

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

**TESE**

**Fonolito e Verdete Calcinadas em Diferentes  
Temperaturas como Fontes Alternativas de K e sua  
Interação com Calcário e Casca de Café**

**Rodrigo Souza Pessoa**

**2021**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA –  
CIÊNCIA DO SOLO**

**FONOLITO E VERDETE CALCINADAS EM DIFERENTES  
TEMPERATURAS COMO FONTES ALTERNATIVAS DE K E SUA  
INTERAÇÃO COM CALCÁRIO E CASCA DE CAFÉ**

**RODRIGO SOUZA PESSOA**

*Sob a Orientação do Professor*

**Everaldo Zonta**

*e Coorientação da Professora*

**Adélia Aziz Alexandre Pozza**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

Seropédica, RJ  
Março de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
Com os dados fornecidos pelo(a) Autor(a)

P425f	<p>Pessoa, Rodrigo Souza, 1980- Fonolito e verdete calcinadas em diferentes temperaturas como fontes alternativas de K e sua interação com calcário e casca de café / Rodrigo Souza Pessoa – Seropédica, 2021. 112 f. : il.</p> <p>Orientador: Everaldo Zonta. Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2021.</p> <p>1. Minerais. 2. Potássio. 3. Rochas. 4. Solubilização. I. Zonta, Everaldo, 1970-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. III. Título.</p>
-------	--

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

**RODRIGO SOUZA PESSOA**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

TESE APROVADA EM 31/03/2021.

---

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

---

Juliano Bahiense Stafanato. Dr. UFRRJ

---

Bruno da Silva Moretti. Dr. UFLA

---

Douglas Ramos Guelfi Silva. Dr. UFLA

---

Talita de Santana Matos. Dra. UFRRJ

## **DEDICATÓRIA**

*À minha família, meu bem mais precioso minha esposa Viviane e aos meus filhos João Rodolfo e José Henrique, pela minha ausência no período dos estudos por horas dedicadas aos trabalhos, vocês sempre me inspiravam foi por vocês está conquista.*

*As duas pessoas muito importantes e peças fundamentais em minha vida, Maria Regina e Rodolfo que me guiam pelos caminhos corretos, me ensinaram a fazer as melhores escolhas, me mostraram que a honestidade, a ética e o respeito são essenciais à vida, e que devemos sempre lutar pelo que queremos. A eles devo a pessoa que me tornei, sou extremamente feliz e tenho muito orgulho por chamá-los de mãe e pai. Estes são os meus verdadeiros ídolos.*

*Dedico.*

*“Deus todo poderoso. Devo a Ele a oportunidade que tive de chegar aonde cheguei. Muitas pessoas têm essa capacidade, mas não têm essa oportunidade. Ele a deu para mim, não sei por quê. Sei que não posso desperdiçá-la.”*

**Ayrton Senna**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela força nos momentos difíceis nas viagens de ida de volta para cumprir as obrigações do doutorado em Seropédica.

A minha esposa Viviane de Fátima Silva Pessoa e aos meus filhos, João Rodolfo Silva Pessoa e José Henrique Silva Pessoa, pela força nos momentos mais difíceis, pela compreensão nos momentos que estive ausente estudando.

Ao professor Everaldo Zonta pela orientação nesse trabalho, pela atenção, paciência, amizade, pelo carinho, pelo exemplo de profissional, competente, ético, responsável, por sempre ter me ajudado em todas etapas do trabalho e sempre me incentivando principalmente com elogios. Ao Senhor minha eterna gratidão.

A Professora Adélia Pozza, minha coorientadora muito querida, pela amizade, companheirismo e ter me aceitado na Universidade Federal de Lavras para realização dos experimentos. Também pelo carinho e confiança que sempre depositou em mim. A Senhora serei sempre grato.

Aos meus pais, Rodolfo e Maria Regina, pelo apoio, incentivo, compreensão e amor incondicional.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudos.

A CAPES pela concessão de bolsa, recurso indispensável para realização do trabalho de pesquisa.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciências do Solo, pelos ensinamentos transmitidos e convivência harmoniosa dos professores, técnicos e servidores.

Ao Departamento de Solos, da Universidade Federal de Lavras (UFLA) pelo suporte laboratorial de extrema valia à execução da tese e aos técnicos Lívia, Roberto e Mariene pelos favores prestados amizade e companheirismo.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e da Universidade Federal de Lavras, em especial a Lívia e Mariene pela ajuda nas análises, pela amizade e colaboração em análises e interpretações de resultados.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação das Universidades UFRRJ e UFLA pelos ensinamentos e pelo exemplo de profissionalismo.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação da UFRRJ, pela troca de conhecimentos e experiências.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu amigo e compadre Bruno Moretti por toda a sua ajuda em todas as etapas do projeto e interpretação de dados e estatística, pela sua amizade e conselhos. A você meu amigo muito obrigado!

A Talita, amiga querida pelas correções e conselhos e parceria na publicação dos trabalhos nos simpósios.

A UFRSG e ao Professor Alberto Vasconcellos Inda Junior, pela ajuda nas análises de DRX e FRX das rochas fonolito e verdete.

Ao amigo Carzinho pela doação do solo para os experimentos e das mudas de café, pelos conselhos e sempre pronto a ajudar.

“Muito obrigado!” a todos!

## **BIOGRAFIA**

Rodrigo Souza Pessoa, filho de Rodolfo Valentim Gomes Pessoa e Maria Regina Souza Pessoa, nasceu em 03 de janeiro de 1980, na cidade de Juazeiro, estado da Bahia. Em 2004, graduou-se em Ciências Biológicas pelo Centro Universitário de Lavras – Unilavras e envolvida com estágios e projetos de pesquisa, sendo estagiário do Centro de Pesquisa da Unilavras. Participou de projetos com produção de orquídeas in vitro. Coursou Pós-graduação Stricto Sensu pela Universidade Federal de Lavras na área de Educação Ambiental. Tornou-se Mestre, em Tecnologias e Inovações Ambientais na área de concentração em solos, em 2014 pela UFLA no qual defendeu a tese com o título Solubilização de fontes alternativas de potássio pelos ácidos húmicos, cítrico e casca de café. Ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo da UFRRJ em setembro de 2016, concluindo seu trabalho de tese de Doutorado na presente data.



## RESUMO GERAL

PESSOA, Rodrigo Souza. **Fonolito e verdete calcinados em diferentes temperaturas como fontes alternativas de K e sua interação com calcário e casca de café.** 112f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

O Brasil importa mais de 90% de todo o K que consome na agricultura, essa situação é agravada pela única mina em operação no Brasil, localizada no Complexo Taquari-Vassouras em Sergipe. Como alternativa, o Brasil dispõe de rochas potássicas com potencial para exploração, entre essas rochas se destacam o fonolito e o verdete ambas encontradas no estado de Minas Gerais. Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar uma caracterização química e mineralógica do fonolito e do verdete, avaliando os efeitos da calcinação na solubilização do K contido nas rochas puras e combinadas com os calcários calcítico e dolomítico, casca de café e  $K_2CO_3$  (massa/massa). Estudar a dinâmica de liberação de K das rochas in natura e calcinadas, utilizando como extrator água e solução de ácido cítrico 2%. Ao final dos testes em laboratório, avaliar os melhores resultados na liberação do nutriente e aplicar as rochas como fonte de K para as culturas do café aranuã, milho e feijão em casa de vegetação avaliando seu desenvolvimento associado aos teores e o acúmulo dos macros e micros nutrientes na biomassa da parte aérea, tendo como testemunha uma fonte de K convencional KCl. Para a caracterização das rochas foram utilizadas as técnicas de difratometria de raio-X (DRX) e fluorescência de Raios X (FRX). Após as análises, constatou-se que o fonolito é uma rocha de origem vulcânica, composta principalmente por analcima, erigina, leucita, microclínio, nefelina, ortoclásio, sanidina e muscovita, com teor de 8,1% de  $K_2O$ . O verdete por sua vez, é uma rocha de origem metassedimentar composta por glauconita, sendo o principal mineral constituinte da rocha, quartzo recristalizado, clorita, illita e muscovita. De acordo com as análises de DRX, a calcinação alterou substancialmente a estrutura cristalina dos minerais citados, proporcionando um aumento na solubilização e na disponibilidade do K, acrescido às combinações com calcário dolomítico, casca de café e  $K_2CO_3$ , quando comparado com as rochas in natura, com destaque para a temperatura de 600°C para ambas as rochas em todos os tratamentos avaliados. No geral para as três culturas avaliadas, a produção de biomassa seca da parte aérea tendo como fonte de K as rochas se mostraram satisfatórias em comparação com as testemunhas com exceção no tratamento das rochas combinadas com calcário dolomítico nas temperaturas mais elevadas de calcinação avaliadas neste estudo, fato que foi verificado em todas as culturas para ambas as rochas. Todavia no geral o tratamento que obteve a maior produção de biomassa foi verificado na mistura das rochas com a casca de café no tratamento com a temperatura de 600°C. As temperaturas de calcinação tiveram influência tanto no desenvolvimento das plantas quanto no teor e no acúmulo de K para as três culturas avaliadas.

**Palavras-chave:** Minerais. Potássio. Rochas. Solubilização.

## GENERAL ABSTRACT

PESSOA, Rodrigo Souza. **Phonolite and verdete calcined at different temperatures as alternative sources of K and their interaction with limestone and coffee husk**. 112p. Thesis (PhD in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brazil. 2021.

Brazil imports more than 90% of all K it consumes in agriculture, this situation is aggravated by the only mine in operation in Brazil, located in the Taquari-Vassouras Complex in Sergipe. As an alternative, Brazil has potassium rocks with potential for exploration, among these rocks stand out the phonolite and verdigris both found in the state of Minas Gerais. Thus, the objective of this work was to carry out a chemical and mineralogical characterization of phonolite and verdigris, evaluating the effects of calcination on the solubilization of K contained in pure rocks and combined with calcitic and dolomitic limestones, coffee husk and  $K_2CO_3$  (mass/mass). Study the dynamics of K release from fresh and calcined rocks, using water and 2% citric acid solution as extractor. At the end of the laboratory tests, evaluate the best results in the release of the nutrient and apply the rocks as a source of K for the crops of arana coffee, corn and beans in a greenhouse, evaluating their development associated with the contents and the accumulation of macros and micros. Nutrients in the aerial part biomass, using a conventional KCl K source. The X-ray diffractometry (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) techniques were used to characterize the rocks. After the analysis, it was found that the phonolite is a rock of volcanic origin, composed mainly of analcima, erigin, leucite, microcline, nepheline, orthoclase, sanidine and muscovite, with 8.1%  $K_2O$  content. The verdigris, in turn, is a metasedimentary rock composed of glauconite, being the main mineral that constitutes the rock, recrystallized quartz, chlorite, illite and muscovite. According to the XRD analyzes, calcination substantially altered the crystalline structure of the minerals mentioned, providing an increase in the solubilization and availability of K, in addition to the combinations with dolomitic limestone, coffee husk and  $K_2CO_3$ , when compared with the fresh rocks, with emphasis on the temperature of 600°C for both rocks in all evaluated treatments. In general for the three evaluated cultures, the dry biomass production of the aerial part having the source of K rocks was satisfactory in comparison with the controls, except for the treatment of rocks combined with dolomitic limestone at the highest temperatures of calcination evaluated in this study, a fact that was verified in all cultures for both rocks. However, in general, the treatment that obtained the highest biomass production was verified in the mixture of the rocks with the coffee husk in the treatment with the temperature of 600°C. The calcination temperatures had an influence both on the development of the plants and on the content and accumulation of K for the three evaluated cultures.

**Key Words:** Minerals. Potassium. Rocks. Solubilization.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Variação do preço do KCl nos anos de 2018 a 2019. Fonte: (INEX MUNDI, 2019). .....	5
<b>Figura 2.</b> Difratoograma de raios X da rocha fonolito, in natura e calcinada nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. <b>A</b> = Analcima (Na,K[AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]H <sub>2</sub> O); <b>E</b> = Erigina (NaFe[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]); <b>L</b> = Leucita (KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ); <b>M</b> = Microclínio (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ); <b>N</b> = Nefelina Na,K[AlSiO <sub>4</sub> ]; <b>O</b> = Ortoclácio (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ); <b>S</b> = Sanidina (K,Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]); <b>U</b> = Muscovita (KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> [OH] <sub>2</sub> ).....	19
<b>Figura 3.</b> Difratoograma de raios X (DRX) da rocha verdete, in natura e calcinada nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. <b>Cl</b> = Clorita (Mg, Al, Fe) <sub>12</sub> [(Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ](OH) <sub>16</sub> . <b>Gl</b> = Glauconita (K <sub>2</sub> (MgFe) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ); <b>Il</b> = Ilita (K,H <sub>3</sub> O)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]; <b>Mu</b> = Muscovita (KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ); <b>Qz</b> = Quartzo (SiO <sub>4</sub> ). .....	21
<b>Figura 4.</b> Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do fonolito natural (a) e em mistura com calcário dolomítico (b), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em ácido cítrico a 2%. Parâmetros da equação significativos a 5%. .....	31
<b>Figura 5.</b> Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do fonolito <i>in natura</i> (a) e em mistura com calcário dolomítico (a), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em água. Parâmetros da equação significativos a 5%.. .....	34
<b>Figura 6.</b> Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do verdete <i>in natura</i> (a) e em mistura com calcário dolomítico (b), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em ácido cítrico a 2%. Parâmetros da equação significativos a 5%. .....	36
<b>Figura 7.</b> Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do verdete natural (a) e em mistura com calcário dolomítico (b), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em água. Parâmetros da equação significativos a 5%.. .....	38
<b>Figura 8.</b> Dinâmica do teor de K <sub>2</sub> O liberado pela extração em solução de ácido cítrico 2% nos intervalos de incubação do fonolito <i>in natura</i> e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. ....	48
<b>Figura 9.</b> Dinâmica do teor de K <sub>2</sub> O liberado pela extração em água nos intervalos de incubação do fonolito <i>in natura</i> e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C.. .....	49
<b>Figura 10.</b> Dinâmica do teor de K <sub>2</sub> O liberado pela extração em solução de ácido cítrico 2% nos intervalos de incubação do verdete <i>in natura</i> e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. ....	52
<b>Figura 11.</b> Dinâmica do teor de K <sub>2</sub> O liberado pela extração em água nos intervalos de incubação do verdete <i>in natura</i> e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C... .....	53
<b>Figura 12.</b> Resultados da altura (cm) das plantas café aranuã ( <i>Coffea sp</i> ), avaliados em casa de vegetação utilizando como fonte de K as rochas verdete(a) de fonolito(b) <i>in natura</i> e	

calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, nos tratamentos com as rochas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café.....	68
<b>Figura 13.</b> Resultados do diâmetro do caule (mm) das plantas café aranuã ( <i>Coffea sp</i> ), avaliados em casa de vegetação utilizando como fonte de K as rochas verdete(a) de fonolito(b) <i>in natura</i> e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, nos tratamentos com as rochas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café. ....	69
<b>Figura 14.</b> Resultados da produção de massa seca das plantas café aranuã ( <i>Coffea sp</i> ), avaliados em casa de vegetação utilizando como fonte de K as rochas verdete(a) de fonolito(b) <i>in natura</i> e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, nos tratamentos com as rochas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café. ....	70
<b>Figura 15.</b> Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de café cultivada com verdete....	72
<b>Figura 16.</b> Teor e acúmulo de N na matéria seca da planta café cultivada com fonolito.....	73
<b>Figura 17.</b> Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de café cultivada com verdete.....	73
<b>Figura 18.</b> Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta do café cultivada com fonolito. ..	74
<b>Figura 19.</b> Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta do café cultivada com verdete....	74
<b>Figura 20.</b> Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta do café cultivada com fonolito...	75
<b>Figura 21.</b> Teor e acúmulo de S na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e com fonolito.....	77
<b>Figura 22.</b> Teor e acúmulo de Ca na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.....	77
<b>Figura 23.</b> Teor e acúmulo de Mg na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.....	78
<b>Figura 24.</b> Acúmulo de Fe, Mn, B, Zn e Cu na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito. ....	79
<b>Figura 25.</b> Acúmulo de Zn e Cu na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.....	80
<b>Figura 26.</b> Altura e diâmetro de planta de milho cultivada com verdete. ....	81
<b>Figura 27.</b> Altura e diâmetro de planta de milho cultivada com fonolito.....	81
<b>Figura 28.</b> Matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.....	82
<b>Figura 29.</b> Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete. ....	83
<b>Figura 30.</b> Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de milho cultivada com fonolito. ...	83
<b>Figura 31.</b> Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete. ....	84
<b>Figura 32.</b> Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de milho cultivada com fonolito.....	84
<b>Figura 33.</b> Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete. ....	85
<b>Figura 34.</b> Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta de milho cultivada com fonolito. ....	85

<b>Figura 35.</b> Teor e acúmulo de S na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e com fonolito.....	86
<b>Figura 36.</b> Teor e acúmulo de Ca na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.....	87
<b>Figura 37.</b> Teor e acúmulo de magnésio na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito. ....	88
<b>Figura 38.</b> Acúmulo de Fe, Mn, B, Zn e Cu na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito. ....	89
<b>Figura 39.</b> Altura e diâmetro de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito. ....	90
<b>Figura 40.</b> Matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito. ....	91
<b>Figura 41.</b> Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.....	92
<b>Figura 42.</b> Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.....	93
<b>Figura 43.</b> Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.....	94
<b>Figura 44.</b> Teor e acúmulo de S na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e com fonolito.....	95
<b>Figura 45.</b> Teor e acúmulo de cálcio na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito. ....	96
<b>Figura 46.</b> Teor e acúmulo de Mg na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.....	96
<b>Figura 47.</b> Acúmulo de Fe, Mg, e B na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.....	97
<b>Figura 48.</b> Acúmulo de Zn e Cu na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.....	98

