

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA A CALCINAÇÃO DE VERDETE COM CaCl_2

EVALUATION OF OPERATIONAL PARAMETERS FOR VERDETE ORE CALCINATION WITH CaCl_2

Caio Barbosa dos Santos

Aluno de Graduação, 6º período, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Estagiário - abril/2025 a agosto/2026

csantos@cetem.gov.br

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientadora, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, CETEM

mmonte@cetem.gov.br

RESUMO

O Brasil é fortemente dependente da importação de potássio para atender à demanda agrícola, o que torna estratégica a busca por fontes nacionais desse nutriente, como o minério verdete. Nesse contexto, este trabalho avaliou uma rota termoquímica baseada na calcinação do verdete com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, visando converter o potássio estrutural em KCl solúvel e otimizar as condições do processo. Foram realizados ensaios variando-se a proporção de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entre 25% e 100%, a temperatura, de 700 °C a 900 °C, o tempo de calcinação, de 25 a 55 minutos, e a relação sólido/líquido na lixiviação, entre 1:10 e 1:20. A maior extração de potássio, de 91,4%, foi obtida com a proporção 1:1 entre verdete e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 800 °C por 40 minutos. Observou-se ainda que essa condição apresentou desempenho ligeiramente superior ao tratamento realizado a 900 °C, indicando a possível existência de uma temperatura-limite para o processo, possivelmente associada à volatilização do KCl. A temperatura de calcinação e a quantidade de cloreto foram as variáveis que mais influenciaram a extração, enquanto a relação sólido/líquido apresentou menor efeito na faixa estudada. Os resultados demonstram o potencial da rota avaliada para a obtenção de potássio solúvel a partir do verdete.

Palavras-chave: Verdete, potássio, calcinação, CaCl_2 , fertilizantes.

ABSTRACT

Brazil is heavily dependent on potassium imports to meet agricultural demand, which makes the search for domestic sources of this nutrient, such as verdete ore, a strategic priority. In this context, this study evaluated a thermochemical route based on the calcination of verdete with $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aiming to convert structural potassium into soluble KCl and optimize the process conditions. Experiments were conducted by varying the proportion of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, from 25% to 100%; the temperature, from 700 °C to 900 °C; the calcination time, from 25 to 55 minutes; and the solid-to-liquid ratio during leaching, from 1:10 to 1:20. The highest potassium extraction, 91.4%, was achieved using a 1:1 verdete-to- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ratio, at 800 °C for 40 minutes. This condition also showed slightly better performance than the treatment carried out at 900 °C, suggesting the possible existence of an upper temperature limit for the process, potentially associated with KCl volatilization. Calcination temperature and chloride content were the variables that most strongly influenced potassium extraction, whereas the solid-to-liquid ratio had a less significant effect within the range studied. The results demonstrate the potential of the evaluated route for obtaining soluble potassium from verdete ore.

Keywords: Verdete, potassium, calcination, CaCl_2 , fertilizers.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa posição de destaque entre os maiores consumidores mundiais de fertilizantes, sendo o agronegócio um dos pilares estruturais da economia nacional. Entre os macronutrientes essenciais à agricultura, o potássio (K) desempenha papel fundamental no desenvolvimento das plantas, na resistência a pragas e doenças, na regulação osmótica celular e na qualidade dos grãos produzidos. Apesar dessa importância crítica, o Brasil apresenta elevada dependência externa de potássio (K) para a agricultura (ANM, 2025), o que representa uma vulnerabilidade estratégica considerável, especialmente frente às instabilidades geopolíticas e flutuações nos preços internacionais de commodities minerais.

Diante desse cenário de dependência externa, a busca por fontes alternativas de potássio em território nacional torna-se imperativa. Nesse contexto, o minério verdete, encontrado com relativa abundância na região de Dolores do Indaiá, estado de Minas Gerais, pode se destacar como matéria-prima promissora para a produção de fertilizantes potássicos. Estudos prévios indicam que esse minério pode apresentar teores de K_2O de até 10%, valor competitivo frente a outras fontes minerais alternativas (GUIMARÃES, 2021). No entanto, há um obstáculo técnico: o potássio no verdete está majoritariamente aprisionado na estrutura cristalina de minerais silicáticos, como os feldspatos e filossilicatos, que possuem baixíssima solubilidade natural em água, inviabilizando o uso direto do minério como fertilizante ou remineralizador (YUAN et al., 2015).

