabela 28, por fim, apresenta os resultados associados com a caracterização da amostra de alumina B.

Tabela 28 - Resultados da Fluorescência de Raios-X para a alumina B

Substância	%
Al₂O₃	97,712
SiO₂	0,092

P₂O₅	0,022
SO₃	1,593
K₂O	0,051
CaO	0,028
TiO₂	0,007
Cr₂O₃	0,03
Fe₂O₃	0,443
NiO	0,003
Cl	0,018

De forma similar para a alumina B nota-se uma marcante presença de Al₂O₃ (97,712%). Verifica-se ainda que o teor de Fe₂O₃ (0,443%) nesta amostra, também está de acordo com as expectativas oriundas da análise via EDS em termos elementares, este valor estaria associado a um teor de ferro da ordem de 0,310%.

Embora esses valores estejam bem abaixo daqueles obtidos pelo MEV/EDS, eles confirmam que a metodologia empregada para o processamento químico da glauconita não elimina totalmente a presença de ferro no alúmen precipitado, e que este elemento se incorpora, durante a subsequente dissociação desse alúmen, no óxido de alumínio.

4.4.4. Difração de Raios-X

A Figura 55 apresenta o espectro de difração de raios-X característico de uma amostra da alumina A.

Figura 55 - Espectro de difração de raios-X associado com a amostra de alumina A

É possível notar que o espectro obtido possui uma relação sinal-ruído de qualidade não muito satisfatória o que, por sua vez, limita a realização de uma análise quantitativa da composição da amostra. A dificuldade de ajuste é ainda estimulada pelo fato das principais fases presentes apresentarem conteúdo nanoestruturado, com picos expressivamente "alargados". Ambos os aspectos reduzem a confiabilidade nos valores de fração em massa determinados, que, por esta razão, não serão apresentados. No entanto, durante a análise do referido difratograma mediante emprego de comparação de espectros na base de dados, foi possível a identificação de três fases Al_2O_3 (Corundum), $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Na Figura 56 é possível observar o espectro característico da alumina B. O mesmo se mostra muito similar ao espectro obtido para a amostra A. De fato, as mesmas fases puderam ser identificadas, sendo Al_2O_3 e $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ os componentes majoritários, cujas contribuições marcantes para o difratograma medido se encontram representadas nas Figuras 57 e 58.

Figura 56 - Espectro de difração de raios-X característico da amostra de alumina B (i)

Figura 57 - Espectro de difração de raios-X característico da amostra de alumina B (ii)

Figura 58 - Espectro de difração de raios-X característico da amostra de alumina B (iii)

4.4.5. Espectrometria de Infravermelho

A Figura 59 compara os espectros obtidos para a alumina da decomposição dos álúmens oriundos das soluções I e IV assim como o associado a uma alumina padrão disponível no laboratório.

Figura 59 - Espectros associados com as amostras de alumina padrão I (linha amarela), alumina oriunda da solução I (linha verde) e alumina oriunda da solução IV (linha roxa).

Verifica-se um certo grau de similaridade entre os espectros obtidos, particularmente no que diz respeito às aluminas geradas a partir do álúmen precipitado para estudo. Nestes é possível notar o aparecimento de nítidas bandas, possivelmente associadas a sulfatos. Na faixa compreendida entre 1200 e 480 cm^{-1} encontramos bandas características de diferentes vibrações de Al-O

e Al-OH encontradas comumente na alumina ^[33,34] e uma vez que a presença de ferro presente na alumina não causa modificação no seu espectro de infravermelho ^[5,34] podemos caracterizar as bandas excedentes como pertencente a outros sulfato mais resistentes a decomposição termica. Tendo em vista as informações decorrentes da apreciação termodinâmica, os únicos sulfatos, a princípio, estáveis acima de 800°C, são MgSO₄ e K₂SO₄. Assim sendo, a presença de sulfatos nesta amostra de alumina poderia estar associado com a presença de MgSO₄, que tenha sido precipitado junto ao alúmen e não dissociado, ou do K₂SO₄, que não tenha sido solubilizado.