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Porcentagem da composição química do fonolito de Poços de Caldas <i>in natura</i> e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX).....	16
<b>Tabela 2.</b> Porcentagem da composição química do verdete do Cedro do Abaeté <i>in natura</i> e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). ....	17
<b>Tabela 3.</b> Teor de K solúvel em solução de ácido cítrico 2% no fonolito <i>in natura</i> e calcinado nos distintos tratamentos.....	32
<b>Tabela 4.</b> Teor de K solúvel em água do fonolito puro e em mistura, <i>in natura</i> e calcinado..	35
<b>Tabela 5.</b> Teor de K solúvel em solução de ácido cítrico 2% do verdete puro e misturado <i>in natura</i> e calcinado. ....	37
<b>Tabela 6.</b> Teor de K solúvel em água do verdete puro e em mistura <i>in natura</i> e calcinado....	40
<b>Tabela 7.</b> Equação de regressão referente aos dados da Figura 8, para os teores de K extraídos pela solução de ácido cítrico 2% das análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG. ....	48
<b>Tabela 8.</b> Equação de regressão referentes aos dados da Figura 9, para os teores de K extraídos em água nas análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG.....	49
<b>Tabela 9.</b> Equação de regressão referente aos dados da Figura 10, para os teores de K extraídos pela solução de ácido cítrico 2% das análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do verdete do Cedro do Abaeté, MG.....	52
<b>Tabela 10.</b> Equação de regressão referentes aos dados da Figura 11, para os teores de K extraídos em água nas análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do verdete do Cedro do Abaeté, MG.....	53
<b>Tabela 11.</b> Doses de fonolito como fonte de K, aplicada no solo no qual foi cultivada as culturas do café aranuã ( <i>Coffea sp</i> ), milho ( <i>Zea mays L.</i> ) e como cultura residual feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group), em um volume de 2kg de solo por vaso.....	62
<b>Tabela 12.</b> Doses de verdete como fonte de K, aplicada no solo no qual foi cultivada as culturas do café aranuã ( <i>Coffea sp</i> ), milho ( <i>Zea mays L.</i> ) e como cultura residual feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group), em um volume de 2kg de solo por vaso.....	63
<b>Tabela 13.</b> Atributos iniciais do solo, onde foram desenvolvidos os experimentos em casa de vegetação utilizando as culturas café aranuã ( <i>Coffea sp.</i> ) milho ( <i>Zea mays L.</i> ) e residual a cultura do feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group) como testemunha.....	64
<b>Tabela 14.</b> Análise química do calcário dolomítico extraído em Arcos, MG, realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras – UFLA.....	64
<b>Tabela 15.</b> Análise química do calcário dolomítico extraído em Arcos-MG.....	64
<b>Tabela 16.</b> Análise química da casca de café realizado no laboratório de Fertilidade dos solos do Departamento de Ciências dos solos da Universidade Federal de Lavras – UFLA. ....	65

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
2.1. Rochas como Fontes Alternativas de Elementos Minerais.....	4
2.2. Consumo e Produção de K no Brasil.....	4
2.3. Caracterização Química e Mineralógica do Fonolito .....	5
2.4. Caracterização Química e Mineralógica do Verdete .....	6
2.5. Uso, Disponibilização e Solubilização do K nas Rochas Fonolito e no Verdete .....	7
3. CAPÍTULO I CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS ROCHAS SILICÁTICAS FONOLITO E VERDETE SUBMETIDAS AO TRATAMENTO TÉRMICO .....	10
3.1. RESUMO.....	11
3.2. ABSTRACT.....	12
3.3. INTRODUÇÃO .....	13
3.4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
3.4.1. Preparação das amostras de fonolito e verdete .....	15
3.4.2. Caracterização por fluorescência de raios-X (FRX) .....	15
3.4.3. Caracterização por difratometria de raios-X (DRX).....	15
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	16
3.5.1. Resultados das análises de caracterização do fonolito e do verdete por fluorescência de raios X (FRX).....	16
3.5.2. Resultado das análises de caracterização do fonolito in natura e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C por difratometria de raios-X (DRX) .....	18
3.5.3. Resultado das análises de caracterização do verdete in natura e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C por difratometria de raios-X (DRX) .....	20
3.6. CONCLUSÕES .....	24
4. CAPÍTULO II SOLUBILIZAÇÃO DAS FONTES ALTERNATIVAS DE K FONOLITO E VERDETE: EFEITOS DAS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E ASSOCIADAS M/M COM MATRIZES INORGÂNICA E ORGÂNICA .....	25
4.1. RESUMO.....	26
4.2. ABSTRACT.....	27
4.3. INTRODUÇÃO .....	28
4.4. MATERIAL E MÉTODOS .....	29
4.4.1. Preparo das amostras.....	29
4.4.2. Determinação do K <sub>2</sub> O solúvel em água e solução de ácido cítrico 2% por filtragem e leitura em espectrofotômetro de chamas .....	29
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31
4.5.1. Solubilização do fonolito do Planalto de Poços de Caldas – MG.....	31
4.5.2. Solubilização do verdete do Cedro do Abaeté – MG.....	35
4.6. CONCLUSÕES .....	42

5. CAPÍTULO III ESTUDO E AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE K <sub>2</sub> O DAS ROCHAS FONOLITO E VERDETE AVALIANDO OS EFEITOS DAS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E O TEMPO DE INCUBAÇÃO.....	43
5.1. RESUMO.....	44
5.2. ABSTRACT.....	45
5.3. INTRODUÇÃO .....	46
5.4. MATERIAL E MÉTODOS .....	47
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	48
5.5.1. Dinâmica de liberação de K do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG....	48
5.5.2. Dinâmica de liberação de K do verdete do Cedro do Abaeté, MG.....	51
5.6. CONCLUSÕES .....	55
6. CAPÍTULO IV AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO AGRÍCOLA DO FONOLITO E DO VERDETE COMO FONTE DE K PARA AS CULTURAS DO CAFÉ ARANUÃ ( <i>Coffea</i> sp), MILHO ( <i>Zea mays</i> L.) e RESIDUAL PARA A CULTURA DO FEIJÃO ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group) .....	56
6.1. RESUMO.....	57
6.2. ABSTRACT.....	58
6.3. INTRODUÇÃO .....	59
6.4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	61
6.4.1. Preparação das rochas fonolito e verdete para aplicação no solo como fonte de K para as culturas do café aranuã, milho e como cultura residual o feijão.....	61
6.4.2. Experimentos em casa de vegetação utilizando como testemunha as culturas café Aranuã ( <i>Coffea</i> sp), milho ( <i>Zea mays</i> L.) e como cultura residual feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group).....	65
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	67
6.5.1. Resultados dos fatores fenogênicos analisados nos tratamentos com as rochas fonolito e verdete como fonte de potássio na cultura do café aranuã ( <i>Coffea</i> sp), milho ( <i>Zea mays</i> L.) e como cultura residual feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group).....	67
6.5.2. Resultados dos fatores fenogênicos analisados na cultura do café aranuã utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete .....	67
6.5.3. Resultados dos parâmetros nutricionais avaliados na cultura do café aranuã ( <i>Coffea</i> sp) utilizando como fonte de K as rochas verdete e fonolito .....	72
6.5.4. Resultados dos fatores fenogênicos analisados na cultura do milho utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete .....	80
6.5.5. Resultados dos parâmetros nutricionais avaliados na cultura do milho utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete .....	82
6.5.6. Resultados dos fatores fenogênicos analisados nos tratamentos com as rochas fonolito e verdete como fonte de K na cultura de segundo plantio residual do feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> Pinto Group).....	90
6.5.7. Resultados dos parâmetros nutricionais avaliados no segundo plantio residual da cultura do feijão utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete.....	91
6.6. CONCLUSÕES .....	99
7. CONCLUSÕES GERAIS .....	100
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	101
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	102



## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é considerado grande potência no setor agrícola, ocupando posição de destaque internacionalmente na produção de alimentos. Apesar da grande produção agrícola, o território brasileiro é constituído, na sua maior parte, por solos ácidos de baixa fertilidade, pobre em nutrientes, como o N, P e K (MANNING, 2010; MARCHI et al., 2020).

A maior parte dos fertilizantes, principalmente os potássicos, utilizados na agricultura brasileira é importado, o que faz com que o Brasil seja o maior importador de fertilizantes K do mundo, pois além da alta demanda, a produção nacional é baixa. em média 2%, sendo cerca de 96% na forma de cloreto de potássio (KCl) (MARTINS et al., 2015; OLIVEIRA, 2016).

A descoberta de uma mina de K no Brasil no município de Autares em plena Floresta Amazônica em 2013, o extinto Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (DNPM), atual Agência Nacional de Mineração (ANM), concedeu a Potássio do Brasil a liberação para o início das atividades de prospecção dentro da TI Jauary, porém mediante a ações judiciais por se tratar de terras indígenas, até a presente data não se deu início a exploração dessa reserva, todavia, a exploração da reserva de Autazes pode suprir 25% da demanda nacional de K, visto que as necessidades atuais do Brasil são de 7 milhões de toneladas ao ano, diminuindo assim a dependência externa e a importação desse nutriente (FAOSTAT, 2020).

Os fertilizantes potássicos mais utilizados na agricultura, encontram-se na forma de sais de K como o KCl, o  $K_2SO_4$ , o  $K_2SO_4.MgSO_4$  e o  $KNO_3$ . Considerando a grande dependência externa do Brasil para esses fertilizantes, é oportuno considerar fontes não convencionais seguras e, principalmente fontes que apresentem baixo custo. Neste cenário, pesquisas vêm sendo realizadas sobre o possível aproveitamento de rochas silicáticas para produção e/ou aplicação direta como fontes de K, bem como de outros nutrientes na tentativa de reduzir a lixiviação de nutrientes e, também, diminuir a carência de fertilizante e a dependência externa nacional de insumos agrícolas. Estas rochas podem ser aplicadas no solo na forma pura, em misturas ou após serem submetidas a tratamentos térmicos ou químicos (BALDEZ et al., 2018).

Com base na Instrução Normativa nº 5 (IN-5), publicada em 10/03/2016, pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), diversos insumos minerais podem ser utilizados com a finalidade de fertilização de solos, nas categorias de substratos para plantas, remineralizadores, etc. Com as exigências específicas para uso como substrato Classe "E": produto que utiliza, em sua produção, exclusivamente matéria-prima mineral ou sintética, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Com base no Art. 4º da IN-5 (MAPA, 2016), os remineralizadores deverão apresentar algumas especificações, tais como: i) a soma de álcalis (CaO, MgO,  $K_2O$ ) deve ser igual ou superior a 9,0% (p/p); ii) o teor de óxido de potássio ( $K_2O$ ), deve ser igual ou superior a 1,0% (p/p); iii) devem ser respeitados os limites de concentração de alguns elementos/compostos potencialmente tóxicos, quais sejam sílica livre ( $SiO_2$ ) < 25% (v/v); arsênio (As) < 15 ppm; cádmio (Cd) < 10 ppm; mercúrio (Hg) < 0,1 ppm; chumbo (Pb) < 200 ppm. Além disso, devem atender a especificações de granulometria, dentre outras.

Outro conjunto de especificações refere-se à eficiência agrônômica do insumo, que deve ser atestada por instituições públicas ou privadas credenciadas pelo MAPA. A avaliação agrônômica das fontes não-convencionais de nutrientes é de grande importância, uma vez que as mesmas são, em geral, insumos multi-nutrientes, com taxas de solubilização variadas, que irão interferir diretamente no sistema solo-planta (RESENDE et al., 2012; LOBATO; MARTINS, 2016).

Alguns trabalhos publicados, demonstram resultados consideráveis na utilização de rochas como fontes alternativas de K. Dentre essas rochas, podemos destacar o fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG, uma rocha de origem vulcânica, composta principalmente por microclina, ortoclásio, andesina e nefelina, distribuída em todo o mundo e que se apresenta 8,1% de K<sub>2</sub>O (MANCUSO et al., 2014).

Outra rocha que se destaca com potencial agronômico é o verdete do Cedro do Abaeté, MG, uma rocha de origem metassedimentar de granulometria fina com teor de K<sub>2</sub>O de 11,1%. Sua mineralogia é composta por 37% de glauconita, um silicato lamelar hidratado de ferro rico em K, 24% de quartzo recristalizado, em tamanho que varia entre 0,5 e 7 mm, usualmente subarrendado, 14% de matriz argilosa marrom clara; 11% de caulinita, 7% de outras micas, como a muscovita, clorita e biotita, ambas as rochas com grandes reservas em todo o território nacional (SILVA et al., 2012a).

Apesar dos trabalhos utilizando rochas potássicas como fonte de K para o uso agronômico apresentarem resultados satisfatórios, as rochas fonolito e verdete apresentam baixa solubilidade de K para as culturas. Baseando-se neste fato, o desenvolvimento de tecnologias para aumentar o teor de K solúvel dessas rochas é o desafio atual levando em consideração o custo e a concentração de K<sub>2</sub>O final do produto.

Com o objetivo de buscar o melhor aproveitamento do potencial dessas rochas para o uso agronômico ou até mesmo como remineralizadores, aumentando sua solubilização, são necessários estudos detalhados sobre os fatores químicos, físicos e mineralógicos das rochas que estão relacionados diretamente com a sua solubilidade. Neste contexto, o uso de técnicas avançadas como a difratometria de raio-X, difratometria por Luz Síncrotron e análises químicas de alto e baixo potencial de extração se complementam e indicam qual o tipo de tratamento deve ser aplicado nas rochas em estudo para se obter os melhores resultados em solubilidade ou mesmo para o uso agrícola.

Assim, este trabalho tem como objetivo geral avaliar o teor de K solubilizado das rochas potássicas, o Fonolito do Planalto de Poços de Caldas – MG e o Verdete do Cedro do Abaeté – MG, puras e misturadas em dose única (50% das rochas e 50% da matriz orgânica casca de café e das matrizes inorgânicas calcário calcítico, calcário dolomítico e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300°C, 600°C, 800° e 1000°C, utilizando como extrator água e solução de ácido cítrico 2%.

Avaliar a dinâmica de liberação de K dos tratamentos das rochas em estudo calcinados nas temperaturas citadas acima, sem mistura em água e solução de ácido cítrico 2%. Após os testes de laboratórios, utilizar as rochas *in natura* e calcinadas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café como fonte de K para as culturas do café aranuã, milho e feijão em casa de vegetação, no qual será avaliado os fatores fenogênicos e o teor dos macronutrientes (N, P, K, Mg, Ca e S) e micronutrientes (Fe, B, Mn) acumulados na biomassa seca da parte aérea com o objetivo de avaliar a eficiência dos tratamentos e das rochas como fonte de K para as culturas citadas, tendo como testemunha o KCl.

Os objetivos específicos são:

- (i) Verificar o efeito da calcinação na dinâmica de liberação de K das rochas mencionadas, *in natura* nas temperaturas 300°C, 600°C, 800°C e 1000°C.
- (ii) Avaliar a utilização dos calcários calcítico e dolomítico como fundente no processo de solubilização das rochas;
- (iii) Avaliar as proporções de K total convertido à K-trocável e solúvel em água e em solução de ácido cítrico a 2% ao longo dos tratamentos;
- (iv) Avaliar a dinâmica da liberação de K<sub>2</sub>O ao longo do tempo em água e solução de ácido cítrico 2% das rochas fonolito e verdete *in natura* e calcinadas as temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C sem mistura;

- (v) Avaliar os dados fenogênicos e o teor dos macros e micronutrientes acumulados na biomassa seca da parte aérea das culturas café aranuã (*Coffea sp*), milho (*Zea mays L*) e feijão carioquinha (*Phaseolus vulgaris*) como cultura residual, em casa de vegetação utilizando as rochas citadas como fontes alternativas de K, tendo como testemunha o KCl.

Para tal, esta tese foi dividida em quatro Capítulos:

- i. Capítulo I - Caracterização mineralógica e química das rochas silicáticas fonolito e verdete submetidas ao tratamento térmico;
- ii. Capítulo II – Solubilização das fontes alternativas de K fonolito e verdete: Efeitos das temperaturas de calcinação das rochas puras e associadas m/m com as matrizes inorgânicas calcário calcítico, dolomítico,  $K_2CO_3$  e com a matriz orgânica casca de café.
- iii. Capítulo III – Estudo da avaliação da dinâmica de liberação de K das rochas fonolito e verdete.
- iv. Capítulo IV – Potencial do uso agrícola do fonolito e do verdete como fonte de K, para as culturas do café aranuã (*Coffea sp*), milho (*Zea mays L.*) e como cultura residual para a cultura do feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*).

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Rochas como Fontes Alternativas de Elementos Minerais**

O Brasil é apresenta um grande potencial agrícola, sendo que o país não é alto suficiente na produção de fertilizantes, e importa aproximadamente 95% desse produto, na forma de KCl (CASTRO & LEITE, 2018). Mediante este cenário, é evidente a necessidade de buscar alternativas para gestão da fertilidade do solo, destinada à produção agrícola para sustentabilidade. Segundo Silva (2007), para ser mais sustentável, a agricultura deve ser altamente resiliente, potencialmente eficaz, economicamente viável, ambientalmente aceitável e socialmente justo. Assim para melhorar a sustentabilidade agrícola, a rochagem, técnica que consiste na aplicação do pó de rocha diretamente no solo com o objetivo de alterar positivamente os parâmetros de fertilidade, tem potencial de aplicabilidade na agricultura, a médio e longo prazo, dependendo da solubilidade e reação com o solo (TAVARES et al., 2018).

Vale ressaltar que apesar dos benefícios da aplicação de rocha em pó de silicato diretamente no solo, está técnica apresenta como principal limitação a baixa capacidade e reatividade das fontes minerais de nutrientes (GUELF-SILVA et al., 2013).

Os fertilizantes convencionais utilizados atualmente têm como característica uma grande solubilidade que refletem numa rápida e efetiva resposta ao aumento da produtividade agrícola, porem a utilização de grandes quantidades desses fertilizantes aumenta muito o custo da produção agrícola e os riscos relacionados a contaminação ambiental dependendo do solo e das doses que são aplicados (SAATH; FACHINELLO; ARLEI, 2018).

A utilização do pó de rocha, pode contribuir positivamente com a remineralização dos solos, principalmente em regiões do Brasil onde o índice pluviométrico é alto, ocorrendo grande perdas dos nutrientes por lixiviação e outros processos, a baixa solubilidade dessas rochas e o alto teor de alguns nutrientes encontrado nessas matrizes tornam susceptíveis de serem usadas em áreas agrícolas como fertilizantes alternativos (MARTINS et al., 2015).

Parte desses nutrientes está preso na matriz sólida das partículas das rochas, levando décadas a centenas de anos para se solubilizarem no solo, dependendo das condições edafoclimáticas. Alguns materiais rochosos, podem apresentar efeitos residuais mesmo após muitos ciclos de cultivo. Portanto, é necessário conhecer a solubilidade e disponibilidade desses elementos para plantas (RIBEIRO et al., 2010).