Para contornar essa limitação, a rota termoquímica de calcinação com cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) apresenta-se como uma alternativa para extração de potássio. Durante o processo de calcinação, o $CaCl_2$ atua como agente de transformação mineral, promovendo a substituição do potássio pelo cálcio na estrutura dos silicatos, favorecendo a formação de fases contendo potássio solúveis, como o cloreto de potássio (KCl) (YUAN et al., 2015; TÜRK et al., 2021). A lixiviação aquosa subsequente permite extrair o potássio da matriz sólida e recuperá-lo como produto final apto à aplicação agrícola.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar os parâmetros operacionais do processo de calcinação do verdete para determinação das variáveis e limites para maximização da extração de potássio. Os objetivos específicos compreenderam: (i) caracterizar física, química e mineralogicamente a amostra de verdete; (ii) avaliar a influência da temperatura, do tempo e da proporção verdete: $CaCl_2$ na calcinação e relação sólido:líquido na lixiviação para extração de K; (determinar as condições para realização de um planejamento de experimentos completo.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

A matéria-prima utilizada foi o minério verdete, proveniente da região de Dolores do Indaiá (MG). O reagente empregado como agente de calcinação foi o cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) de grau P.A., e a lixiviação foi realizada com água destilada.

3.2 Procedimento Experimental

A caracterização física da amostra de verdete foi realizada através da determinação da densidade real por picnometria com água e análise granulométrica. A caracterização química foi conduzida por Fluorescência de Raios X (FRX), enquanto a caracterização mineralógica foi realizada por Difração de Raios X (DRX) com refinamento de Rietveld.

Os ensaios de calcinação foram realizados conforme fluxograma apresentado na Figura 1. O verdete foi submetido ao preparo físico, com etapas de britagem, moagem em moinho de barras e peneiramento a úmido para obtenção da amostra abaixo de 150 μm . Os ensaios de calcinação foram realizados com 5,0 g de verdete com diferentes proporções de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Após a pesagem os sólidos foram homogeneizados em cadinho de porcelana e calcinados em forno mufla na

temperatura selecionada. Após o tratamento térmico a amostra foi resfriada em dessecador, o material foi lixiviado com água, filtrado a vácuo e analisado por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e o resíduo foi caracterizado por FRX.

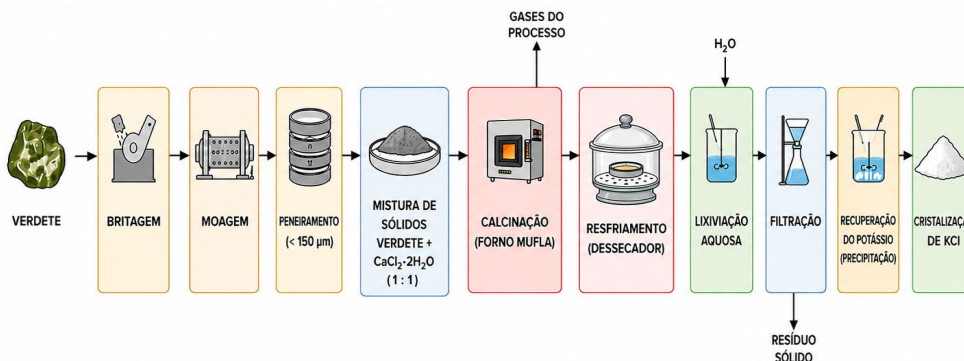


Figura 1: Fluxograma de realização dos experimentos.

A extração de potássio foi determinada através do balanço de massa do elemento (Equação 1), considerando as análises de composição do licor por via úmida (EAA) e a composição dos resíduos sólidos por FRX.

$$E (\%) = \frac{[K_{licor}] \times V_{licor}}{[K_{licor}] \times V_{licor} + K_{resíduo} \times m_{resíduo}} \times 100 \quad (1)$$

Onde $[K_{licor}]$ representa a concentração de potássio no licor ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), V_{licor} o seu respectivo volume (L), $K_{resíduo}$ o teor percentual de potássio no resíduo sólido ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) e $m_{resíduo}$ a massa do resíduo (g).