4.5. Recuperação de Potássio

Para os cálculos de recuperação dos processos de decomposição e lixiviação do produto solúvel gerado foram utilizados os dados de massa das lixiviações nas tabelas 9 e 10 (pag. 63 e 64) e os resultados de análise de Fluorescência de Raios-X (tabelas 26 e 27).

Inicialmente foram calculadas as massas dos elementos (K, Fe e Al) analisados pela fluorescência de raios X, convertidos do valor de porcentagem na amostra. Em seguida foram calculados os valores estequiométricos das massas dos elementos contidos em 1g de alúmen (massa da amostra), então este valor foi considerado como a massa inicial de cada elemento presente na amostra. Em seguida foram calculadas as massas destes mesmos elementos presentes no Al₂O₃ resultante da decomposição do alúmen e a massa que não estivesse presente na alumina, por subtração, foi considerada como presente na solução (amostra_{total} = m_{alumina} + massa_{solução}). Por fim, o valor da recuperação, para esta etapa do processo, foi obtido pela relação entre as massas final e inicial do elemento, como na equação

$$\begin{aligned} & \text{Recuperação}_{K_{\text{solução}}} \\ &= [(\text{Massa de } K_{\text{alúmen}} - \text{Massa de } K_{\text{alumina}}) / \text{Massa de } K_{\text{alúmen}}] \\ & \quad * 100 \end{aligned}$$

Assim como descrita para o potássio a relação se aplica para os demais elementos.

Desta forma foram calculados os valores para as amostras precipitadas do Lix 08-3 (Tabela 28) e o Alúmen Sintético (Tabela 29) para a massa inicial de 1g de Alúmen:

Tabela 29 - Valores de recuperação elementar após decomposição do Alúmen

Recuperação (Lix. 8-3)		
Ele mento	% na Solução	% na Alumina
K	99.98	0.02
Al	63.37	36.63
Fe	84.26	15.74

Tabela 30 - Valores de recuperação elementar após decomposição do Alúmen

Recuperação (Sintético)		
Ele mento	% na Solução	% na Alumina
K	99.98	0.02
Al	69.40	30.60
Fe	92.13	7.87

Observa-se uma recuperação excelente de potássio, com valores acima de 99%, e uma retenção baixa do ferro (partindo de uma concentração já baixa do elemento) na alumina formada na decomposição nas três amostras analisadas.

Um fator importante a ser observado é a inesperada recuperação de alumínio na solução, uma vez que a termodinâmica da reação indicava que a decomposição do Alúmen era viável e preferencial para formação de um produto insolúvel de alumínio (alumina) no processo de decomposição do Alúmen.

É possível notar, em todas as amostras que o teor de alumínio transferido para a solução resultante da lixiviação é, de certa forma, elevado. Tal fato está associado à incorporação deste elemento a um produto solúvel em água o que, por sua vez, pode ser levado à efeito quando um dos produtos reacionais é o aluminato de potássio. Esta possível seletividade pode ser apreciada sucintamente através de uma pequena avaliação termodinâmica da reação de formação deste aluminato, como visto no gráfico da Figura 60.

Figura 60 - Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura para a reação formação do aluminato a partir do alúmen

Tabela 31 - Valores de constante de equilíbrio (K_{eq}) para a reação formação do aluminato a partir do alúmen

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	K_{eq}
300	5.99×10^{-12}
325	6.30×10^{-7}
350	2.46×10^{-2}
375	$4.01 \times 10^{+2}$
400	$3.02 \times 10^{+6}$
425	$1.15 \times 10^{+10}$

450	$2.35 \times 10^{+13}$
475	$2.79 \times 10^{+16}$
500	$2.02 \times 10^{+19}$

Uma apreciação termodinâmica, com o auxílio do Diagrama $\Delta G^\circ \times T$ (Figura 62), da reação do Alúmen hidratado formando aluminato de potássio (altamente solúvel) indica viabilidade da formação deste aluminato, nas condições empregadas nas decomposições, a partir da temperatura de 375°C (bem abaixo dos 800°C empregados) com uma constante de equilíbrio na ordem de 10^{+2} (Tabela 31).

Esta viabilidade indica que, no processo de decomposição do Alúmen, três possíveis reações estejam em andamento gerando produtos diferentes descritos no esquema da Figura 61. Neste contexto é válido avaliar uma condição que busque a seletividade, em um destes casos, para a obtenção e separação do Sulfato de Potássio.