Neste contexto, a utilização de rochas silicáticas como fontes de nutrientes pode contribuir para a redução do consumo de fertilizantes industriais e assim reduzir consideravelmente o custo da produção agrícola no Brasil (PESSOA et al., 2015).

### **2.2. Consumo e Produção de K no Brasil**

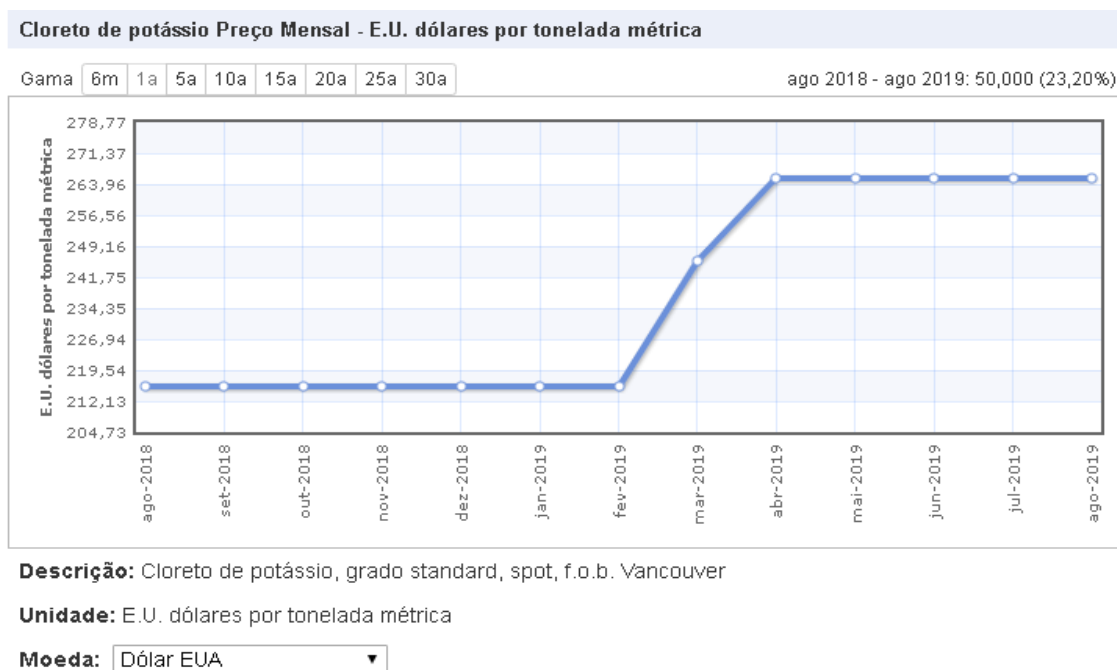
A grande maioria dos solos brasileiros são solos muito intemperizados, ácidos e de baixa fertilidade natural, para compensar essas características, mais de 28 milhões de toneladas de fertilizantes são utilizadas na agricultura brasileira, porém cerca de 75% a 80% desses insumos são importados (MORETTI, 2015). Em 2019 o consumo de fertilizantes na agricultura brasileira foi de 36,6 milhões de toneladas, sendo que 29,5 milhões de toneladas foram importados. O mercado prevê que a importação em 2020 deve ser 3% menor que em 2019, cerca de 28,6 milhões de toneladas (UDOP, 2020).

A produção nacional que se concentra no Complexo Taquari-Vassouras, em Sergipe, com a produção diminuindo nos anos de 2016 (316,4 103 t), 2017 (306,2 103 t), 2018 (201,2 103 t)

2019 houve uma redução na produção de 37% (OLIVEIRA, 2014; NASCIMENTO; MIRANDA, 2015; BOLETIM DO SETOR DE MINERAL, 2019).

Em virtude do déficit da produção nacional, comparado com o grande consumo do produto, principalmente na forma de KCl cerca de 90% e 5% na forma de K<sub>2</sub>S, o Brasil situa-se como grande importador de K tendo como principais fornecedores a Alemanha, Bielorrússia, Canadá, Israel e a Rússia (OLIVEIRA, 2015). Vale ressaltar que o consumo interno deste nutriente, apresenta taxa de crescimento maior que os demais nutrientes, pois no país as culturas que mais vem crescendo, são aquelas que apresentam maior demanda de K nas misturas de fertilizantes, como, por exemplo a cultura da soja (HERRENDORF; SCHOELLMAN, 2015).

De acordo com o DAILY FERTILIZER (2018), o consumo de K no Brasil foi de 64 milhões de toneladas em 2017 e em 2018 o consumo atingiu os 66 milhões de toneladas. Aliado a questão da insuficiência da produção interna e ao aumento do consumo interno de K, o preço do KCl, vem em uma crescente e se mantém alto no mercado mundial e no primeiro trimestre de 2019 o custo por tonelada foi em média US 263,96 conforme ilustrado da Figura 1 (INDEX MUNDI, 2019).



**Figura 1.** Variação do preço do KCl nos anos de 2018 a 2019. Fonte: (INEX MUNDI, 2019).

### 2.3. Caracterização Química e Mineralógica do Fonolito

Pelas razões supracitadas é necessária a utilização de fontes alternativas de K. O Brasil dispõe de reservas de minerais potássicos de baixa solubilidade, especialmente na forma de rochas silicáticas (SANTOS et al., 2015). Entre essas rochas com potencial para serem utilizadas como fontes alternativas de K, se destacam o fonolito do Planalto de Poços de Caldas e o verdete do Cedro do Abaeté, ambas localizadas no estado de Minas Gerais (TEIXEIRA et al., 2015a; SANTOS et al., 2017).

O fonolito é uma rocha de origem vulcânica, com grande abundância no Planalto de Poços de Caldas, localizada no Sul de Minas Gerais. É caracteristicamente uma rocha alcalina de ocorrência nacional, porém no município de Poços de Caldas no Sul de Minas Gerais se destaca pela ocorrência de fonolitos porfiríticos que se caracterizam quimicamente por

apresentarem teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ , variando de 6,22% até 9,22%, o teor de  $\text{K}_2\text{O}$  variando de 4,60% até 7,37% e baixo teor  $\text{SiO}_2$ , variando de 51,6% até 56,7% (DOS SANTOS, 2015; TEIXEIRA et al., 2015a).

Andrade et al. (2005) após estudos, classificou o fonolito como sendo uma rocha ígnea, de origem vulcânica tendo como mineral essencial feldspato potássico, plagioclásios e feldspatóides, destacam que se trata de uma rocha de composição intermediária (entre félsica e máfica) de textura afanítica a porfírica, distribuída em todo o mundo e que se destaca pela elevada porcentagem de  $\text{K}_2\text{O}$  cerca de 9%, o que tem estimulado o estudo dessa rocha como fonte alternativa e fertilizante de liberação lenta (TEIXEIRA et al., 2015a).

Dada a complexibilidade da mineralogia do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, é necessário definir os procedimentos analíticos apropriados, que permita caracterizar satisfatoriamente a constituição química e a biodisponibilidade dos elementos presentes na rocha. Para que haja uma melhor caracterização das matrizes inorgânicas, uma das principais análises realizadas para caracterização desses elementos são as técnicas de difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS) e análise química por via úmida e ensaio de chama (BERTOLINO, 2005; TEIXEIRA et al., 2015a).

Teixeira et al. (2010) em um trabalho de caracterização do fonolito do Planalto de Poços de Caldas (MG), pelas técnicas de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura caracterizou a composição química do fonolito (% m/m) como sendo basicamente constituída de 52,44%  $\text{SiO}_2$ ; 23,37%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 9,06%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 8,40%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 3,85%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,84%  $\text{CaO}$ ; 0,61%  $\text{TiO}_2$ ; 0,13%  $\text{MnO}$ ; 0,10%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . A análise dos resultados de DRX, indicou que a composição mineralógica da rocha é formada principalmente por microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), andesina  $[(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8]$  e nefelina  $[(\text{Na,K})\text{AlSi}_4\text{O}_4]$ .

Dos Santos Teixeira et al. (2015), após análise dos resultados da composição química do fonolito (FRX) de Poços de Caldas, indica que a rocha contém um teor de cerca de 7% de  $\text{K}_2\text{O}$ , e altos teores de  $\text{SiO}_2$  (55,6%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (21,6%) outros nutrientes requeridos pelas plantas, como Si, Fe, Ca, Mn, e P.

Buscando fontes alternativas de K para a cultura de café, MANCUSO (2012) conduziu um experimento com o objetivo de avaliar a eficácia do fonolito moído em fornecer K para esta cultura. O autor descreveu as características químicas da rocha fonolito procedente da Mineração Curimbaba do município de Poços de Caldas (MG), como sendo constituída por 8,42% de  $\text{K}_2\text{O}$ , 52,5% de  $\text{SiO}_2$ , 1,58 de  $\text{CaO}$ , 0,05% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 20,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 7,53% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Em um estudo sobre a solubilização das rochas fonolito de Poços de Caldas e o verdete de do Cedro do Abaeté, como fontes alternativas de K utilizando os ácidos húmicos e cítrico e uma matriz orgânica casca de café, PESSOA et al. (2015), após as análises de (DRX), encontraram que a composição mineralógica do fonolito é composta principalmente por microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), andesina  $[(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8]$  e nefelina  $[(\text{Na,K})\text{AlSi}_4\text{O}_4]$ .

## 2.4. Caracterização Química e Mineralógica do Verdete

O verdete é uma designação regional de um conjunto de rochas areno-pelíticas e pelíticas, metassedimentar, de coloração esverdeada, devido a presença da glauconita e ao  $\text{Fe}^{2+}$  que substitui cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , na estrutura desse mineral (LIMA et al., 2007; SILVA; LANA, 2015).

Embora a composição mineralógica do verdete não seja unânime as análise supracitadas permitiram a identificação de alguns minerais como a glauconita ( $\text{K}_2(\text{MgFe})_2\text{Al}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12}$ ) (5-8% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) pertencente ao grupo das micas, além da

muscovita ( $\text{KA}_{12}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) (7-10% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) e biotita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) (7-12% de  $\text{K}_2\text{O}$ ). (LIMA; UHLEIN; BRITO, 2007; PIZA et al., 2011; MOREIRA et al., 2016) Além dos minerais pertencentes ao grupo das micas citados acima, a rocha ainda é constituída essencialmente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), clorita serpentina ( $(\text{MgAl})_6(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), illita ( $\text{KA}_{12}[(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), feldspatos e minerais opacos, com porcentagem de K variando de 7 a 14% (PIZA et al., 2011; SANTOS et al., 2015; SANTOS et al., 2017).

Ocorre com abundância na Serra da Saudade, formadas no final do Neoproterozóico localizada no centro-oeste mineiro, nos municípios Abaeté, Biquinhas, Cedro do Abaeté e Paineiras (PIZZA, 2011; SANTOS et al., 2017).

Segundo Moreira et al. (2016), além do K que pode variar de 7 a 14% dependendo das diferenciações das camadas, observa-se também a ocorrência de outros nutrientes importantes para o desenvolvimento das plantas tais como Mg (1,98%), Ca (0,14%) e P (0,134%), estes dois últimos em pequenas quantidades (PIZA et al., 2011).

Contudo, alguns trabalhos conduzidos com o objetivo da utilização do verdete como fonte de K, demonstram que a rocha apresenta alta resistência ao intemperismo, por essa razão uma baixa solubilidade o que inviabiliza respostas tão eficientes do uso *in natura* quanto comparadas pelo uso de adubos convencionais solúveis. (MARTINS et al., 2015; SANTOS et al., 2015; SILVA; LANA, 2015).

Segundo Leite (1985), a utilização de rochas ricas em K como o verdete se faz necessário aumentar sua solubilidade, aplicando tratamentos capazes de alterar ou até mesmo destruir as estruturas cristalinas dos minerais como a calcinação ou mesmo ataque químico com ácidos de alto peso molecular. Assim, tornar sua utilização na agricultura viável.

SILVA et al. (2012a), conduziram um experimento no qual avaliou o beneficiamento e a caracterização do verdete de Cedro do Abaeté, como fonte de K para desenvolvimento de fertilizantes alternativos, neste experimento os autores avariaram a solubilidade da rocha em diferentes extratores como ácido cítrico  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ , ácido oxálico  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  e solução Mehlich-1 ( $\text{HCl } 0,05 \text{ molL}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ molL}^{-1}$ ). Após as análises os autores concluíram que em solução ácida somente uma parcela de  $\text{K}_2\text{O}$  encontra-se solúvel, porém utilizando como extrator a solução de ácido oxálico  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ , 11,1% do  $\text{K}_2\text{O}$  total contido na rocha foi solubilizado, demonstrando o potencial dessa rocha para aplicação como fertilizante alternativo de liberação lenta, em culturas que demandem K em longo prazo, como por exemplo culturas perenes.

## 2.5. Uso, Disponibilização e Solubilização do K nas Rochas Fonolito e no Verdete

A agricultura é uma das principais bases da economia do Brasil, principalmente pelas condições climáticas favoráveis. No entanto, o clima tropical, também, favorece a rápida decomposição das rochas que torna os solos brasileiros ácidos e pobres em nutrientes. Assim, para recuperar a produtividade dos solos são utilizadas elevadas quantidades de fertilizantes, classificando o Brasil, como um dos maiores consumidores de K do mundo (MARTINS et al., 2010; SANTOS et al., 2015; MARCHI et al., 2020).

Como mencionando anteriormente, o Brasil dispõe de grandes reservas de minerais potássicos de baixa solubilidade na forma de rochas silicáticas, como as rochas fonolito e verdete, com potencial para serem utilizadas como fontes de K de liberação lenta nas atividades agrícolas (MARTINS et al., 2010; SILVA; LANA, 2015; CASTRO; LEITE, 2018).

Apesar das grandes reservas dessas rochas silicatadas, sua solubilidade é baixa o que está relacionado a diversos fatores, como a mineralogia e química das rochas, fatores relacionados ao solo como pH, textura, microrganismos, as características do relevo, a fatores

ambientais como temperatura e umidade e o tipo de cultura anual e perene ou mesmo pela eficiência de absorção das culturas (MORETTI, 2015). Devido à baixa solubilidade dessas rochas, dentro de um período agrônomico, todos os fatores mencionados acima, não são suficientes para promover a solubilidade dessas rochas e assim ser utilizadas como fertilizante e fonte de K.

Mediante a este contexto, o principal desafio é desenvolver técnicas economicamente viável, e o beneficiamento dessas rochas com o objetivo de aumentar o teor de K solúvel, entre essas técnicas podemos destacar a utilização de microrganismos que atuam na solarização dessas rochas silicatadas, a utilização de ácidos de alto e baixo peso molecular e a calcinação dessas rochas em diferentes temperaturas (VAN STRAATEN, 2007; MARCHI et al., 2020).

Com o objetivo de aumentar a solubilidade dessas rochas, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos, utilizando diferentes técnicas para tornar o teor de K solúvel dessas rochas.

Dentre esses trabalhos, cabe citar o trabalho realizado por Hand e Lee (2006) no qual o mesmo avaliou a ação de bactérias *Bacillus megaterium* na solubilização de minerais como micas, illita e ortoclásio, através da produção de ácidos orgânicos. Foi demonstrado que bactérias solubilizadoras de K, tais como *Bacillus mucilaginosus*, pela ação de ácidos orgânicos, aumentou a disponibilidade de K no solo para as plantas.

Na mesma linha de pesquisa, com o objetivo de aumentar a solubilidade das rochas silicatadas, Assad et al. (2006) analisou a solubilização de duas rochas para a liberação de K, em uma rocha ultramáficas alcalina, coletada em Lages, Santa Catarina, e um flogopitito coletado em Carnaíba, na Bahia. As rochas foram caracterizadas contendo teor de K de 3,32% e 5,13% respectivamente. Foi analisado no experimento a solubilização das rochas descritas utilizando o fungo *Aspergillus niger*, que se destaca na solubilização de rochas fosfáticas pela produção de ácidos orgânicos. Após as análises os autores chegaram à conclusão que o *niger* proporcionou um aumento da taxa de solubilização de K contido nos minerais das rochas estudadas demonstrando que as rochas estudadas têm potencial como fontes de K.

Meurer e Castilhos (2001), utilizaram o ácido oxálico para liberação de K nas frações granulométricas de dois solos do Rio Grande do Sul. Foram utilizadas amostras de Gleissolo Háplico e de Chernossolo Ebânico no qual foram extraídas 3,4% de K-total no Gleissolo e 6,2% do K-total no Chernossolo.

Gonçalves (2012) buscando fontes alternativas de potássio, estudou o potencial e a solubilidade em água e ácido cítrico do verdete da região de Abaeté, MG, misturadas com dois tipos de calcários, calcítico e dolomítico, nas proporções 75% de Calcário (C) e 25% de Verdete (V); 50%C e 50%V; 25%C e 75%V; 0C e 100%V e calcinadas (800°). Após as análises o autor verificou que a calcinação e o resfriamento rápido aumentaram a disponibilidade de K<sub>2</sub>O, porém o aumento da proporção de calcário em relação ao verdete ocasionou em uma diminuição na solubilidade de K, porém no tratamento 0C:100V calcinado por uma hora na temperatura de 800°C houve um aumento significativo na concentração de K<sub>2</sub>O para a solução.

Ainda sobre a solubilização do potássio nas rochas fonolito e verdete, Andrade, Martins e Mendes (2002) descreve que a ação de plantas, por meio da exsudação de ácidos orgânicos e microrganismos, por meio de reações químicas, orgânicas e inorgânicas no mineral, ou mesmo a aplicação de ácidos orgânicos direto nas rochas podem aumentar a solubilidade e a disponibilidade do potássio dessas rochas para as plantas.

Silva et al. (2012b), conduziram um trabalho no qual realizaram testes de incubação do verdete com dois ácidos orgânicos, cítrico e oxálico e extrator de Mehlich-1, quanto a capacidade de liberar K ao longo do tempo. Após o período de incubação de 75 dias, o ácido oxálico foi capaz de solubilizar 750mg L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O da rocha, o que vale a 11% do teor total do K da rocha.



Com relação à calcinação, Teixeira et al. (2015a), avaliaram o comportamento térmico da rocha fonolito com objetivo de produzir fertilizante potássico. Os autores avaliaram a rocha calcinada as temperaturas de 300, 600, 900, 1000, 1100 e 1200°C. Após as análises foi possível observar que a rocha calcinada nas temperaturas de 600 e 1200°C apresentaram teor de K<sub>2</sub>O liberado de aproximadamente 2%, o dobro da rocha *in natura*, comprovando que a calcinação é uma técnica promissora na solubilização das rochas potássicas e na liberação de K<sub>2</sub>O.