Os ensaios de calcinação nessa etapa foram buscaram avaliar quais seriam os limites aplicados para um delineamento experimental. Foram avaliadas proporção de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, relação sólido:líquido na lixiviação aquosa, temperatura de tratamento e tempo de exposição ao tratamento térmico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização física da amostra de verdete revelou uma densidade real de $2,64 \text{ g/cm}^3$, compatíveis com minérios desse tipo. A análise granulométrica indicou 80% passante (d_{80}) em aproximadamente $550 \mu\text{m}$, com 47,6% da massa abaixo de $38 \mu\text{m}$, para a amostra inicial. A Figura 2 apresenta o difratograma da amostra cabeça do minério em que foi possível identificar as fases majoritárias. Com o refinamento de Rietveld, foram identificadas como principais fases portadoras de potássio os filossilicato, phengita (38,6%), illita (7,6%) e glauconita (2,4%), além dos feldspatos potássicos microclina (29,9%) e ortoclásio (2,9%). O quartzo (16,0%) e a albita (1,5%), embora presentes na amostra, são fases não portadoras de potássio.

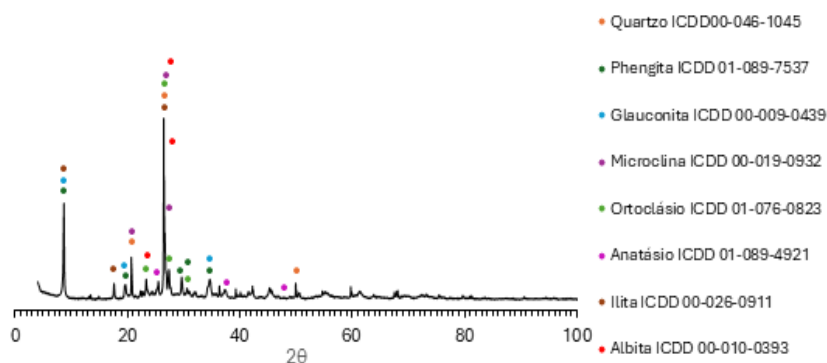


Figura 2: Difratograma de raios X da amostra cabeça do minério de verdete.

As análises de composição química por FRX apresentaram teores médios de 9,1% K₂O, 60,4% SiO₂, 16,7% Al₂O₃ e 6,9% Fe₂O₃. Tanto a composição mineralógica como a composição química da amostra não apresentaram variações significativas em relação à redução da granulometria das partículas. Dessa forma, optou-se por preparar e utilizar nos ensaios experimentais o verdete com partículas inferiores a 150 µm, garantindo maior homogeneidade da amostra e melhor reprodutibilidade dos resultados, sem comprometer sua representatividade química e mineralógica.

Os estudos de calcinação foram realizados para avaliar os limites para realização de um planejamento experimental que buscasse aperfeiçoar o processo de solubilização de potássio através de tratamento térmico. A proporção de cloreto de cálcio influencia os resultados de extração de potássio conforme podem ser observados na Tabela 1. O incremento da proporção de CaCl₂·2H₂O aumenta a extração de potássio de 20,3%, com 25% de cloreto de cálcio, para 91,4% quando se utiliza uma massa de cloreto de cálcio equivalente à de verdete.

Tabela 1: Efeito da proporção de CaCl₂·2H₂O para ensaios realizados a 800 °C, 40 minutos e relação sólido líquido na lixiviação de 1:10.

CaCl ₂ ·2H ₂ O (%)	Concentração de K (mg.L ⁻¹)	Extração K (%)
25	648	20,3
50	1575	50,6
100	3006	91,4

O aumento da extração ocorre porque o Ca participa da reação e substituindo alguns sítios ocupados pelo K para manter o equilíbrio de cargas (YUAN et al., 2015). Entretanto, observa-se também que esse incremento na extração de K é cada vez menor.

O processo de extração envolve a etapa de lixiviação do cloreto de potássio formando durante o tratamento térmico. Os resultados apresentados na Tabela 2 indicam que a relação sólido:líquido na faixa estudada não influencia a extração de potássio.

Tabela 2: Efeito da relação sólido:líquido na extração de K para ensaios realizados com CaCl₂·2H₂O de 100% em relação ao verdete, a 800 °C, 40 minutos.

Relação sólido:água	Concentração de K (mg.L ⁻¹)	Extração K (%)
1:10	3006	91,4
1:15	2151	90,4
1:20	1496	89,9

Embora as concentrações de K em solução seja diferente, resultado da maior proporção de água para a relação 1:20 comparada a relação 1:10, as extrações obtidas são semelhantes a 90% independente da proporção de água. É importante destacar que nessas condições a solução não se apresenta saturada para nenhum dos cloretos (KCl e CaCl₂) permitindo a completa dissolução de todos, após o tratamento térmico.