Figura 61 – Possíveis produtos oriundos da decomposição térmica do alúmen

4.5.1. Espectrometria de Infravermelho

A solução contendo o sulfato de potássio dissolvido e separado do Al_2O_3 insolúvel é aquecida sob agitação até atingir a secura e o material precipitado seco é separado e caracterizado.

A análise via infravermelho foi realizada do pó branco de aspecto cristalino, oriundo da evaporação total da solução de sulfato de potássio, produziu os espectros apresentados na figura 62. Neste foi incluído o espectro do K_2SO_4 padrão.

Figura 62 – Espectro de FTIR do sulfato de potássio produzido e do padrão

Pode-se observar a total semelhança entre as bandas por todo espectro principalmente na faixa de vibrações de sulfato entre 1200 e 500 cm^{-1} , referentes as diferentes vibrações do grupo sulfato, e algumas bandas de hidratação entre

3200 e 3600 cm^{-1} [36,37], demonstrando que o material possui composição e características de hidratação idênticas ao material comercializado.

4.5.2. Microscopia Eletrônica- MEV/EDS

As imagens de MEV (figuras 63 e 64) apresentam, em uma magnitude menor, um material de aspecto agrupamentos lamelares (devido a precipitação rápida na parede do becker) e em uma maior, “placas” de maior densidade podem ser evidenciadas.

Figura 63 - Imagem de MEV do sulfato de potássio precipitado, oriundo da lixiviação 30X

Figura 64 - Imagem de MEV do sulfato de potássio precipitado, oriundo da lixiviação 250X

As análises de EDS de cinco campos da imagem de duas posições diferentes da amostra mostram uma composição média típica para um sulfato de potássio (tabelas 32 e 33), com a presença de pouca impurezas (materiais traço) confirmando a análise de FTIR que mostrou se tratar de um sulfato de potássio comparados os espectros de FTIR e as composições dadas pelo EDS.

Tabela 32 - Composição química elementar gerada pelo espectro de EDS para o sulfato de potássio (1)

Elementos	Peso%	Atômico %
Oxigênio	50.040	69.449
Sódio	0.231	0.223
Alumínio	0.259	0.213
Enxofre	16.225	11.236
Potássio	33.245	18.878

Tabela 33 - Composição química elemental gerada pelo espectro de EDS para o sulfato de potássio (2)

Elementos	Peso%	Atômico %
Oxigênio	49.643	69.109
Sódio	0.305	0.295
Alumínio	0.202	0.167
Enxofre	16.265	11.298
Potássio	33.585	19.130

5. Recomendações Para Trabalhos Futuros

É importante recomendar, para trabalhos futuros, os seguintes tópicos que venham a dar continuidade este trabalho:

- O estudo e avaliação das precipitações seguidas, após a primeira evaporação das soluções, realizando na mesma solução outras evaporações consecutivas com o intuito de aumentar os valores de recuperação de potássio
- O estudo das evaporações e precipitações das soluções oriundas das primeiras lavagens (LIX08) com intuito de determinar condições operacionais que viabilizem um produto com menor teor de Ferro.
- Apreciação da decomposição do material oriundo da solução 1 (lix 08)
- Apreciar rotas de processamento químico da glauconita alternativas que possam viabilizar a formação direta do sulfato de potássio (Ex. ustulação seletiva com SO_2)
- Estudo aprofundado dos espectros de DRX dos materiais produzidos (alumen, K_2SO_4 e Al_2O_3)
- Ensaios de calcinação em temperaturas mais elevadas e em atmosfera de Ar comprimido para o estudo da formação do aluminato.

6. Conclusões

I. Conclusões quanto ao processamento químico

O estudo mostrou que o tratamento térmico do concentrado como recebido modifica a sua composição e a morfologia da sílica, dentre outros componentes presentes, a 1000°C, tornando a fase não silicada menos refrataria ao ataque ácido favorecendo a liberação do potássio nas soluções geradas nas lavagens.