Moretti (2015), conduziu um experimento no qual utilizando o verdete, avaliou a calcinação em diferentes temperaturas acrescida de fundentes com altos teores de cálcio e baixos teores de magnésio. Após os resultados das análises o autor pode constatar que a rocha calcinada a temperatura de 1200°C proporcionou um aumento na solubilidade de potássio da ordem de 100 vezes em relação ao observado no verdete *in natura*.

Martins et al. (2015) conduziram um experimento afim de aumentar a solubilidade do verdete para a produção de fontes alternativas de K, a partir da rocha. Para isso, as misturas de verdete e calcário foram tratadas termoquimicamente em proporções variadas. Após as análises dos resultados, a mistura que proporcionou o maior teor de K<sub>2</sub>O para a solução foi a mistura de 75% de verdete e 25% de calcário calcinado, representando um aumento de 3,7 vezes em relação ao verdete *in natura*.

### **3. CAPÍTULO I**

## **CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS ROCHAS SILICÁTICAS FONOLITO E VERDETE SUBMETIDA AO TRATAMENTO TÉRMICO**

### 3.1. RESUMO

O K é o nutriente mais comumente aplicado na agricultura brasileira, principalmente como cloreto de potássio (KCl), sendo um dos principais macronutrientes presentes no solo. O clima tropical aqui predominante, propicia aos solos brasileiros ambientes oxidantes e solos de pH ácido, o qual se torna escasso este nutriente, vital para as plantas. Entretanto, é possível encontrar elevados teores de K em minerais como feldspatos alcalinos, micas, rochas ultramáficas, rochas sedimentares e rochas metamórficas. Dessa forma, devido ao grande desenvolvimento do agronegócio, e por não ser auto suficiente na produção de fertilizantes, o país demanda por fontes alternativas de K. Nesse contexto, foi realizada a caracterização química e mineralógica de duas rochas silicáticas com teor apreciável de K, o fonolito do Planalto de Poços de Caldas e o Verdete de Cedro de Abaeté, Minas Gerais, assim como, a avaliação da influência na solubilização do K a partir de tratamentos térmicos que as rochas foram submetidas em mufla. As caracterizações das rochas foram desenvolvidas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX). A avaliação dos resultados de FRX mostra que o fonolito possui 56,1% em massa de  $\text{SiO}_2$ , com ausência de quartzo, 22,4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e um teor considerável de 8,1% de  $\text{K}_2\text{O}$ , referente a presença de feldspatos alcalinos e feldspatóides. O verdete nos resultados de FRX, demonstrou alto teor de  $\text{SiO}_2$  64,65%, observado pelos resultados de DRX pela presença de quartzo. Há também um teor de  $\text{K}_2\text{O}$  apreciável, de 11,1% da massa de  $\text{K}_2\text{O}$  referente a presença de glauconita. Na etapa de tratamento térmico, as rochas foram aquecidas por 2 horas em mufla nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. As modificações estruturais nas rochas foram acompanhadas por DRX que constatou que em temperaturas mais elevadas de calcinação ocorre uma modificação na estrutura das rochas, uma diminuição e o desaparecimento total dos picos da fase cristalina referente ao microclínio, sanidina e egirina foram observados no fonolito, enquanto no verdete o desaparecimento dos picos de difração de raios X referentes à glauconita e a permanência de quartzo mesmo na temperatura mais elevada avaliada neste estudo.

**Palavras-chave:** Calcinação. Rocha potássica. Superaquecimento. Temperatura.

### 3.2. ABSTRACT

K is the crop nutrient most commonly applied in Brazilian agriculture, mainly as potassium chloride (KCl), it is one of the main macronutrients present in the soil. Due to the predominant tropical climate here, it provides Brazilian soils with oxidizing environments and acidic pH soils, which makes this nutrient scarce, vital for plants, but it is possible to find high levels of K in minerals such as alkaline feldspars, micas, in rocks ultramafic, sedimentary and metamorphic rocks. Thus, due to the great development in the agribusiness sector, the country demands for alternative sources of K which grows considerably. In this context, the chemical and mineralogical characterization of two silicatic rocks with appreciable K content, the phonolite of the Planalto de Poços de Caldas and the Verdete de Cedro do Abaeté, Minas Gerais, was carried out, as well as the evaluation of the thermal treatment that the rocks were subjected in a muffle, it influenced the solubilization of the K present in the rock. The characterization of the rocks was developed by the techniques of X-ray diffraction (DRX), X-ray fluorescence (FRX). The evaluations of the FRX results shows that the phonolite has 56.1% by weight of SiO<sub>2</sub>, with no quartz, 22.4% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a considerable content of 8.1% of K<sub>2</sub>O, referring to the presence of alkaline feldspars and feldspathoids. The verdigris in the FRX results showed a high SiO<sub>2</sub> content of 64.65%, as observed by the XRD results due to the presence of quartz. There is also an appreciable K<sub>2</sub>O content, about 11,1% of the K<sub>2</sub>O mass referring to the presence of glauconite. In the heat treatment stage, the rocks were heated for 2 hours in a muffle furnace at temperatures of 300, 600, 800 and 1000°C. The structural changes in the rocks were accompanied by XRD which found that at higher temperatures of calcination there is a change in the structure of the rocks, a decrease and the total disappearance of the peaks of the crystalline phase referring to microcline, sanidine and egirine were observed in the phonolite, while in the verdigris, the disappearance of X-ray diffraction peaks related to glauconite and the permanence of quartz even at the highest temperature evaluated in this study.

**Key words:** Potassic rock. Phonolite. Verdigris. Description. Calcination.

### 3.3. INTRODUÇÃO

O K é um nutriente vital para as plantas, encontrado em elevados teores em minerais como feldspatos alcalinos, micas, em rochas ultramáficas, rochas sedimentares e rochas metamórficas (MARTINS et al., 2015). Os principais minerais de K são a silvita (KCl) e a carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A silvinita é uma mistura de halita (NaCl) e silvita (KCl), principalmente pelo seu elevado teor de  $\text{K}_2\text{O}$  e alta solubilidade (SILVA et al., 2012a).

O Brasil se destaca pela grande produção agrícola, porém a disponibilidade de nutrientes nos solos é baixa, principalmente o K, por essa razão o país se tornou um grande consumidor de fertilizantes minerais de alta solubilidade como o KCl, no qual a maior parte é importada. Em 2018, o uso de óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) atingiu cerca de 5,8 milhões de toneladas no país (ANDA, 2018; BOLDRIN et al., 2019).

As reservas oficiais de sais de K, no Brasil são baixas, concentradas principalmente nos estados de Sergipe (Bacia Sedimentar de Sergipe) e Amazonas (Bacia Sedimentar do Amazonas-Solimões), sendo a produção brasileira restrita a uma única mina de Vassouras no estado de Sergipe com a produção de sais de K cobrindo apenas 2% das necessidades do país (MAPA, 2018; FAOSTAT, 2020).

Mediante a esse cenário da alta dependência dos fertilizantes potássicos, rochas de baixa solubilidade que apresentam K podem ser utilizadas como fonte alternativa deste nutriente, sendo aplicadas diretamente no solo como fertilizantes de liberação lenta ou como remineralizadores. Dentre estas rochas o fonolito do Planalto de Poços de Caldas e o verdete do Cedro do Abaeté se destacam por apresentar teores consideráveis de  $\text{K}_2\text{O}$  (BOLDRIN et al., 2019).

O fonolito do Planalto de Poços de Caldas, se destaca pelo alto teor de K que pode variar entre 8 a 9% de  $\text{K}_2\text{O}$ , o qual vem sendo estudado como fonte alternativa de fertilizante de liberação lenta de K (TAVARES et al., 2018). É uma rocha de origem vulcânica insaturada em sílica e, por essa razão, é impossível a presença de quartzo em equilíbrio químico nesta rocha (TEIXEIRA et al., 2012). Sua mineralogia básica é constituída principalmente por microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), feldspato alcalino (principalmente ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), mais raramente sanidina ( $\text{K, NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), feldspatóides (principalmente nefelina [ $\text{(Na,K)AlSi}_3\text{O}_8$ ]) e piroxênios sódicos (egirina ( $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) predomina, mais raramente egirina-augita) (MANCUSO et al., 2014; PESSOA et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2015a).

Sua composição química apresenta 52,9% de  $\text{SiO}_2$ ; 22,4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7,3% a 8% de  $\text{K}_2\text{O}$ ; 4,8% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,5% de CaO e 0,16% de MgO (TEIXEIRA et al., 2012).

O verdete de Cedro do Abaeté - MG, é uma rocha sedimentar com teor de  $\text{K}_2\text{O}$  que pode variar de acordo com a literatura de 6 a 14%, com potencial na fabricação de sais de K ou na aplicação direta no solo como remineralizador de solo. Sua coloração verde se deve a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura da glauconita ( $\text{K}_2(\text{MgFe})_2\text{Al}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12}$ ), que é seu principal constituinte, um silicato lamelar hidratado, no qual o cátion interlamelar predominante é o  $\text{K}^+$ , podendo haver também os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (RESENDE et al., 2006; BALDOTTO et al., 2011; MARTINS et al., 2015).

Além da glauconita, segundo Pessoa et al. (2015), sua composição mineralógica é composta por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), clorita serpentina ( $(\text{MgAl})_6(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) e ilita ( $\text{KAl}_2[(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ ).

Deste modo, para maximizar os recursos destas rochas como fonte alternativa de K para o uso agrícola, faz-se necessário o conhecimento detalhado das características físicas, químicas e mineralógicas dessas rochas. A maior riqueza de detalhes na caracterização, pode ser alcançada utilizando diferentes metodologias analíticas, como a difratometria de raios-X

(DRX), no qual permite a identificação de minerais que constituem as rochas, bem como a verificação da composição química do material pela técnica fluorescência de raios X (FRX) e a quantificação dos teores pela digestão total ou parcial por diferentes metodologias analíticas (MARTINS et al., 2015).

Neste contexto, o objetivo deste capítulo, foi caracterizar as rochas fonolito do Planalto de Poços de Caldas e o verdete do Cedro do Abaeté, MG, pelas técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), para identificação da composição química das rochas e difratometria de raios X (DRX) o que permitirá a identificação de minerais que a constituem as rochas.

### **3.4. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.4.1. Preparação das amostras de fonolito e verdete**

A amostra de fonolito, foi doada para estudo pela Mineração Curimbaba, no qual foi extraída do município de Poços de Caldas-MG e a amostra de verdete foi extraída do Município Cedro do Abaeté ambos localizadas no estado de Minas Gerais. As rochas foram submetidas a um pré tratamento, que consiste em britagem e moagem, utilizando um britador de mandíbulas e um moinho rotativo de bola. Em seguida, realizou-se a separação granulométrica do material em peneira de 150 mesh (0,104 mm), o material que não passou pela peneira voltou ao moinho e repetiu-se o procedimento, até que toda a amostra atingisse a granulometria desejada, a fim de aumentar a área de superfície específica das partículas.

Após a preparação das amostras, 40 g das rochas moída foram calcinadas por 2 (duas) horas, nas temperaturas: 300, 600, 800 e 1000°C, cujos ensaios de calcinação foram realizados em forno mufla Quimis® 220v 1200°C. O resfriamento das amostras foi lento, sendo mantidas dentro da mufla, até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para a caracterização mineralógica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e submetidas às técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX).

#### **3.4.2. Caracterização por fluorescência de raios-X (FRX)**

A determinação química quantitativa por Fluorescência de Raios X (FRX), foi realizada em um equipamento PanAlytical, modelo AXIOS MAX, utilizando o método standardless (análise semi-quantitativa) para leitura das amostras. As amostras foram preparadas por fusão na diluição de 1 para 10 utilizando como fundente a mistura de boratos ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  -  $\text{LiBO}_2$ ) da Maxxiflu. Para obtenção da análise química semiquantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software Spectra plus v.1.6 no modo standardless method, ou seja, sem curva de calibração específica.

#### **3.4.3. Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)**

A identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras das rochas *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, foram caracterizadas mineralogicamente por difratometria de Raios-X (DRX) em aparelho Bruker D2-Phaser (Tubo de Cu com filtro de Ni, detector LynxEye® e o slit primário com abertura de 0,3 mm, operado em 30 kV e 15 mA). As lâminas foram preenchidas com material finamente moído em almofariz de ágata e sem orientação (em pó) e analisadas no intervalo de 4 a 70° 2 $\theta$ , em uma velocidade angular de 0,02 °2 $\theta$ /s em modo por passos com tempo de leitura de 0,5 segundos por passo. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker DiffracPlus.

### 3.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.5.1. Resultados das análises de caracterização do fonolito e do verdete por fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados das análises da composição química do fonolito do Planalto de Poços de Caldas e do verdete do Cedro do Abaeté - MG, *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, pela técnica de fluorescência de raios-X, (FRX), podem ser demonstrados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 1.** Porcentagem da composição química do fonolito de Poços de Caldas *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX).

Fonolito/Elemento Químico	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
	----- % -----					
<i>in natura</i>	54,8	21,8	8,1	4,5	1,4	0,17
300°C	56,3	21,8	8,1	4,2	1,9	0,17
600°C	55,4	23,2	8,3	5,1	1,2	0,20
800°C	56,5	23,5	8,2	5,1	1,1	0,19
1000°C	57,9	21,8	8,2	4,6	2,1	0,15

Os resultados da composição química do fonolito pela técnica de (FRX), (Tabela 1) demonstram que a rocha possui elevados teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in natura*, o que pode contribuir para baixa solubilidade desta rocha.

Resultados semelhantes foram encontrados por Teixeira et al. (2015a), realizando um estudo, sobre o comportamento térmico do fonolito, o mesmo utilizado neste trabalho, para a produção de fertilizantes. Após os resultados das análises da composição química do fonolito pela técnica de (FRX), os autores constataram que a rocha era constituída principalmente por SiO<sub>2</sub> 55,6% e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,6%, o teor de K<sub>2</sub>O foi considerável cerca de 7%, além de CaO e MgO, nutrientes requeridos pelas plantas.

Dos Santos Teixeira et al. (2012), após as análises de (FRX), descreve que o fonolito contém teores altos de SiO<sub>2</sub> (55,6%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21,6%) e um teor considerável em torno de 7% de K<sub>2</sub>O.

Na mesma linha de pesquisa, Pessoa et al. (2015), avaliaram a solubilização do fonolito mediante a meios ácidos e após os resultados das análises de (FRX) os autores descreveram que a rocha é constituída por 52,9% de SiO<sub>2</sub>; 22,4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,3% de K<sub>2</sub>O; 4,8% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,5% de CaO e 0,16% de MgO. Pode se evidenciar que os resultados deste estudo, corroboram os resultados de estudos anteriores, o que ressalta a possibilidade do uso desta rocha para a agricultura.

Sah (2005), citado por Teixeira et al. (2015a), afirma que o fonolito é uma rocha classificada como uma rocha intermediária, já que o teor de sílica (SiO<sub>2</sub>), é de aproximadamente 55%, baseado na classificação de acordo com o teor de sílica, o que foi comprovado pelos resultados das análises deste trabalho.



**Tabela 2.** Porcentagem da composição química do verdete do Cedro do Abaeté in natura e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C pela técnica de fluorescência de raios X (FRX).

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>MnO</b>
	----- % -----									
Verdete in natura	57,8	15,9	11,1	6,7	0,06	2,6	0,08	0,8	0,08	0,1
300°C	59,4	15,9	11,0	6,3	0,12	2,6	0,09	0,8	0,08	0,07
600°C	58,3	17,2	11,3	7,1	0,04	2,9	0,08	0,8	0,04	0,07
800°C	59,4	17,5	11,2	7,1	0,03	2,7	0,08	0,8	0,04	0,07
1000°C	58,5	15,9	11,2	6,8	0,17	2,6	0,09	0,8	0,11	0,07

Para os resultados das análises obtidos pela técnica de fluorescência de raios X (Tabela 2) pode-se observar que o verdete do Cedro do Abaeté é composto principalmente por SiO<sub>2</sub> (59,16%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16,48%) e um teor considerável de K<sub>2</sub>O (11,16%).

Os resultados das análises de difratogramas de raios X demonstram que a mineralogia da rocha é constituída principalmente por quartzo e minerais aluminios e silicatos o que explica o teor elevado de Si e Al.

O teor expressivo de K do verdete do Cedro do Abaeté pode ser atribuído a presença da glauconita que é o principal mineral potássico da rocha (SILVA et al., 2012b). Como pode ser observado, a rocha apresenta teores consideráveis de outros nutrientes essenciais para as plantas como MgO, CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o teor de K<sub>2</sub>O da rocha, está na média aos valores encontrados na literatura que podem varia de 6% a 14%, o teor encontrado neste estudo, é superior ao teor descrito por Silva et al. (2012b) que observaram valores aproximados de 7%. Estes valores podem variar de acordo com a microrregião onde a rocha foi extraída.

Ckroyd et al. (2014) descrevem que os maiores teores de K<sub>2</sub>O (9,30%) encontrados no verdete do grupo Bambuí estão associados aos intervalos com maior concentração de glauconita. Resultados que corroboram com os dados apresentados por Moreira et al. (2016) que observaram vários níveis enriquecidos em K, com teores de K<sub>2</sub>O entre 8 e 12%, sendo que as maiores concentrações estão associadas aos níveis mais ricos em glauconita.

Silva et al. (2012a), conduziram um experimento para caracterizar o verdete do Cedro de Abaeté, em fluorescência de raios-X (FRX). Os autores constataram que a composição química da rocha verdete *in natura* é constituída de 64,65% de SiO<sub>2</sub>, 13,52% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,71% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,14% de CaO, 1,98% MgO, 0,24% de Na<sub>2</sub>O, 6,95% de K<sub>2</sub>O, 0,02% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,74% de TiO<sub>2</sub>, 0,11 MnO, 0,134% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,01% de SrO, 0,07% de BaO.

A composição química do Verdete do Cedro de Abaeté, mostra-se semelhante a alguns resultados encontrados na literatura, como o de Silva et al. (2012a) e Moreira et al. (2016).

Com o resultado da análise de fluorescência de raios-X (FRX), das amostras *in natura* e calcinadas nas temperaturas citadas na Tabela 2, foi possível observar que a calcinação não alterou os teores dos nutrientes disponíveis na rocha, principalmente para os teores de K<sub>2</sub>O, entretanto, pode ter promovido modificação na estrutura cristalina dos minerais o que pode alterar a solubilidade da rocha (SILVA et al., 2012a, 2012b).