Os ensaios de calcinação para avaliação da temperatura e do tempo são apresentados na Tabela 3. Os resultados indicam que o aumento da temperatura promove o incremento da extração de potássio que varia entre 25 e 40% a depender do tempo de exposição. Em simulações termodinâmicas realizadas por Guimarães (2021), é possível verificar que as transformações nos feldspatos ocorrem na faixa entre 750 e 800 °C. A temperatura é, portanto, uma variável importante para o processo. De acordo com diversos autores, o mecanismo de reação requer a fusão parcial do sal para sua difusão nas partículas do verdete e liberar o K da estrutura dos minerais.

Tabela 3: Efeito da temperatura e do tempo de calcinação para ensaios realizados com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 100% em relação ao verdete e relação sólido:líquido de 1:10.

Ensaio	T (°C)	t (min)	Concentração de K (mg.L^{-1})	Extração K (%)
A	700	25	1605	48,6
B	700	55	1838	63,2
C	900	25	1959	87,4
D	900	55	2064	87,5

O tempo de exposição ao tratamento apresenta um comportamento diferente quando comparado nas duas temperaturas. Na temperatura mais baixa (Ensaio A e B) o aumento do tempo promoveu maior extração de potássio, entretanto, na temperatura mais elevada (Ensaio C e D), o aumento do tempo não promove incremento na extração. Isso pode estar relacionado com a cinética da reação. Com o aumento da temperatura ela pode ser favorecida pela fusão parcial do sal e acelerar o processo. Vale destacar também que mesmo em condições intermediárias de tempo e temperatura dos ensaios B e D, o ensaio a 800 °C e 40 minutos apresenta um desempenho ligeiramente superior ao realizado à 900 °C. Portanto, é provável que exista também uma temperatura superior que limite o processo devido a volatilização do KCl

Os resultados apresentados acima permitiram delimitar as variáveis e os seus respectivos valores para realização de um planejamento de experimentos considerando-se a necessidade de realizar o Delineamento Composto Central Rotacional (Tabela 4).

Tabela 4: Variáveis independentes e níveis codificados para o delineamento composto central rotacional.

Variável	Unidade	-1	0	+1
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%	34	67	100
Tempo	min	25	40	55
Temperatura	°C	700	800	900
Relação água:sólido	g/mL	10	15	20

Nesse delineamento determinado a condição central representa a temperatura e tempo com melhor desempenho nos ensaios preliminares. Além disso, levou-se em consideração condições factíveis de porcentagem de cloreto de cálcio e relação água:sólido dos extremos axiais (-2 e +2).

5. CONCLUSÕES

A extração do potássio do verdete é possível através do processo de calcinação com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi possível obter 91,4% de extração de K com ensaio realizado à 800 °C, 40 minutos de tratamento, proporção de cloreto de cálcio de 100% e relação sólido:líquido de 1:10. Os resultados evidenciaram que a temperatura de tratamento e a proporção de cloreto de cálcio exercem grande influência na extração de potássio. Por outro lado, a influência do tempo de exposição é dependente da temperatura e a relação sólido:líquido na lixiviação aquosa mostrou menor impacto na faixa estudada. Dessa forma, os ensaios preliminares permitiram estabelecer as faixas de estudo das variáveis para aplicação de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) que busca avaliar os efeitos principais, as interações entre as variáveis e determinar as condições ótimas de operação visando maximizar a extração de potássio.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e à Coordenação de Processamento e Tecnologias Minerais (COPTM) pela infraestrutura laboratorial e suporte técnico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANM. Sumário Mineral Brasileiro 2025. Brasília, DF: Agência Nacional de Mineração, 2025.

GUIMARÃES, Y. F. Extração de potássio de fonte mineral alternativa visando ao uso como fertilizante. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

MAZUMDER, A. K. et al. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by the roast leach method. *International Journal of Mineral Processing*, v. 38, n. 3-4, p. 231-240, 1993.

TÜRK, T. et al. Extraction of potassium from feldspar by roasting with CaCl_2 obtained from the acidic leaching of wollastonite-calcite ore. *Minerals*, v. 11, n. 12, p. 1369, 2021.

YUAN, B. et al. Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl_2 calcination route. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 9, p. 1557-1564, 2015.