O estudo cinético da decomposição do alúmen sintético permitiu a observação preliminar do comportamento da amostra quanto à variação de temperatura. Observou-se uma aparentemente liberação de água à 600°C, visto que a perda de massa obtida (45,57%) foi relativamente próxima a expectativa teórica (46,65%) associada com a evolução de $H_2O(g)$. Por outro lado a reação à 800°C permitiu a obtenção de variações mássicas negativas da ordem de 70%, indicando um possível processamento da reação conforme a seletividade desejada a partir de 30 minutos, indicando um desenvolvimento da reação de forma mais rápida do que àquela apresentada no ensaio isolado em um intervalo de 60 minutos. Verificou-se ainda que as amostras de alúmen precipitados para o estudo, a partir do licor lix08-3, apresentaram o mesmo comportamento quando submetidas a uma decomposição na condição identificada como favorável à obtenção de K_2SO_4 e Al_2O_3 .

A avaliação preliminar da formação de produtos gasosos nesse processo constatou uma maior variação de pH no recipiente contendo $H_2O(l)$ nas corridas realizadas à 600 e 700°C com uma aparente manutenção de pH do $H_2O_2(l)$. Por outro lado, após os ensaios conduzidos à 800°C, verificou-se uma diminuição do valor de pH em ambos os kitsatos, sugerindo uma possível formação simultânea de ambos produtos gasosos SO_2 e SO_3 .

Em vista dos valores baixos na recuperação de potássio das precipitações (item 3.3) há necessidade de aperfeiçoar o método de precipitação seletiva do Alúmen na solução de Lix. 8-3 modificando alguns parâmetros de precipitação (ex.: porcentagem de perda de massa de solução). Para as decomposições a recuperação de potássio se mostrou satisfatória (item 3.5e), porém a presença de alumínio na solução chama atenção à presença de uma fase solúvel de

alumínio cuja apreciação termodinâmica indica a uma possível formação de aluminato de potássio em condições específicas.

II. Conclusões quanto à caracterização dos materiais

A avaliação do concentrado de glauconita mostra que a matéria-prima é composta de diferentes minérios contendo potássio e sílica em sua composição (como exemplo a muscovita) além da glauconita.

Os ensaios de caracterização sugerem que as amostras de alumina A e B possuem nítidas similaridades quanto aos conteúdos de Al e O. No entanto, no que tange aos teores contidos de Fe, as amostras apresentam algumas diferenças. Enquanto a alumina A, de origem sintética, possui uma quantidade insignificante deste elemento (0.0111% de ferro - FRX), a alumina B, oriunda da soluções resultantes da quarta lixiviação da glauconita, contem maiores teores (0.310% de ferro – FRX).

Amostras de aluminas foram obtidas através dos álumens gerados pelas soluções I (lix08) (com adição de K via o seu sulfato) e IV (lix08-3). Visualmente é nítida uma diferença de aparência que, no caso da solução I, é avermelhada, indicando uma maior presença de ferro. A análise por espectrometria de infravermelho destas aluminas, em comparação com uma alumina padrão disponível no laboratório, sugere um certo grau de similaridade entre os espectros obtidos, particularmente no que diz respeito às aluminas geradas experimentalmente. Sugere-se ainda a presença de bandas associadas a sulfatos, a qual indicaria a presença de $MgSO_4$ ou K_2SO_4 nessas duas amostras que, embora não possa se distinguir nos espectros de FTIR qual ou se ambos estão presentes, a presença de ambos elementos além da presença de enxofre nas análises de FRX indicam a presença destes elementos na forma de sulfato.

O sulfato de potássio produzido na decomposição, em comparação com o padrão comercializado, mostra uma composição e pureza satisfatorias. Os resultados de infravermelho mostram que ambos materiais possuem um espectro compatível, com ausência de bandas que indiquem impureza além de mostrar uma estrutura e hidratação semelhantes. A análise elementar realizada no EDS confirma a presença de enxofre, oxigênio e potássio indicando a composição de um sulfato de potássio atendendo assim a demanda do processo.