### **3.5.2. Resultado das análises de caracterização do fonolito *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C por difratometria de raios-X (DRX)**

A análise do difratograma de raios X (DRX) do fonolito (Figura 2a) sem calcinação, demonstra que a composição mineralógica da rocha é formada por muscovita (KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>[OH]<sub>2</sub>), ortoclásio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - feldspato alcalino), erigina (NaFe[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]), analcima ((Na,K[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>O), nefelina (Na,K[AlSiO<sub>4</sub>]). Praticamente não houve alteração da estrutura mineral da rocha na temperatura de calcinação de 300°C (Figura 2b). Na temperatura de calcinação de 600°C (Figura 2C) é possível observar picos do mineral sanidina (K,Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]), com predomínio do mineral nefelina (Na,K[AlSiO<sub>4</sub>]). Nas temperaturas mais elevadas de calcinação 800°C (Figura 2d) e (1000°C 2e) é possível visualizar o aparecimento do mineral leucita (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) e o desaparecimento total no mineral analcima na temperatura de calcinação de 1000°C. A rocha não possui quartzo em sua composição mineralógica apesar do alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>).

Este resultado é semelhante ao encontrado por Andrade et al. (2005) e por Teixeira et al. (2015a) que acrescentaram que o fonolito é formado principalmente por feldspatos alcalinos e feldspatóides. Os resultados encontrados, também evidenciam os dados obtidos



No difratograma da amostra calcinada a 800°C (Figura 2d), observou-se a diminuição dos picos da fase cristalina referente ao microclínio ( $KAlSi_3O_8$ ). Já na temperatura de 1000°C, (Figura 2e) observou-se o desaparecimento total da fase cristalina referente aos minerais microclínio ( $KAlSi_3O_8$ ), sanidina [ $(K,Na)AlSi_3O_8$ ] e egirina [ $NaFe(Si_2O_6)$ ]. É possível verificar na temperatura 1000°C o abaulamento da linha base, indicando o início de formação de fase vítrea, devido à fusão dos feldspatos potássicos e feldspatóides, fontes de metais alcalinos do fonolito. A formação desse material amorfo atrai fortemente os íons de Na, tornando o nutriente menos disponível, tendo ainda a presença de cristais.

Segundo a literatura, esperava-se elevar o teor de K, pois os íons de  $Na^+$  tem maior afinidade eletrônica por esse material amorfo por conta do seu raio iônico ser menor que do  $K^+$ , sendo assim este íon é fortemente ligado aos grupos  $O_2$  terminais, dos tetraedros de ( $SiO_4$ ) e octaedros de alumínio ( $AlO_4^{5-}$ ), tornando os íons de K mais disponíveis (DAY, 1976; LE LOSQ; NEUVILLE, 2013). Porém, isto não foi observado, houve um declínio no teor de K nas temperaturas mais elevadas de calcinação.

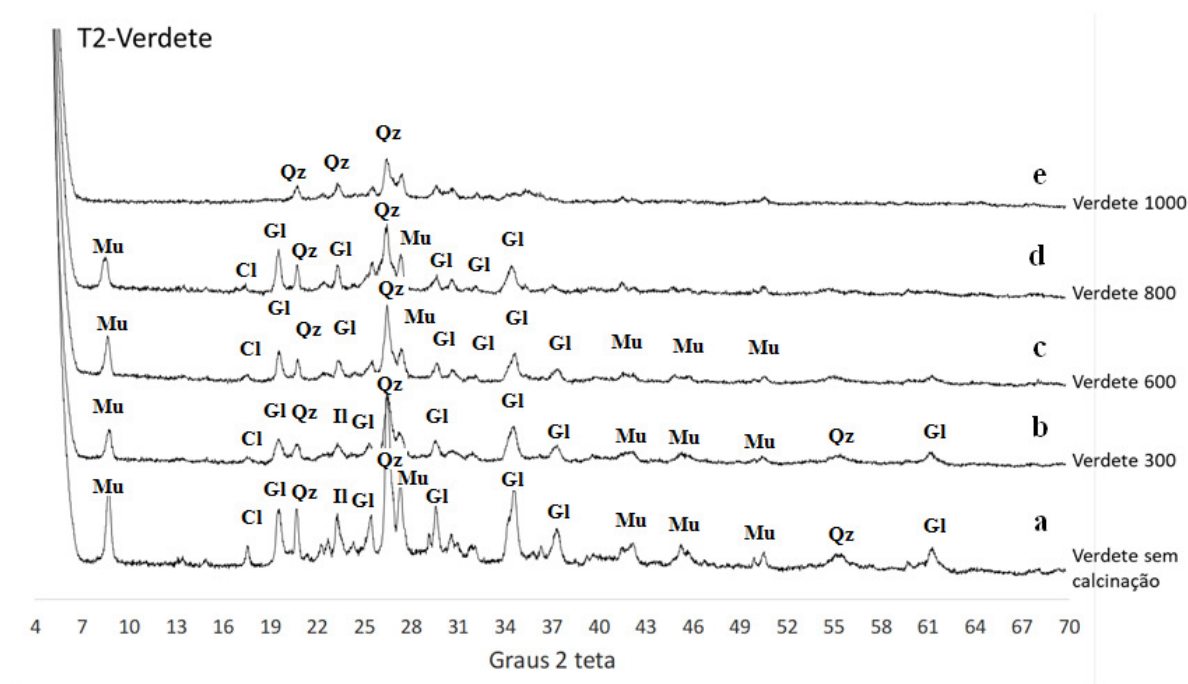
Teixeira et al. (2015a), observaram que o fonolito calcinado a temperaturas acima de 1000°C, ocorre a formação de material sem qualquer fase cristalina, portanto, material amorfo, diminuindo assim o teor de K pela forte atração pelos íons de K, resultados que corroboram com os resultados encontrados neste estudo.

Na amostra calcinada a 600°C (Figura 2c), ocorre a modificação na estrutura cristalina dos minerais que formam o fonolito, ocorrendo a transformação da analcima em leucita uma grande expansão no volume da rede cristalina desses minerais, aumentando a solubilidade e consequentemente a solubilidade de K, conforme observado por Teixeira et al. (2015a).

### **3.5.3. Resultado das análises de caracterização do verdete in natura e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C por difratometria de raios-X (DRX)**

Os resultados das análises de difratograma de raios X da amostra de verdete do Cedro do Abaeté *in natura* pode ser observado na Figura 3a. Após interpretação das análises, pode-se determinar que a composição mineralógica do verdete é constituída principalmente por glauconita ( $K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$ ), quartzo ( $SiO_2$ ), clorita ( $(Mg,Al,Fe)_{12}[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_{16}$  (Fórmula geral do grupo) e ilita ( $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$  (apresenta sempre uma considerável substituição iônica) e muscovita ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ ), não foi observado a presença de serpentinita na amostra estudada.

Pessoa et al. (2015) relatam que a mineralogia do verdete é composta principalmente por glauconita ( $K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$ ), quartzo ( $SiO_2$ ), clorita serpentina ( $(MgAl)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$ ) e ilita ( $KAl_2[(SiAl)_4O_{10}][OH]_2$ ), evidenciando os resultados deste estudo, exceto a serpentinita.



**Figura 3.** Difratoograma de raios X (DRX) da rocha verdete, in natura e calcinada nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. **Cl** = Clorita  $(\text{Mg, Al, Fe})_{12}[(\text{Si, Al})_8\text{O}_2](\text{OH})_{16}$ . **Gl** = Glaucionita  $(\text{K}_2(\text{MgFe})_2\text{Al}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12})$ ; **II** = Ilita  $(\text{K, H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ ; **Mu** = Muscovita  $(\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2)$ ; **Qz** = Quartzo  $(\text{SiO}_4)$ .

Após estudos com amostras de verdete do Cedro de Abaeté – MG, Santos et al. (2015), concluíram que, de maneira geral, as amostras eram compostas por 37% de glauconita, 24% de quartzo, 14% de matriz argilosa marrom-clara, 7% de micas e 7% de óxido de ferro, podendo conter zircão, microclima, feldspato potássico, albita, mica branca, clorita e opacos. A porcentagem de K varia entre 7% a 14%.

Silva et al. (2012a), utilizando as técnicas DRX, FRX e espectroscopia infravermelho (IV), destaca o verdete como fonte alternativa de K por apresentar uma porcentagem alto teor do nutriente entre 6 e 14% tendo como principal mineral constituinte a glauconita.

Na mesma linha de pesquisa, Moreira et al. (2016), após resultados de difratometria de raios X, descreve que na fração argilosa da rocha com cor verde escuro, foram identificados os minerais majoritários como a glauconita, feldspato potássico, quartzo e ilita. Toledo et al. (2011) conduziram um estudo sobre a utilização do verdete do Cedro de Abaeté como fonte alternativa de K, com o objetivo de determinar sua mineralogia, as amostras foram submetidas a estudo no microscópio eletrônico de varredura (MEV), no qual os autores observaram grãos de quartzo e mica dispersos na matriz da rocha. A glauconita e a ilita encontram-se em granulometria muito fina de hábito lamelar, resultados semelhantes encontrados neste estudo.

As transformações mineralógicas do verdete podem ser vistas nos resultados das análises de difratogramas de raios X das amostras da rocha calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, estão apresentados na Figura 3b, 3c, 3d e 3e.

Após os resultados das análises, é possível observar que as micas, glauconita e muscovita, tiveram alteração na estrutura mineral devido ao efeito da calcinação e por consequência, promoveu alterações na estrutura físico-química da rocha, sendo possível verificar o desaparecimento de alguns minerais, ou a presença foi detectada em menor quantidade de picos a partir da temperatura de 600°C, principalmente da glauconita, clorita e muscovita.

Quando comparado os espectros obtidos da amostra *in natura* (Figura 3a), é possível verificar a existência de picos que demonstram a presença da muscovita, porém esses picos vão diminuindo à medida que se eleva as temperaturas de calcinação e o total desaparecimento na temperatura de calcinação de 1000°C (Figura 3e). O mesmo pode ser identificado pelos espectros das bandas da glauconita, na temperatura de 800°C (Figura 3d) ainda é possível observar a presença de pico referente ao mineral, o que desaparece totalmente na temperatura de 1000°C (Figura 3e), destruindo a estrutura cristalina das micas, sendo a maior fonte de K<sub>2</sub>O da rocha (CURI; KAMPFE MARQUES, 2005).

Observa-se que nos espectros obtidos da amostra da rocha calcinada a 300°C (Figura 3b), em comparação com a amostra *in natura* (Figura 3a), quase não houve alteração nos resultados e nos picos apresentados, pois até essa temperatura de calcinação não ocorre alteração na estrutura cristalina dos minerais.

É possível observar na temperatura de 1000°C o mesmo comportamento do fonolito, formação de uma nova fase mineral, com aparecimento de um material amorfo que pode ser representado no difratograma pelo abaulamento da linha base do diagrama, o que não foi observado na temperatura de 800°C (Figura 3d).

Resultados semelhantes foram observados por Silva et al. (2016), no qual calcinaram o verdete nas temperaturas de 800, 1000 e 1200°C. A glauconita se manteve presente na amostra calcinada na temperatura de 800°C, porém nas temperaturas de 1000°C e 1200°C, ocorreu o desaparecimento do pico relativo a esse mineral, com o surgimento de um abaulamento da linha base do difratograma, o que representa a formação de um material amorfo ocorrendo a formação de um material vítreo, com a presença do mineral quartzo.

De acordo com Tedrow (1966), a glauconita submetida a variação de temperatura pela técnica de calcinação, apresenta quatro curvas endotérmicas. Na faixa de temperatura de 150°C a 360°C, ocorre a perda de água por evaporação de suas interfaces e os picos endotérmicos. Na faixa de temperatura de calcinação de 560°C a 975°C é a desidroxilação da estrutura glauconítica, diminuindo assim sua ocorrência na temperatura de 800°C e desaparecendo completamente na temperatura acima de 975°C. Com relação a muscovita, seu comportamento térmico está associado aos cátions octaédricos e intercalares, sendo visto o mesmo comportamento nas faixas de temperaturas analisadas na glauconita (FANNING et al., 1989).

Resente et al. (2005) verificaram o desaparecimento de algumas micas na faixa de temperatura de 600 a 1000°C, enquanto, na variação de temperatura de 200°C a 500°C ocorre a substituição de minerais primários tornando mais estáveis nessas temperaturas conforme descrito por Vidal-Torrado et al. (2007).

Pode ser observado também que mesmo na faixa de temperatura de 800°C a 1000°C há presença de quartzo. Este comportamento pode ser explicado pois este mineral se cristaliza a temperaturas mais baixas, sendo resistente à temperaturas mais elevadas, seu ponto de fusão é alto em torno de 1710°C, porém observou-se a redução da intensidade do pico em relação ao difratograma do verdete *in natura*, indicando que houve alteração na estrutura cristalina do mineral. O mineral ilita, um silicato do grupo das micas, apresentou seu pico característico reduzido na temperatura de 600°C, comportamento semelhante a glauconita e a muscovita, para a ilita pode ter havido uma transformação total ou parcial no mineral, este mineral apresenta cerca de 7% no teor K<sub>2</sub>O da rocha, o que pode aumentar a disponibilidade de K.

Os resultados mostram que a calcinação a temperaturas mais elevadas, que 800°C podem destruir a estrutura cristalina da maioria dos minerais, sendo evidenciada pela diminuição dos picos de identificação, o que pode ser observado até para os minerais mais resistentes as altas temperaturas como o quartzo. Além da destruição da estrutura cristalina dos minerais, é possível a cristalização de novos minerais de acordo com a variação das temperaturas de calcinação.

Santos et al. (2016), após avaliar as transformações minerais e as propriedades agronômicas do verdete através do tratamento térmico e químico, aplicadas no solo para a produção de eucalipto, milho e grama, cultivados sequencialmente nos solos tratados com a rocha, os autores descreveram que o verdete continha em sua composição mineralógica principalmente glauconita e microclina como minerais cristalinos de K, porém após o tratamento térmico ocorreu modificações na estrutura cristalina onde ocorreu a formação de silvita e arcanita, modificando a composição mineralógica da rocha.

### 3.6. CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados de FRX, é possível identificar, que o fonolito é uma rocha vulcânica, constituída principalmente por sílica cerca de 54,5% e o teor de  $K_2O$  foi de 8,1%. Na avaliação dos resultados de DRX, a composição mineralógica do fonolito é constituída principalmente por feldspatos potássicos, sem a presença de quartzo.

A interpretação dos resultados de FRX, demonstra que o verdete é uma rocha metassedimentar com alto teor de sílica 58% e com teor de K em torno de 11,1%, sua composição mineralógica de acordo com os resultados de DRX é constituída principalmente por quartzo e glauconita.

O tratamento térmico mostrou uma possível modificação na estrutura cristalina das rochas na faixa de temperatura entre 600 a 1000°C.

Portanto, apesar dos teores consideráveis de K das rochas estudadas, são necessários mais estudos sobre a aplicação dessas rochas na agricultura como fonte alternativas de K.



## **4. CAPÍTULO II**

### **SOLUBILIZAÇÃO DAS FONTES ALTERNATIVAS DE K FONOLITO E VERDETE: EFEITOS DAS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E ASSOCIADAS M/M COM MATRIZES INORGÂNICAS E ORGÂNICA**

#### 4.1. RESUMO

Dentre os macronutrientes, o K tem um papel essencial no crescimento das plantas, desempenha funções enzimáticas, atua na produção de carboidratos, na regulação osmótica, na divisão celular e na resistência da planta ao ataque de pragas e na maioria das espécies vegetais é o segundo elemento exigido em maior quantidade pelas plantas. Devido à alta dependência dos fertilizantes potássicos, as rochas silicáticas como o fonolito e o verdete surgem como fonte alternativa deste nutriente, porém existe restrições ao uso desses materiais devido à sua baixa solubilidade. Por essa razão, este estudo objetivou avaliar a solubilidade das rochas fonolito e verdete *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C. As rochas foram calcinadas com e sem associação com três matrizes inorgânicas, calcário calcítico, dolomítico e  $K_2CO_3$ , sem variação nas doses (m/m) e uma matriz orgânica, casca de café. Após a calcinação, as amostras, seguiram para os testes de solubilidade para extração de  $K_2O$  em água e solução de ácido cítrico 2%. O processo de calcinação seguido de resfriamento à temperatura ambiente, proporcionou maior disponibilidade de K para as amostras sem consorciação. Para os tratamentos com o carbonato de menor teor de Mg, ocasionou a diminuição na solubilidade de K principalmente na faixa de temperatura de 800 e 1000°C para ambas as rochas, quanto para o carbonato com maior teor de Mg, houve um aumento gradual da solubilidade em relação as temperaturas de calcinação. Os tratamentos em que houve o enriquecimento das rochas com  $K_2O$ , foi observado o mesmo comportamento sendo observado a maior disponibilidade de K das misturas com casca de café e  $K_2CO_3$ , calcinados na faixa de temperatura de 600 a 800°C. Resultados que corroboram os dados obtidos das análises de DRX no qual demonstra que as rochas calcinadas acima de 600°C, ocorre modificação na rede cristalina dos minerais que constituem a rocha, promovendo maior solubilidade e disponibilidade de  $K_2O$ .

**Palavras-Chave:** Extrator ácido cítrico 2%. Extração em água. Mistura com carbonatos.

## 4.2. ABSTRACT

Among macronutrients, K has an essential role in plant growth, performs enzymatic functions, acts in the production of carbohydrates, in osmotic regulation, in cell division and in plant resistance to attack by pests and in most plant species it is the second element required in greater quantity by plants. Due to the high dependence on potassium fertilizers, silicate rocks such as phonolite and verdigris appear as an alternative source of this nutrient, however there are restrictions on the use of these materials due to their low solubility. For this reason, this chapter aimed to evaluate the solubility of phonolite and verdigris rocks *in natura* and calcined at temperatures of 300, 600, 800 and 1000°C. It was evaluated the natural and calcined rocks without association and mixed with two inorganic matrices calcitic and dolomitic limestone without variation in the doses (m / m) and the enrichment of the rocks using an organic matrix, coffee husk and an inorganic matrix  $K_2CO_3$ . After calcination, the samples went on to the solubility tests for  $K_2O$  extraction in water and 2% citric acid solution. The calcination process followed by cooling to room temperature, provided greater availability of K for samples without intercropping. For the treatments of the rocks with the carbonate with less Mg content, it caused the decrease in the K solubility of the samples mainly in the temperature range of 800 to 1000°C for both rocks, as for the carbonate with higher Mg content, a gradual increase in solubility in relation to calcination temperatures. The treatments in which the rocks were enriched with  $K_2O$ , the same behavior was observed, being observed the greater availability of K from mixtures with coffee husk and  $K_2CO_3$ , calcined in the temperature range of 600 to 800°C. Results that corroborate the data obtained from the XRD analyzes in which it shows that the calcined rocks above 600°C, there is a change in the crystalline network of the minerals that make up the rock, promoting greater solubility and availability of  $K_2O$ .