7. Referências Bibliográficas

- [1] FAQUIN, VALDEMAR. **Nutrição Mineral de Plantas**, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Fundação de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão – FAEPE. 2005
- [2] SAMPAIO, ELSA. **Mineralogia Do Solo**. Departamento de Geociências. Universidade de Évora. 2006
- [3] BÓRGES, LUCIA., & DA SILVA JUNIOR, JOSUÉ FRANCISCO. **Nutrição, Calagem e Adubação**. Sistema de Produção de Banana para a Zona da Mata de Pernambuco, 25-34.
- [4] FERNANDES, MAGNALDA M. **Efeito Da Omissão De Macronutrientes No Crescimento, Nos Sintomas De Deficiências Nutricionais E Na Composição Mineral Em Graviroleiras** (Annona Muricata).
- [5] CHARLES E. WEAVER., & LIN DAVIS POLLARD. The chemistry of clay minerals. Elsevier Science, 2011, 25-45
- [6] NASCIMENTO, MARISA., & BEZERRA, MARISA., LAPIDO L, FRANCISCO E. **Agrominerais – Potássio**, Capítulo 8, 176-205.
- [7] EPSTEIN, EMANUEL; BLOOM, ARNOLD. **Nutrição Mineral de Plantas: Princípios e Perspectivas**. Londrina: Ed. Planta 2004.
- [8] LINCOLON, TAIZ., & ZAEIGER, EDUARDO. **Fisiologia vegetal**, Artmed editora LTDA, 2010.
- [9] CARLOS HENRIQUE B PRADO, CARLOS A. **Casali –Fisiologia vegetal: Práticas em relações hídricas, fotossíntese e nutrição mineral** , Barueri,SP, Manole, 2006.
- [10] THOMPSON, W.R.,JR **Potassium**. In: **Efficient Fertilizer Use Manual**. IMC Global mc. Lake Villa, IL. 2002

- [11] NASCIMENTO, M., MONTE, M.B.M., LAPIDO LOUREIRO, F.E., **“Agrominerais - Potássio”**, In: da Luz, A.B., Lins, F.A.F. (eds), **Rochas e Minerais Industriais : Usos e Especificações**, 2 ed., capítulo 8, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008.
- [12] OLIVEIRA, L.A.M., 2011, DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral, 2013, disponível em: goo.gl/bqw2RN. Acessado no dia 10/09/2014.
https://sistemas.dnmp.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8999
- [13] SRASRA, E., & TRABELSI-AYEDI, M. **Textural properties of acid activated glauconite**. Applied Clay Science, 17(1-2), 71–84. doi:10.1016/S0169-1317(00)00008-9. 2000
- [14] SILVA, A. A. S.; MEDEIROS, M. E ; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. . (2012). **Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização , tratamento térmico e reação com CaO Verdete from cedro do abaeté as a source of potassium : characterization , thermal treatment and reaction with CaO**, 1061–1073.
- [15] RIEDER, M., STREET, W. T., ROBERT, J., VIKTOR A. FRANK-KAMENETSKII, & GOTTARDI, G. (1998). **Nomenclature of the micas**, 36, 1–8.
- [16.a] Apontamentos de aula, Professor Henrique Kahn, USP, disponível em <http://goo.gl/b2N6vV>
- [16.b] HAACK, M. S. (2010) **Análise de Materiais Por Espectroscopia no Infravermelho Dentro do Sistema de Gestão de Qualidade Conforme Abnt Nbr Iso/Iec 17025**, Trabalho de Conclusão de Curso
- [16.c] DEDAVID, B. A., GOMES C. I., MACHADO G.(2007) **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**, Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
- [16.d] VIEIRA, A. L. C. (2011) **Análise de sulfuretos por espectrometria de fluorescência de raios-X**, Dissertação de mestrado, Universidade de Lisboa

- [16.e] FOSTER, M.D. **Studies of celadonite and glauconite**. US Geological survey Prof. Paper 614-F
- [17] Buckley, H. A., BEVAN, J. C., BROWN, K. M., JOHNSON, L. R., & FARMER, V. C. N.d.). **Glauconite and celadonite " two separate mineral species**. *Mineralogical Magazine*, 42, 373–382.
- [18] LOUREIRO, F. L., RIZZO, A. C., NASCIMENTO, M., & NEUMANN, R. (2009). **Tecnologias de Aplicação de Glauconita como Fonte de Potássio na Agricultura : o Caso Brasileiro e a Experiência Indiana**.
- [19] WebMinerals- Glauconite Image. Disponível em: goo.gl/6wSg9H. Acessado em 10/09/14
- [20] Fertilizer news, Duncans Fertilizer. Disponível em: goo.gl/Mpel1Z. Acessado em 10/09/14.
- [21] CHANG, S. S., SHAU, Y. H., WANG, M. K., KU, C. T., & CHIANG, P. N. (2008). **Mineralogy and occurrence of glauconite in central Taiwan**. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 74–80. doi:10.1016/j.clay.2007.11.007.
- [22] TADEJ, N., & INKRET, I. (1997). **Glauconitic Materials from Lower Miocene Macelj-Sandstones of the Hrvatsko Zagorje, North-Western Croatia**
- [23] MORETTO, L. M., ORSEGA, E. F., & MAZZOCCHIN, G. A. (2011). **Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings**. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), 384–391. doi:10.1016/j.culher.2011.04.003
- [24] PETIT, S. (2006). **Fourier Transform infrared Spectroscopy**. *Handbook of Clay Science*, 1(05), 909–918. doi:10.1016/S1572-4352(05)01032-9
- [25] ZHANG, Y., ZHU, X., LIU, T., HUANG, J., & SONG, S. (2013). **Effect of colloidal potassium alum formation on vanadium recovery from acid leach solutions of stone coal**. *Hydrometallurgy*, 138, 54–58. doi:10.1016/j.hydromet.2013.06.014
- [26] KUBOTA, N., FUJISAWA, Y., YOKOTA, M., & MULLIN, J. W. (1999). **Pseudo-solubilities of potassium sulfate in water in the presence of crystal-growth and -dissolution suppressor iron (III) impurities**, 197, 388–392

- [27] XU, Z., LIANG, J., & ZHOU, L. (2013). **Photo-Fenton-like degradation of azo dye methyl orange using synthetic ammonium and hydronium jarosite.** *Journal of Alloys and Compounds*, 546, 112–118. doi:10.1016/j.jallcom.2012.08.087
- [28] CHRISTIANO, B., FERREIRA, S., MALENA, R., & LIMA, F. (n.d.). **remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. sulfate removal from industrial effluents by precipitation,** 361–368
- [29] DROUET, C., & NAVROTSKY, A. (2003). **Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11), 2063–2076. doi:10.1016/S0016-7037(02)01299-1
- [30] FROST, R. L., XI, Y., SCHOLZ, R., LÓPEZ, A., & GRANJA, A. (2013). **Infrared and Raman spectroscopic characterisation of the sulphate mineral creedite--Ca₃Al₂SO₄(F,OH)·2H₂O--and in comparison with the alums.** *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 109, 201–5. doi:10.1016/j.saa.2013.02.029
- [31] CHRISTOV, C. (2002). **Thermodynamics of formation of ammonium, sodium and potassium alums and chromium alums.** *Pergamon*, 26(1), 85–94.
- [32] ADEREMI, B. O., & HAMEED, B. H. (2009). **Alum as a heterogeneous catalyst for the transesterification of palm oil.** *Applied Catalysis A: General*, 370(1-2), 54–58. doi:10.1016/j.apcata.2009.09.020
- [33] ZU, G., SHEN, J., WEI, X., NI, X., ZHANG, Z., WANG, J., & LIU, G. (2011). **Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(15), 2903–2906. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.031
- [34] RICCI, G. P., ROCHA, Z. N., NAKAGAKI, S., CASTRO, K. A. D. F., CROTTI, a. E. M., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J. (2010). **Iron-alumina materials prepared by the non-hydrolytic sol–gel route: Synthesis, characterization and application in hydrocarbons oxidation using hydrogen peroxide as oxidant.** *Applied Catalysis A: General*, 389(1-2), 147–154. doi:10.1016/j.apcata.2010.09.011

- [35] LI, F. B., LI, X. Z., LIU, C. S., & LIU, T. X. (2007). **Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation.** *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 199–207. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.069
- [36] SO, N., SO, K., CRYSTALS, K., PERIASAMY, A., MURUGANAND, S., & PALANISWAMY, M. (2009). **Vibrational Studies Of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ Crystals**, 2(4), 981–989.
- [37] Ramos, L. A., Tadeu, É., Cavaleiro, G., Chierice, (2008). **Estudos termoanalíticos de sais de sódio e potássio de ditiocarbamatos em atmosfera oxidante.** *Quim. Nova*, 31(7), 1714–1718.
- [38] ROINE, A. Outokumpu HSC-Chemistry for Windows, 06120-ORC-T, Versão 6.0, Outokumpu Research Oy, Information Service, Pori, Finlândia, 2006.