**Key words:** Extractor citric acid 2%. Extraction in water. Mixing with carbonates.

### 4.3. INTRODUÇÃO

Devido à baixa fertilidade natural dos solos brasileiros a adubação potássica é realizada geralmente por sais solúveis em água, com destaque para o KCl. Em virtude da pequena produção brasileira e o alto consumo interno do nutriente, associado a uma taxa de crescimento gradual, superando os demais nutrientes, devido ao crescimento de culturas que demandam uma maior proporção de K nas misturas de fertilizantes, como por exemplo a cultura da soja (HERRENDORF; SCHOELLMAN, 2014; TORQUETI et al., 2016).

De acordo com o Daily Fertilizer (2018), o consumo de potássio no Brasil foi de 64 milhões de toneladas em 2017. Em 2018 o consumo foi ainda maior, cerca de aproximadamente 66 milhões de toneladas. Aliado a questão da insuficiência da produção interna e ao aumento do consumo interno e o preço do cloreto de potássio (KCl), vem crescendo e se mantém alto no mercado mundial. No primeiro trimestre de 2019 o custo por tonelada foi em média US 263,96, um aumento em comparação com os anos anteriores.

Mediante a esse cenário preocupante, a busca por fontes alternativas que possam diminuir o consumo dos fertilizantes potássicos convencionais é uma realidade e o Brasil dispõe de grandes reservas de rochas silicáticas de baixa solubilidade com teor considerável de K, como as rochas fonolito e verdete com ampla distribuição nacional (SILVA et al., 2012a; SANTOS et al., 2015).

Vale ressaltar que para o uso desses materiais na agricultura como fonte de K, existe restrições devido à sua baixa solubilidade e a utilização dessas fontes exige o desenvolvimento de rotas tecnológicas de transformação capazes de torná-las fontes eficientes de fertilizantes.

Entre essas técnicas a calcinação, moagem, fusão com outros materiais e solubilização ácida, são as técnicas atualmente mais estudadas. Todas as técnicas se baseiam em destruir a estrutura cristalina dos minerais para uma maior disponibilidade do K contido principalmente nos minerais com elevado teor de  $K_2O$  (MEENA; MAURYA; VERMA, 2014; BRANDÃO et al., 2014; FLORENTINO et al., 2017; MIRANDA et al., 2018).

Neste contexto, este trabalho objetivou, avaliar os efeitos da calcinação das rochas fonolito do Planalto de Poços de Caldas – MG e o verdete do Cedro do Abaeté – MG *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, como método de solubilização, com a adição de dois fundentes calcário calcítico e calcário dolomítico (m/m), com a finalidade de aumentar a solubilidade de K. Além disso, pretende-se avaliar o enriquecimento das rochas (m/m) com a matriz orgânica casca de café com teor de 5% de  $K_2O$  e com a matriz inorgânica carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) com teor de 56% de  $K_2O$ , utilizando como extrator água e solução de ácido cítrico 2% de baixo poder de solubilização, para avaliar o potencial das rochas como fonte alternativa de K para a agricultura.

## 4.4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.4.1. Preparo das amostras

O trabalho foi conduzido no laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo (DCS), Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras-MG, em parceria com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), no período de dezembro de 2017 a novembro de 2018. Foram utilizadas duas rochas potássicas para o estudo, sendo a primeira o fonólito, encontrado na região do Planalto de Poços de Caldas-MG, e a segunda o verdete, extraído na região do Cedro do Abaeté – MG.

As amostras de fonólito e verdete foram submetidas à britagem e à moagem em um britador de mandíbulas e, um moinho rotativo de bola. Em seguida, realizou-se a separação granulométrica do material em peneira de 150 mesh (0,105 mm) (MAPA, 2007).

Foram pesados 10g das rochas fonólito e verdete foram calcinados em cápsula de porcelana (cadinho) em forno mufla nas temperaturas de 300°C, 600°C, 800°C e 1000°C em cinco repetições.

Durante a calcinação, as amostras foram mantidas nas temperaturas desejadas por duas horas. O resfriamento das amostras foi lento, sendo mantidas dentro da mufla, até a temperatura ambiente.

### 4.4.2. Determinação do K<sub>2</sub>O solúvel em água e solução de ácido cítrico 2% por filtragem e leitura em espectrofotômetro de chama

Após a etapa descrita acima, realizou-se a determinação do K solúvel pelos métodos de extração em água e em solução de ácido cítrico a 2% (MAPA, 2007).

Para a determinação de K<sub>2</sub>O em água, foram pesados 0,5 g das amostras das rochas e transferido para um erlenmeyer de 125 ml em cinco repetições, foram adicionados 100 ml de água destilada. Os recipientes foram aquecidos em chapa até a temperatura de ebulição, mantendo-se a fervura por 10 minutos. Em seguida, os recipientes foram resfriados em temperatura ambiente. Após essa etapa a solução foi filtrada utilizando papel filtro de 150mm, faixa branca, com espessura de 0,20mm, com retenção de partícula de 4 - 7 µM.

Após a filtragem completa da solução, o material foi levado ao espectrofotômetro de chama para a leitura da quantificação de K<sub>2</sub>O (MAPA, 2007).

Para a extração de K<sub>2</sub>O em solução de ácido cítrico 2%, foi pesado 1 g das amostras de rochas em erlenmeyer de 125 ml em cinco repetições, conforme já ilustrado na Figura 13. Para a preparação da solução, foram adicionados a um balão volumétrico com capacidade de 4 litros, 2L de água destilada e 40g do ácido cítrico. O ácido cítrico utilizado foi o fabricado pela Synth®, comercializado na forma granulada, cuja fórmula molecular é C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, com peso molecular de 192,12, solubilidade em água de 60g/100ml a 20°C e pureza de 99,5% acima (o que corresponde a solução de ácido cítrico a 2%), agitado manualmente até a dissolução total do ácido cítrico. Após a preparação da solução foi adicionado aos erlenmeyer contendo 1g das amostras de rochas, 100ml da solução. Para melhor homogeneização foi utilizado uma mesa agitadora a 203 RPM por 30 minutos. Após a etapa de homogeneização, a solução foi filtrada utilizando papel filtro do fabricante Unifil® de 150mm, faixa branca, com espessura de 0,20mm e retenção de partícula de 4 - 7 µM. Foram coletados 50ml da solução e determinado o teor de K pelo espectrofotômetro de chama e convertido para K<sub>2</sub>O conforme metodologia descrita em MAPA (2007).

O segundo e o terceiro tratamento foram compostos por duas misturas de matrizes minerais, fonólito e verdete com calcário calcítico e calcário dolomítico como objetivo de avaliar os calcários como fundentes. Foram pesados 5g do fonólito e do verdete e 5g de calcário calcítico e calcário dolomítico (m/m), misturados *in natura* e calcinados às temperaturas de 300°C, 600°C, 800°C e 1000°C em cinco repetições. Após a calcinação foram seguidos os mesmos procedimentos descritos acima para determinação do K utilizando com extrator a água e a solução de ácido cítrico 2%.

O quarto e o quinto tratamento, foi composto pelas misturas das matrizes minerais, fonólito e verdete com a matriz orgânica casca de café, e com a matriz inorgânica carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), com o objetivo de enriquecer as rochas com  $K_2O$  de origem orgânica e inorgânica. Para o quarto tratamento, enriquecimento com a matriz orgânica, foram pesados 5g do fonólito e do verdete e 5g de casca de café (m/m), com granulometria de 150 mesh (0,105 mm) misturadas *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300°C e 600°C (nas temperaturas de 800°C e 1000°C a casca de café foi incinerada), em cinco repetições. Após a calcinação foram seguidos os mesmos procedimentos descritos acima para determinação do K utilizando com extrator a água e a solução em ácido cítrico 2%. O mesmo procedimento para o quinto tratamento o enriquecimento com a matriz inorgânica, no qual foram pesados 5g das rochas e 5g de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) (m/m). O carbonato de potássio utilizado foi fabricado pela Synth®, comercializado na forma granulada, cuja fórmula molecular é  $K_2CO_3$ , com peso molecular de 138,205 g/mol, solubilidade em água de 18,01528 g/mol a 20°C e pureza de 99,5% acima, misturadas *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300°C, 600°C, 800°C e 1000°C, em cinco repetições.

Os tratamentos quatro e cinco, tiveram como objetivo o enriquecimento das rochas por uma matriz orgânica e inorgânica com alto teor de K para análise da dinâmica de liberação do  $K_2O$  em função do tempo em água e solução de ácido cítrico a 2%.

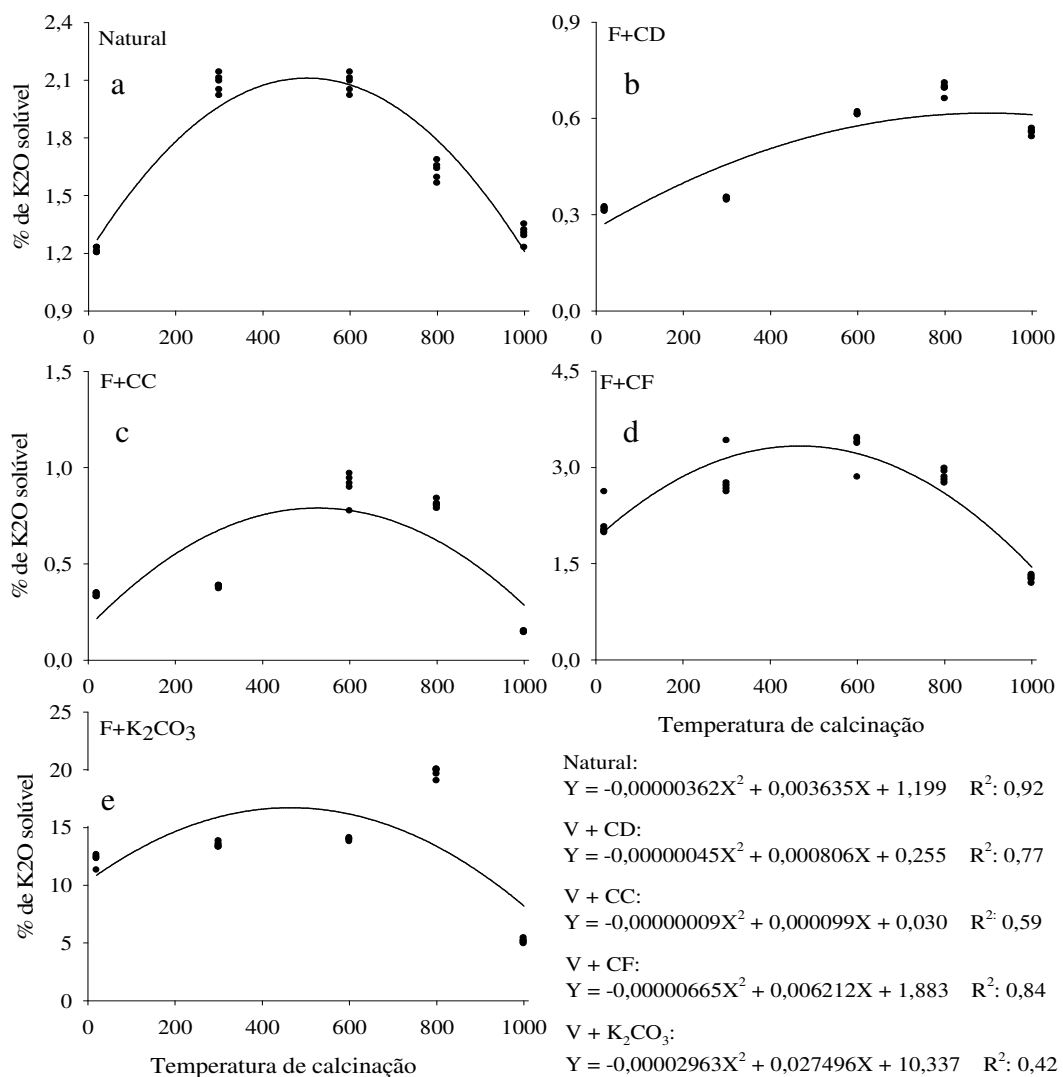
O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com cinco repetições. Após a realização de todas as análises, os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e análise de regressão, quando pertinente. Os teores de  $K_2O$  das misturas foram determinados pelos extratores em água e solução de ácido cítrico 2%, foram plotados em função das temperaturas de calcinação e das misturas das rochas com calcário calcítico, calcário dolomítico, casca de café e carbonato de cálcio ( $K_2CO_3$ ). Os dados obtidos foram submetidos a testes de média e análise de regressão, por meio do software estatístico SISVAR 5,3 ® (FERREIRA, 2011).

## 4.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.5.1. Solubilização do fonolito do Planalto de Poços de Caldas – MG

Vale ressaltar que não foi testado doses distintas dos carbonatos, casca de café e  $K_2CO_3$  em relação ao fonolito ou mesmo ao verdete, as misturas foram constituídas de 50% de cada rocha e 50% de cada substância em associação (m/m). No entanto, sabe-se que a casca de café e o  $K_2CO_3$  possuem respectivamente, 5% e 58% de  $K_2O$ .

Os resultados para o fonólito *in natura* e calcinado nas temperaturas de, 300°C, 600°C, 800°C e 1000°C, misturados a diferentes matrizes orgânica e inorgânica utilizando como extrator solução de ácido cítrico 2%, estão apresentados na Figura 4.



**Figura 4.** Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do fonolito natural (a) e em mistura com calcário dolomítico (b), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em ácido cítrico a 2%. Parâmetros da equação significativos a 5%.

Para o tratamento fonolito calcinado sem mistura nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C (Figura 4a), não houve diferenciação significativa na solubilidade em comparação com a amostra *in natura* (1,22%), o que observa-se temperatura de 300°C e 600°C houve um pequeno acréscimo no teor de K<sub>2</sub>O solubilizado (2,08%) e um decréscimo no teor de K<sub>2</sub>O na faixa de temperatura de 800°C (1,63%) a 1000°C (1,30%) (Tabela 3), comprovando a baixa solubilidade do fonolito (PESSOA et al., 2015).

**Tabela 3.** Teor de K solúvel em solução de ácido cítrico 2% no fonolito *in natura* e calcinado nos distintos tratamentos.

Blend	FSC		300 °C		600 °C		800 °C		1000 °C	
	----- % K <sub>2</sub> O -----									
Fonólito 100%	1,22	C	2,08	C	2,08	C	1,63	C	1,30	B
F + CD	0,32	D	0,35	D	0,61	E	0,69	D	0,58	C
F + CC	0,34	D	0,38	D	0,90	D	0,81	D	0,15	D
F + C.café	2,14	B	2,83	B	3,30	B				
F + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12,22	A	13,48	A	13,95	A	19,73	A	5,15	A

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scoot-Knott a 5% de probabilidade.

O tratamento da mistura com calcário dolomítico (Figura 4b), mostrou efeito positivo na liberação de K para a solução, principalmente quando foi associado com a calcinação, visto que os maiores valores foram obtidos na faixa de temperatura de 600°C (0,61%) a 800°C (0,69%). Esse resultado pode ser explicado pelo efeito fundente do calcário dolomítico, pelos carbonatos, o que facilita a quebra da estrutura dos minerais contidos na rocha. Conforme verificado pelos ensaios de (DRX), na faixa de temperatura mais elevada acima de 900°C o material se torna amorfo com fases contendo K solúvel em água e ácidos fracos (SILVA et al., 2012a).

No tratamento da mistura com calcário calcítico (Figura 4c), foi observado que não houve uma solubilização expressiva quando comparado apenas o efeito de calcinação, não houve diferenças significativas no aumento do K solúvel em relação das temperaturas de calcinação avaliadas, porém foi observado comportamento semelhante obtido na mistura com calcário dolomítico com maior teor de K<sub>2</sub>O observado na faixa de temperatura de 600°C (0,90%) e 800°C (0,81%), com uma grande diminuição no teor solubilizado na temperatura de 1000°C (0,15%), comprovando o efeito dos carbonatos por auxiliar na formação de fases, modificando e quebrando a rede cristalina dos minerais pela introdução de íons de Ca<sup>2+</sup> na estrutura cristalina dos minerais aumentando a disponibilidade de íons de K<sup>+</sup>, porém em temperaturas mais elevadas com a massa dos carbonatos se igualando a massa da rocha na mistura ocorre a retenção dos íons de K conforme descrito acima o que pode ser observado nos resultados obtidos neste estudo (CHRISSANTHOPOULOS et al., 2008).

O tratamento das misturas com a matriz orgânica casca de café (Figura 4d), houve um enriquecimento de 5% de teor de K<sub>2</sub>O. Quando comparado apenas o efeito de calcinação, houve diferenças estatísticas significativas, porém quando associados a calcinação em comparação com a amostra em *in natura* (2,14%) é possível verificar um acréscimo gradativo no teor de K<sub>2</sub>O observado nas temperaturas de 300°C (2,83%) e 600°C (3,30%), pela elevação da temperatura de calcinação e conseqüentemente queimando a casca de café liberação dos íons de K<sup>+</sup> para a solução (DOMENE et al., 2015; DING et al., 2017).

Comportamento semelhante foi obtido nas misturas do fonolito com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com o enriquecimento da rocha com 56% de K<sub>2</sub>O solúvel, no qual após as análises dos resultados se pode constatar que não houve variação estatística significativa, porém quando associado a temperatura de calcinação, é possível verificar uma variação crescente no teor de K<sub>2</sub>O em



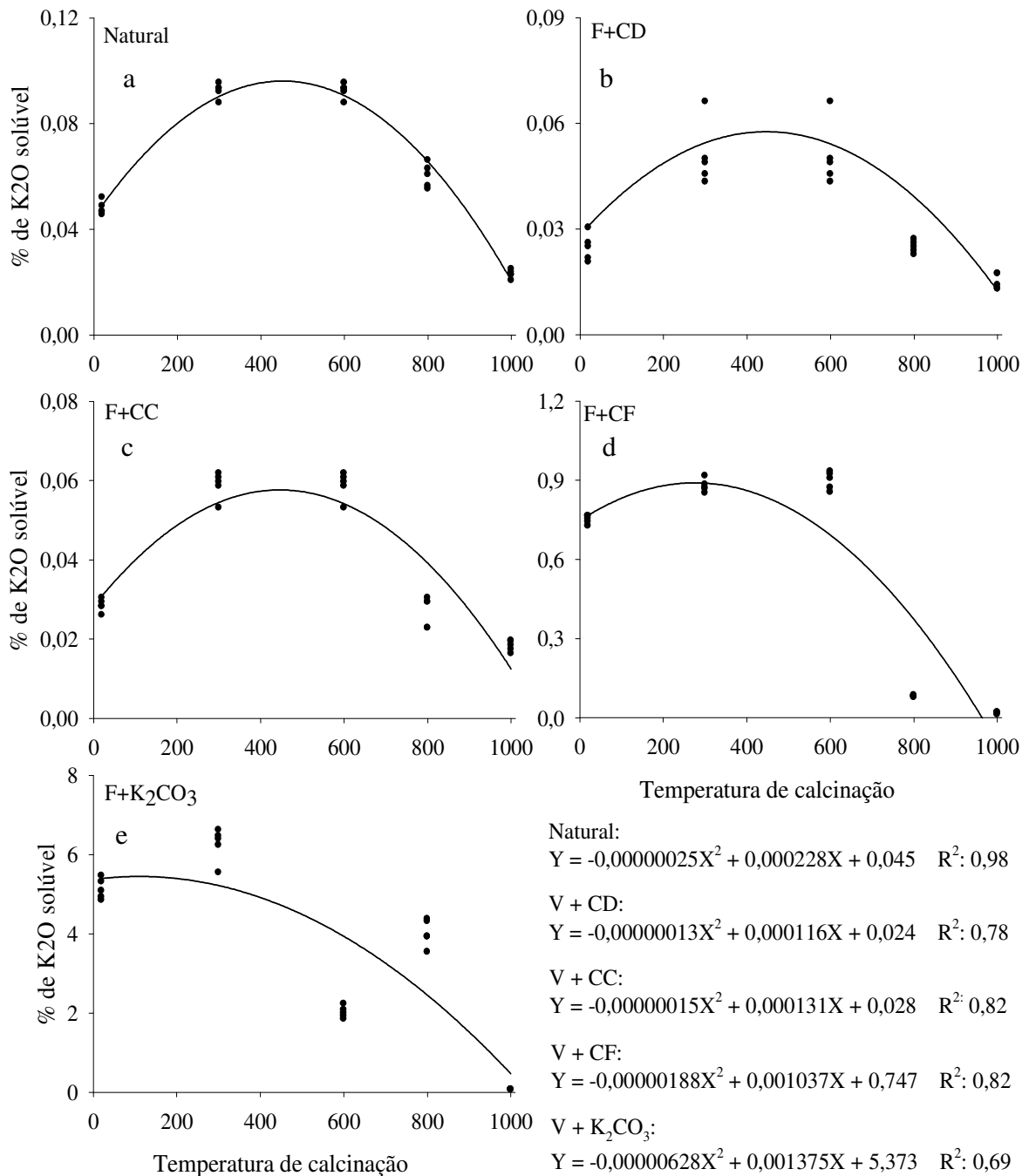
função da temperatura de calcinação com destaque para a faixa de temperatura de 600°C (13,95%) a 800°C (19,73) visto que os maiores teores foram obtidos na temperatura de 800°C.

Na temperatura de 1000°C é possível observar uma diminuição no teor de K<sub>2</sub>O considerável (5,15%), conforme explicado anteriormente em temperaturas mais elevadas de calcinação os íons de K<sup>+</sup> são retidos em fases cristalinas de alta estabilidade na fase vítrea (TEIXEIRA et al., 2015a).

Os resultados da análise de variância para os teores de K do fonolito solúvel em solução de ácido cítrico 2% para os tratamentos observados sem enriquecimento K, mostram que houve diferença significativa na solubilidade obtida em função dos tratamentos (Figura 4). É possível observar que o K extraído nos três tratamentos sem enriquecimento de K, seguiu um modelo quadrático, com o R<sup>2</sup> variando de 0,59, 0,77 e 0,92. Quando se analisa as equações, observou-se que o tratamento que proporcionou maior solubilidade ao fonolito foi a rocha sem consignaçoão (pura) na temperatura de 600°C em relação aos tratamentos que houve o enriquecimento de K<sub>2</sub>O pelas matrizes orgânica (casca de café) e inorgânica (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) teores de K<sub>2</sub>O baixos.

Dentre os dois tratamentos que houve o enriquecimento de K pelas misturas com a rocha, houve uma variação significativa na solubilidade com R<sup>2</sup> variando 0,42 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 0,84 (casca de café). Estes resultados demonstram que o enriquecimento da rocha por uma matriz orgânica com a casca de café de baixo custo e de fácil aquisição no Brasil, pode promover um teor considerável de K<sub>2</sub>O na solução.

Observando as normas regulamentadoras do MAPA (2018), foi realizado a extração do K contido nas rochas fonolito e verdete pelo método oficial de extração em água, no qual foi possível verificar que não houve diferença estatística significativa na solubilidade obtida em função das temperaturas de calcinação e que o teor extraído pela água para o fonolito (Figura 5) foi inferior ao comparado com os teores extraídos pela solução de ácido cítrico 2%, conforme já era esperado, principalmente pela diferença de pH dos extratores, enquanto o extrator a base de água destilada apresenta o pH neutro, a solução de ácido cítrico 2% apresenta pH em torno de 2,3 ocorrendo a formação de complexos por OH e COOH com cátions da solução e da estrutura dos minerais, removendo o K adsorvido no mineral e estrutural, diminuindo a carga negativa retendo o K, conseqüentemente aumentando a solubilidade desses minerais (DATTA; SASTRY, 1993).



**Figura 5.** Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do fonolito *in natura* (a) e em mistura com calcário dolomítico (a), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em água. Parâmetros da equação significativos a 5%.

Extratores ácidos, como, ácido cítrico, tem como principal função quantificar a taxa de liberação de K, dos minerais, esses ácidos podem facilitar o processo de intemperização, principalmente dos minerais primários, pela formação de compostos nos quais o K encontra-se mais disponível (SILVA et al., 2012a; MARTINS et al., 2015).

Este trabalho mostra que a rocha apresenta restrição para o uso agrícola, devido sua baixa solubilidade em água e corroboram com os resultados apresentados por Boldrin et al. (2019). Quando se compara os efeitos da calcinação, não houve diferenças significativas no

teor de K solúvel em água, porém após o enriquecimento da rocha com a matriz orgânica de baixo custo como a casca de café, associado a calcinação na faixa de temperatura de 300°C (0,88%) a 600°C (0,90%) (Tabela 4) obteve-se um aumento significativo no teor de K<sub>2</sub>O oriundos da casca de café solúveis em água em comparação com a rocha *in natura* sem calcinação (0,05%) (Figura 5a) o que faz desse tratamento ser muito interessante em níveis econômicos e ecológicos, como fonte alternativa de K.

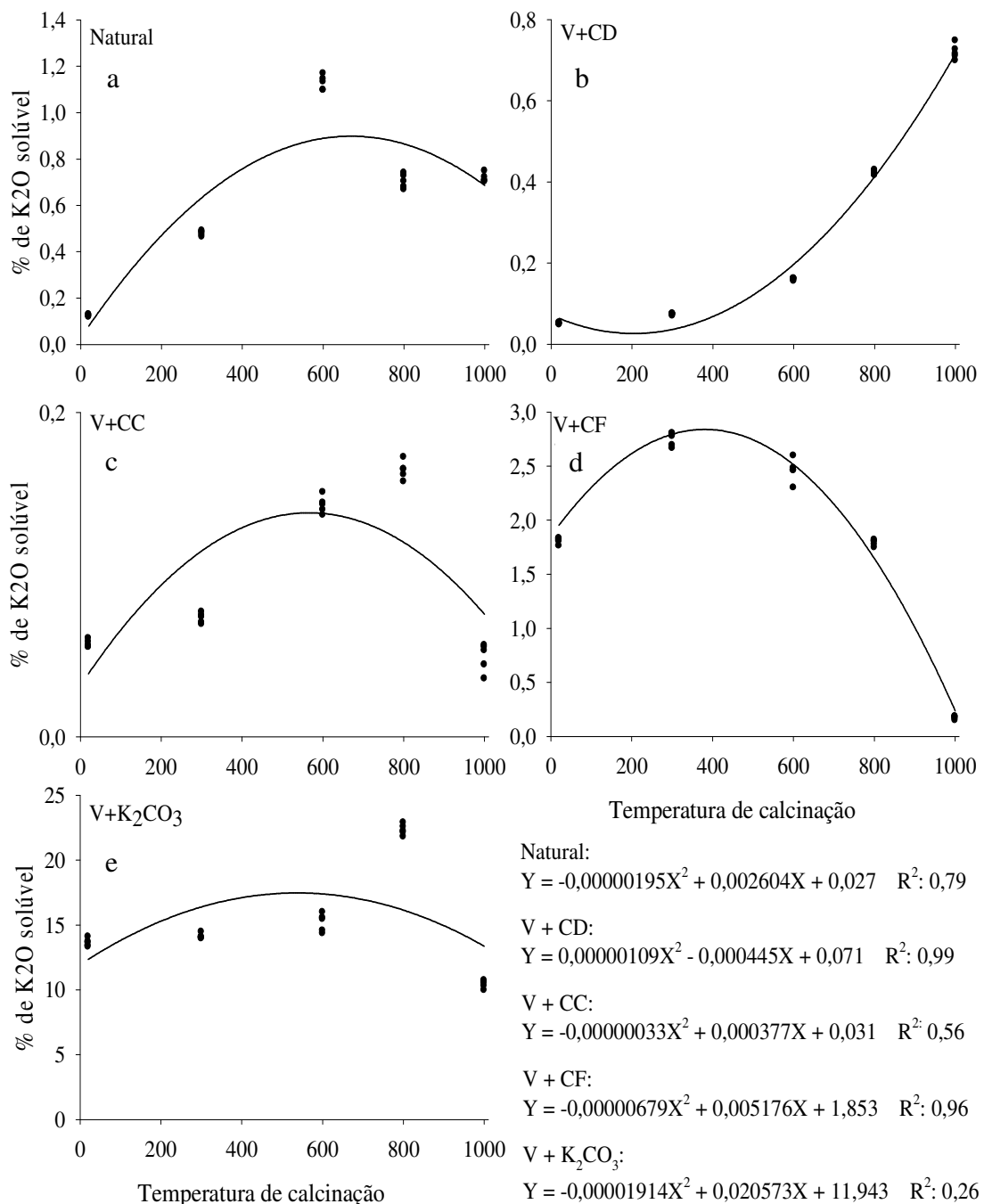
**Tabela 4.** Teor de K solúvel em água do fonólito puro e em mistura, *in natura* e calcinado.

Blend	FSC		300 °C		600 °C		800 °C		1000 °C	
	----- % K <sub>2</sub> O -----									
Fonólito 100%	0,05	C	0,09	C	0,09	C	0,06	B	0,02	B
F + CD	0,02	C	0,05	C	0,05	C	0,02	B	0,01	C
F + CC	0,03	C	0,06	C	0,06	C	0,03	B	0,02	D
F + C.café	0,75	B	0,88	B	0,90	B				
F + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,13	A	6,25	A	2,02	A	4,01	A	0,07	A

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scoot-Knott a 5% de probabilidade.

#### 4.5.2. Solubilização do verdete do Cedro do Abaeté – MG

Os teores de K<sub>2</sub>O solúveis obtido do verdete em função das temperaturas de calcinação e dos tratamentos que a rocha foi submetida utilizando como extrator solução de ácido cítrico 2%, estão apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do verdete *in natura* (a) e em mistura com calcário dolomítico (b), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em ácido cítrico a 2%. Parâmetros da equação significativos a 5%.

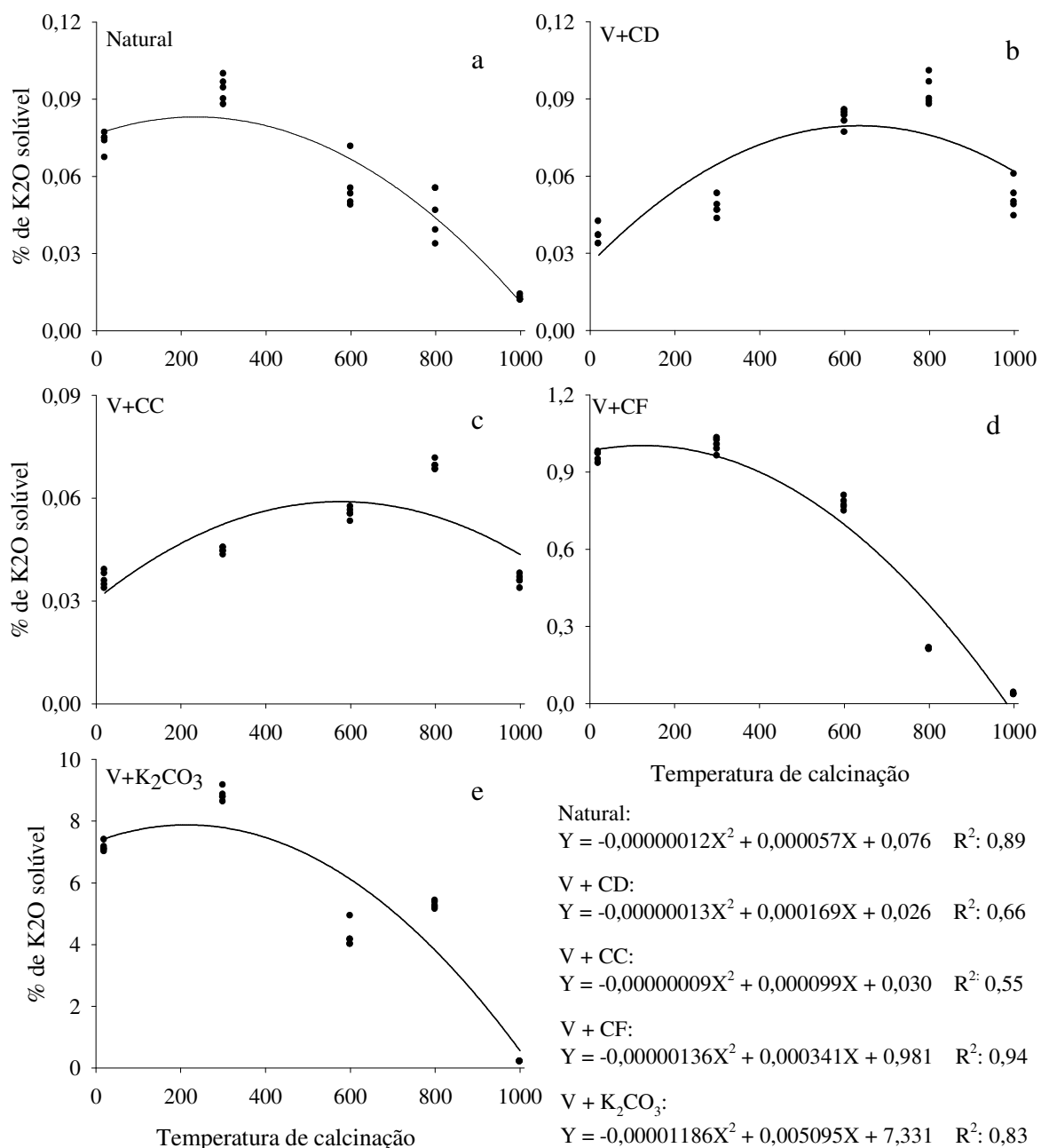
Para o tratamento da rocha *in natura* e calcinada nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C sem associação (Figura 6a), quando comparado apenas o efeito de calcinação, não houve diferenças estatísticas significativas no aumento no teor de K solubilizado, sendo os maiores valores obtidos a partir da faixa de temperatura de 600°C (1,13%) a 1000°C (0,72%) (Tabela 5). O mesmo comportamento pode ser observado para extração de K da mistura em água (Figura 7a), onde a variação de solubilidade em relação a temperatura de calcinação não

houve uma variação significativa, seguindo o mesmo comportamento, porém o maior teor registrado foi na faixa de temperatura de 300°C (0,09%) e 600°C (0,06%).

**Tabela 5.** Teor de K solúvel em solução de ácido cítrico 2% do verdete puro e misturado in natura e calcinado.

Blend	VSC		300 °C		600 °C		800 °C		1000 °C	
	----- % K <sub>2</sub> O -----									
Verdete 100%	0,12	C	0,48	C	1,13	C	0,70	C	0,72	B
V + CD	0,05	C	0,07	D	0,16	D	0,42	D	0,72	B
V + CC	0,06	C	0,07	D	0,14	D	0,16	E	0,05	C
V + C.café	1,98	B	2,75	B	2,46	B				
V + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13,63	A	14,10	A	15,18	A	22,32	A	10,43	A

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scoot-Knott a 5% de probabilidade.



**Figura 7.** Teor de K solúvel em função da temperatura de calcinação do verdete natural (a) e em mistura com calcário dolomítico (b), calcário calcítico (c), casca de café (d) e carbonato de potássio (e). Extração em água. Parâmetros da equação significativos a 5%.

Este resultado pode ser explicado, pois de acordo com as análises de DRX, a partir da temperatura de 600°C ocorre uma diminuição dos picos relacionados a presença a glauconita, a 800°C ainda é encontrado pico de menor intensidade do mineral, porém em temperaturas mais elevadas ocorre a formação de um material amorfo que possui grande afinidade com íons de K<sup>+</sup> diminuindo assim sua solubilidade o que pode ser visto neste trabalho (SILVA et al., 2012a).

No tratamento que consiste da mistura do verdete com calcário dolomítico, avaliando os resultados da análise de variância para os teores de K do verdete solúvel em ácido cítrico

(Figura 6b) e água (Figura 7b), demonstram que houve diferença significativa no teor de  $K_2O$  solubilizado em função da calcinação em diferentes temperaturas, o que se pode observar para este tratamento que a temperatura de calcinação proporcionou um teor mais elevado de solubilidade da rocha foi de  $1000^{\circ}C$  (0,72%) em solução de ácido cítrico 2% e (0,09%) em água na temperatura de  $800^{\circ}C$  (SILVA et al., 2012b; SILVA et al., 2016).