Anexo I

Ensaaios adicionais para apreciar outras formas de processamento químico

Avaliação preliminar da evaporação de parte da solução I (Lix08) após ajuste do teor de K

Foi realizado um estudo preliminar sobre a viabilidade de precipitação do alumínio já a partir da solução I (Lix.08). Para isso se torna necessário um ajuste (acréscimo) da concentração de K uma vez que tal solução possui uma quantidade superior de Al dissolvido em relação a solução 2 (Lix08-3). Assim sendo, preparou-se uma solução de K_2SO_4 utilizando 12,17 gramas deste sal e água deionizada que foi adicionada à solução I. Após a evaporação da respectiva massa de água empregada, cerca de 96,75 gramas, iniciou-se o processo de remoção de H_2O da solução resultante até o ponto de 50% de perda de massa. Nesta condição, a solução foi resfriada por 24 horas em aproximadamente $10^{\circ}C$. Visualmente verificou-se que o produto precipitado se diferenciava das amostras de alumínio oriundas da planta-piloto da Kalium e daquelas geradas na PUC-Rio, uma vez que sua coloração esverdeada contrastava do branco observado anteriormente. Após a secagem em estufa à $40^{\circ}C$, o material resultante passou a assumir uma coloração amarela, bastante similar àquele primeiro precipitado rico em Fe que fora filtrado em água quente nos estudos anteriores. Tal mudança de coloração pode estar associada à uma mudança de $FeSO_4$, tipicamente de cor verde, para $Fe_2(SO_4)_3$, usualmente amarelo, após secagem e respectiva mudança de pH.

Ainda dentro desta abordagem relacionada com o processamento químico do alumínio, uma amostra desse material foi coletada para ser processada em atmosfera de $N_2(g)$. A Figura 1 ilustra uma amostra desse material antes de sua entrada no forno tubular. É possível observar, nesta figura, o aspecto amarelado citado no parágrafo anterior.

Figura 65 - Amostra de alúmen oriunda da solução I antes de ser submetida à decomposição

Após um ensaio conduzido à 800°C por 60 minutos, verificou-se uma variação mássica negativa de aproximadamente 72,38%. Este valor, por sua vez, é relativamente próximo dos 70,89% de perda de massa característicos de uma decomposição térmica do alúmen de potássio. Todavia, assim como na precipitação do alúmen, a coloração do material sugere a presença de ferro como um possível contaminante, uma vez que o produto reacional apresentou um tom vermelho acastanhado após o processamento químico. Tal característica, por sua vez, é consistente com uma possível decomposição do sulfato de ferro em Fe_2O_3 , conforme expectativa termodinâmica para esta temperatura. A Figura 2 ilustra o aspecto macroscópico da amostra após a decomposição em atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$.

Figura 66 - Amostra de alúmen oriunda da solução I após de ser submetida à decomposição

Em linhas gerais, é possível concluir, de forma preliminar, que o ajuste do teor de potássio em solução, de fato, possibilita a precipitação de um material que, quando processado, apresenta uma variação mássica similar à observada no estudo da decomposição do alúmen em atmosfera de $N_2(g)$. Todavia, as características dos materiais envolvidos sugerem um maior carregamento de ferro juntamente ao alúmen. Tal fato, por sua vez, está de acordo com a expectativa associada a esta solução, visto que dentre os elementos de maior interesse, o ferro é aquele que se apresenta mais concentrado.

Consideração final

Realizou-se uma apreciação da precipitação do alúmen a partir da solução I (lix08), após o ajuste da concentração de K. Verificou-se que, em linhas gerais, é possível gerar um material que, quando processado apresenta uma variação mássica similar à observada no estudo da decomposição do alúmen em atmosfera de $N_2(g)$. Todavia, a coloração do alúmen obtido, verde após ser precipitado e amarelo após secagem, e da alumina gerada, vermelha acastanhada, indica uma possível presença de ferro de forma mais acentuada do que à observada nos processos envolvendo à solução IV. Tal ocorrência, por sua vez, seria consistente com relação ao fato da solução I (lix08) ser mais rica em Fe do que a solução IV(lix 08-3).

Desta forma, uma sugestão para trabalho futuro seria o estudo de uma condição onde houvesse precipitação de um alúmen com menor teor de ferro oriundo da solução 1 (Lix 08).

Reação química do Alúmen na presença de KOH

Tendo em vista uma rota que se aplique à decomposição do Alúmen com KOH, inicialmente empregada para diminuição da temperatura de processo, mostrou-se viável e seletiva como rota para obtenção dos produtos desejados.

Uma apreciação termodinâmica para esta rota mostra uma conversão de todo o Potássio do Alúmen em Sulfato de Potássio impedindo assim a formação do Aluminato de Potássio na faixa de temperatura de 0°C até 400°C (temperatura de processo inferior a 200°C), aproximadamente, observada no gráfico da Figura 3. Desta forma o estudo da ação do KOH na reação é necessário para comprovar esta seletividade, em baixa temperatura e uma recuperação ideal de potássio sem a presença do alumínio na fase solúvel.

Figura 67 - Composição de equilíbrio associada com uma reação química do Alúmen na presença de KOH

Os ensaios de processamento do alúmen com hidróxido de potássio estão conduzidos em uma manta aquecedora em temperaturas inferiores a 400°C, uma vez que previsões termodinâmicas indicam um comportamento desfavorável à conversão do alúmen em temperaturas mais elevadas. No que diz respeito à preparação da mistura levada ao aquecimento, é interessante mencionar que nessa etapa do estudo os reagentes estão respeitando a proporção estequiométrica da reação (1).

Outro aspecto relevante da metodologia experimental está relacionado com adequação da área de contato entre o alúmen e o hidróxido de potássio, uma vez que o primeiro desses se apresenta na forma de pequenos cristais enquanto o último encontra-se na forma de pequenas lentilhas. Assim sendo, a fim de proporcionar um contato efetivo entre as espécies, optou-se por solubilizar a massa de hidróxido, determinada segundo a estequiometria da reação, em água deionizada. A seguir, a solução resultante de KOH é vertida em um bécher, contendo a massa $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a ser reagida, que, por sua vez, é levado a aquecimento.

Assim como no estudo da decomposição térmica do alúmen em atmosfera de N_2 , foram realizados ensaios complementares de solubilização em água deionizada e filtragem do produto reacional com o objetivo de avaliar a formação seletiva de um produto solúvel, possivelmente o K_2SO_4 , e outro insolúvel, nesse caso Al(OH)_3 .

Resultados experimentais

O ensaio apresentado no presente relato foi conduzido em um intervalo de tempo de 60 minutos para uma temperatura da manta aquecedora de 185°C,

considerando uma massa total de 5,1245 gramas de material. É interessante mencionar que este último valor corresponde a respectiva soma das massas de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sintético (3,7776 gramas) e KOH (1,3469 gramas).

Em linhas gerais, após a etapa de aquecimento, foi possível identificar uma perda de massa associada de 26,28%. Este valor, por sua vez, é um pouco menor que a previsão teórica de 33,64% de perda de água, sugerindo que a relação entre a temperatura implementada e o tempo disponibilizado para reação pode ser otimizada.

A fim de avaliar a formação seletiva de um produto insolúvel, foi realizado um teste de solubilização com agitação em água deionizada ligeiramente aquecida por 60 minutos. Verificou-se, após a filtração, que 76,25% de produto reacional foi solubilizada. Tal valor encontra-se relativamente próximo da expectativa teórica de 81,72%, sugerindo uma significativa formação seletiva de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e K_2SO_4 .

Todavia, é interessante mencionar que este foi apenas um ensaio preliminar e que outros testes são sugeridos com o objetivo de otimizar este processo, possibilitando talvez a obtenção de valores de conversão ainda mais altos das decomposições.

Anexo II

Figura Anexa: Imagem de DRX da Glauconita natural (como recebida) mostrando os padrões dos minerais constituintes do concentrado