Comportamento semelhante apresentou o tratamento do verdete misturado com calcário com menor teor de Mg para ambos os extratores (Figuras 6c e 7c), porém com menor teor extraído da rocha o que demonstra que houve diferença no teor de  $K_2O$  solubilização em função da calcinação em diferentes temperaturas.

Estes resultados refletem o efeito fundente do carbonato que de uma certa forma facilita a destruição da estrutura cristalina dos minerais em temperaturas mais elevadas, pois em temperaturas superiores a  $900^{\circ}C$  o material se torna amorfo com fases que facilitam a solubilidade do K em extratores mais fracos como ácido cítrico e água (MARTINS et al., 2015).

Silva et al. (2012a) relatam que o verdete calcinado com e sem adição de CaO nas temperaturas mais elevadas, apresentou picos de quartzo, porém quando se adiciona 10% em massa de CaO em relação ao verdete, ocorre os picos de quartzo, porém picos relacionados ao material amorfo surgem com maior intensidade. Para adição de 20% em massa de CaO, surge a presença de cálcio hidratado com diminuição significativa de picos de quartzo e ao se adicionar 30% da massa de CaO é possível observar que quase todo o quartzo foi consumido pela reação com CaO que explica o aumento do teor solúvel de  $K_2O$  do tratamento em temperaturas mais elevadas.

Para os tratamentos que houve o enriquecimento de  $K_2O$  oriundos das misturas com as matrizes orgânicas (casca de café 5% de  $K_2O$ ) e inorgânicas, ( $K_2CO_3$  56% de  $K_2O$ ), observa-se que houve diferença significativas no teor de  $K_2O$  solubilizado em relação as diferentes temperaturas de calcinação o mesmo comportamento foi observado tanto para a extração em ácido cítrico 2% (Figura 6d) quanto para extração em água (Figura 6d). Porém quando se compara o teor extraído de  $K_2O$  da amostra *in natura* em relação a faixa de temperatura de calcinação de  $300^{\circ}C$  a  $600^{\circ}C$  observada neste tratamento, a calcinação foi responsável pelo teor mais elevado de K extraído da mistura para a solução.

Estudos sobre a utilização do biocarvão, obtido por meio da pirólise da biomassa, como a casca de café vem sendo desenvolvidos para a utilização na agricultura, com intuito de melhorar as propriedades do solo como pH, CTC entre outros fatores (LEHMANN; JOSEPH, 2009). A oxidação dos biocarvões geralmente ocorre de forma lenta no solo, levando à produção de grupos funcionais negativos em sua superfície, como o grupo carboxílico e fenólico, aumentando a capacidade de troca catiônica (CTC), retendo nutrientes na forma de cátions como o  $K^+$ , tornando disponível para as plantas (NOVOTNY et al., 2009).

Outro fator que influencia na melhora das condições do solo pela aplicação do biocarvão é a temperatura de pirólise, o que influencia o índice pH à medida que a se eleva a temperatura de pirólise da biomassa, próximo a  $600^{\circ}C$  é adequado, para aplicação em solos ácidos, pela sua capacidade de neutralizar o pH, enquanto para solos alcalinos são recomendados os biocarvões produzidos em temperaturas mais baixas em torno de  $300^{\circ}C$  (HOSSAIN et al., 2011).

Conforme mencionado o enriquecimento das rochas silicáticas pela matriz orgânica casca de café apresenta grande potencial, visto que é produzida em grande escala no Brasil, no qual se destaca como o maior produtor de café do mundo (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2020).

Conforme foi demonstrado nos tratamentos das rochas fonolito e verdete em consorciação com a casca de café, para os dois extratores ácido cítrico 2% e água (Figuras 4d,

5d, 6d e 7d) que tiveram comportamentos semelhantes no qual a temperatura de 600°C aumentou o teor de K<sub>2</sub>O extraído para a solução em comparação com as amostras *in natura* e calcinada a 300°C. Esse resultado pode ser explicado principalmente pela elevação do pH pela adição da casca de café calcinada (WU et al., 2012; MELO et al., 2013).

Tais resultados concordam com os encontrados na literatura, que demonstram o efeito positivo da temperatura, nos teores de macronutrientes presentes em biocarvões, produzidos a partir de palha de cana – de- açúcar e casca de arroz (CONZ, 2015).

Para o tratamento do verdete enriquecido com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para extração em ácido cítrico, (Figura 6e) comparando as temperaturas de calcinação houve diferenças significativas no aumento no teor de K solubilizado, demonstrando o mesmo comportamento do tratamento da rocha sem consorciação no qual os maiores valores obtidos seguiram e mesma tendência, 600°C (15,18%) (Figura 6e) a 800°C (22,32%), demonstrando uma queda na solubilidade na temperatura de 1000°C (5,42%) para extração em ácido cítrico 2%.

Para extração em água (Figura 7e) a calcinação nas temperaturas de 300°C (8,84%), 600°C (4,25%) e 800°C (5,42) (Tabela 6) não foi relevante para os teores extraído das amostras calcinadas em relação a amostra *in natura* (7,14%), porém na temperatura de 1000°C (0,20%) é possível verificar uma drástica diminuição no teor de K<sub>2</sub>O extraído para a solução, seguindo o mesmo comportamento para extração em ácido cítrico (TEIXEIRA et al., 2015b).

Estes resultado pode ser explicado pelo fato do enriquecimento da rocha com uma fonte inorgânica solúvel com teor em torno de 56% de K<sub>2</sub>O, na faixa de temperatura de 600°C a 800°C ocorre a desestruturação do arranjo cristalino da glauconita e a liberação de K para a solução, sendo possível ainda perceber picos do mineral em menor quantidade a 800°C no qual essa temperatura ainda não se formou um material amorfo vítreo, por essa razão são registrados os maiores teores de K<sub>2</sub>O evidenciados anteriormente pelos resultado de DRX. Porém, mesmo com grande teor de K<sub>2</sub>O oriundos da rocha e do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, em temperaturas acima de 900°C ocorre a formação de um material amorfo, rica em sílica e de baixa solubilidade, exercendo forte atração pelos íons de K<sup>+</sup>, ficando assim retidos nessa rede e como consequência diminuindo sua solubilidade (SILVA et al., 2016).

**Tabela 6.** Teor de K solúvel em água do verdete puro e em mistura *in natura* e calcinado.

Blend	VSC		300 °C		600 °C		800 °C		1000 °C	
	----- % K <sub>2</sub> O -----									
Verdete 100%	0,07	C	0,09	C	0,06	C	0,05	C	0,01	D
V + CD	0,04	C	0,05	C	0,08	C	0,09	C	0,05	B
V + CC	0,04	C	0,04	C	0,06	C	0,07	C	0,04	C
V + C.café	0,96	B	1,00	B	0,78	B				
V + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,14	A	8,84	A	4,25	A	5,42	A	0,20	A

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scoot-Knott a 5% de probabilidade.

O processo de calcinação com carbonatos na dose massa 30% de CaO, conhecido modificador da rede vítrea, aumenta a quantidade de íons cálcio na estrutura vítrea do material, ou seja, as ligações Si-O-Si são quebradas pela introdução de íons Ca<sup>2+</sup> na estrutura vítrea, tornando-a mais solúvel e aumentando, portanto, a disponibilidade de íons K<sup>+</sup> para a solução (MARTINS et al., 2015).

A acidificação do verdete foi eficiente para aumentar a solubilidade de K quando extraída em água e ácido cítrico. O efeito desses processos também possibilitou o aumento da disponibilidade de K para o capim Mombaça e o milho quando comparado com o uso de rocha fresca (SANTOS et al., 2015). Além disso, o processo de calcinação também foi



eficiente para aumentar a eficiência de liberação de K do verdete em plantas ornamentais (BOLDRIN et al., 2019) e em milhetos (DUARTE et al., 2015).

Na mesma linha de pesquisa, Gonçalves (2012) buscando fontes alternativas de potássio, estudou o potencial e a solubilidade em água e ácido cítrico do verdete da região de Abaeté, MG, misturadas com dois tipos de calcários, calcítico e dolomítico, nas proporções 75%C e 25%V; 50%C e 50%V; 25%C e 75%V; 0C e 100%V e calcinadas (800°). Os resultados mostraram que a calcinação e o resfriamento rápido aumentaram a disponibilidade de K<sub>2</sub>O, porém, o aumento da proporção de calcário ocasionou uma diminuição na solubilidade, resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho.

## 4.6. CONCLUSÕES

Com os resultados das análises dos testes de solubilidade, foi possível observar que a calcinação aumentou a disponibilidade de  $K_2O$ , na faixa de temperatura de  $600^{\circ}C$  a  $800^{\circ}C$  o mesmo pode ser observado utilizando os dois extratores tanto para o fonolito como para o verdete, porém em ambas as rochas nas temperaturas citadas foi verificado o maior teor de  $K_2O$  *in natura* e enriquecidas com as matrizes orgânica casca de café e inorgânica carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ).

Foi possível concluir que o tratamento térmico do fonolito e do verdete com adição de calcário calcítico (CaO) com menor teor de magnésio (Mg) foi menos eficiente para aumentar a solubilidade do K contido na rocha. A diminuição na solubilidade do K ocorreu devido a formação de fase vítrea associada a formação fases cristalinas de alta estabilidade.

Na temperatura de calcinação de  $1000^{\circ}C$ , é possível verificar um decréscimo no teor de  $K_2O$ , evidenciando os resultados de DRX, no qual ocorre a formação de uma substância amórfica rica em sílica que exerce forte atração aos íons de K tornando o elemento insolúvel.

Os tratamentos das rochas em consorciação com calcário dolomítico (m/m) nas temperaturas de calcinação mais elevadas neste estudo de  $800^{\circ}C$  e  $1000^{\circ}C$ , foi observado um aumento na disponibilidade de K, em relação a faixa de temperatura de  $300^{\circ}C$  e  $600^{\circ}C$  associado ao efeito positivo do calcário dolomítico como fundente pela reação com CaO disponibilizando o K para a solução.

Os resultados demonstram que o extrator em ácido cítrico 2% se mostrou mais eficiente em todos os tratamentos associado a calcinação na faixa de temperatura de  $600^{\circ}C$  a  $800^{\circ}C$ .

Dessa forma, pode-se concluir que as rochas fonolito e verdete apresentam baixa solubilidade em extratores mais fracos e relativamente baixo teor de  $K_2O$  quando comparado com os fertilizantes potássicos convencionais, porém podem ser utilizadas como fertilizantes alternativos em culturas que demandem K em longo prazo, como as culturas perenes ou em área onde o índice pluviométrico é alto causando grande perdas do nutriente por lixiviação.

## **5. CAPÍTULO III**

### **ESTUDO E AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DE $K_2O$ DAS ROCHAS FONOLITO E VERDETE AVALIANDO OS EFEITOS DAS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E O TEMPO DE INCUBAÇÃO**

## 5.1. RESUMO

O Brasil importa 98% de todo o fertilizante potássico que consome na agricultura, atualmente a adubação potássica dos solos brasileiros é realizada empregando-se principalmente sais de K. Baseando-se nestas condições, é crescente a necessidade de se buscar alternativas mais econômicas aos fertilizantes tradicionais. O Brasil dispõe de grandes reservas de rochas silicáticas potássicas de baixa solubilidade, que podem ser utilizadas como fontes alternativas de K, entre essas rochas podemos citar o fonolito e o verdete, ambas as rochas encontradas no estado de Minas Gerais, sua extração é relativamente barata e o volume prospectado das rochas é alto e com teor considerável de  $K_2O$ . Porém é necessário o desenvolvimento de tecnologias de beneficiamento capaz de aumentar a solubilização dessas rochas para suprir a demanda desse nutriente. Neste contexto, este capítulo tem como objetivo avaliar o potencial de fornecimento de K a partir de duas rochas silicáticas, o fonolito do Planalto de Poços de Caldas - MG e o verdete do Cedro do Abaeté – MG, quanto à sua capacidade e a dinâmica de liberação de K dessas rochas em água e solução de ácido cítrico 2%. O delineamento experimental do estudo da dinâmica de liberação de K das rochas citadas, foi realizado em bloco casualizado, configurando o delineamento dos tratamentos como arranjo fatorial  $2 \times 5 \times 2 \times 5 \times 11$ , duas rochas silicáticas (Fonolito e Verdete), cinco repetições, dois extratores (água e solução de ácido cítrico 2%), cinco temperaturas de calcinação (*in natura*, 300, 600, 800 e 1000°C) e onze intervalos de incubação e agitação crescente de 0, 15, 30 minutos, 1, 6, 12, 24, 48, 72, 120 e 240 horas, em mesa agitadora. O ensaio da dinâmica de liberação de K das rochas em estudo, foi conduzido no laboratório de Nutrição de plantas da Universidade Federal de Lavras – UFLA, em sala com temperatura ambiente, sendo a unidade experimental constituída por potes de plástico (potes de mel) de volume de 200ml. A quantificação do K obtido da liberação no nutriente das rochas, foi analisado em espectrofotômetro de chamas, os teores de  $K_2O$  foram submetidos a testes de média e análise de regressão, por meio do software estatístico SISVAR 5,3 ®. As médias dos resultados foram comparadas utilizando-se o teste de Scott-knott, a 5%. Foi verificado que em ambas as rochas, o teor de  $K_2O$  solúvel aumentou consideravelmente ao decorrer do tempo de incubação, principalmente nas amostras calcinadas em comparação com as amostras das rochas *in natura*, com destaque para a faixa de temperatura de 600°C a 800°C para ambas as rochas. Foi possível verificar a dinâmica de liberação de  $K_2O$  contidos nessas rochas, no qual foi constatado que a liberação do nutriente dessas rochas ocorre de forma lenta e gradual, com os maiores teores de  $K_2O$  registrados utilizando solução de ácido cítrico 2% em comparação com a extração em água, demonstrando que ocorre a liberação de K das rochas de forma lenta e gradual. Conclui-se que a técnica de calcinação na solubilidade das rochas potássicas é eficiente para promover a liberação de  $K_2O$  em rochas fonolito e verdete.

**Palavras-Chave:** Rocha potássica. Dinâmica de liberação. Teor.

## 5.2. ABSTRACT

Brazil imports 98% of all the potassium fertilizer it consumes in agriculture, currently the potassium fertilization of Brazilian soils is carried out using mainly K salts. Based on these conditions, there is a growing need to seek more economical alternatives to traditional fertilizers. Brazil has large reserves of potassium silicate rocks of low solubility, which can be used as alternative sources of K, among these rocks we can mention phonolite and verdigris, both rocks found in the state of Minas Gerais, their extraction is relatively cheap and the prospective volume of the rocks is high and with a considerable  $K_2O$  content. However, it is necessary to develop processing technologies capable of increasing the solubilization of these rocks to supply the demand for this nutrient. In this context, this chapter aims to assess the potential for supplying K from two silicate rocks, the phonolite of the Planalto de Poços de Caldas - MG and the verdigris of Cedro do Abaeté - MG, regarding its capacity and the dynamics of release of K from these rocks in water and 2% citric acid solution. The experimental design of the study of the K release dynamics of the aforementioned rocks was carried out in a randomized block, configuring the treatments delineation as a factorial arrangement  $2 \times 5 \times 2 \times 5 \times 11$ , two silicatic rocks (Phonolite and Verdete), five replications, two extractors (water and citric acid 2%), five calcination temperatures (*in natura*, 300, 600, 800 and 1000°C) and eleven incubation intervals and increasing agitation of 0, 15, 30 minutes, 1, 6, 12, 24, 48, 72, 120 and 240 hours, on a shaking table. The K release dynamics test from the rocks under study was conducted at the Plant Nutrition laboratory of the Federal University of Lavras - UFLA, in a room at room temperature, with the experimental unit consisting of plastic pots (pots of honey) of 200ml volume. The quantification of the K obtained from the release in the nutrient of the rocks, was analyzed in a flame spectrophotometer, the  $K_2O$  contents were submitted to average tests and regression analysis, using the statistical software SISVAR 5.3<sup>®</sup>. The averages of the results were compared using the Scott-knott test, at 5%. It was verified that in both rocks, the soluble  $K_2O$  content increased considerably during the incubation time, which was analyzed, mainly in the calcined samples in comparison with the samples of the fresh rocks, with emphasis on the temperature range of 600°C at 800°C for both rocks, demonstrating the efficiency of the calcination technique in the solubility of potassic rocks. It was possible to verify the dynamics of  $K_2O$  release contained in these rocks, in which it was found that the release of nutrient from these rocks occurs slowly and gradually, with a higher  $K_2O$  contents were recorded using 2% citric acid solution compared to extraction in water, demonstrating that the release of K from rocks occurs slowly and gradually. It is concluded that the calcination technique in the solubility of potassium rocks is efficient to promote the release of  $K_2O$  in phonolite and verdigris rocks.

**Key words:** Potassic rock. Release dynamics. Content.

### 5.3. INTRODUÇÃO

Sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre, o K, é encontrado na natureza em forma de composto. Este nutriente vital para as plantas é encontrado em elevados teores em minerais como feldspatos alcalinos, micas, em rochas ultramáficas, rochas sedimentares e rochas metamórficas (MARTINS et al., 2015).

Os principais minerais de K são a silvita (KCl) e a carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A silvinita é uma mistura de halita (NaCl) e silvita (KCl) (SILVA et al., 2012a). Outros minerais de K menos explorados, mas também importantes são a langbeinita ( $\text{KMg}_2(\text{SO}_4)_3$ ), polihalita ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4\text{H}_2\text{O}$ ) e kainita ( $4\text{KCl}_4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) (POTAFOS, 1996; CURI et al., 2005; RIBEIRO et al., 2010; PIZA et al., 2011).

Pelo alto teor de K e sua alta solubilidade, o mineral mais importante da lista acima é a silvita (KCl), responsável por 95% do K aplicado como fertilizantes, embora a carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a cainita e a langbeinita ( $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ ), sejam também exploradas comercialmente como fonte de K devido as necessidades de algumas culturas que são sensíveis à presença de íons cloreto ou necessitam de íons portadores de enxofre, mantendo, assim, o interesse da indústria também por fertilizantes na forma sulfatada (SILVA et al., 2012a; MIRANDA et al., 2018).

O Brasil é o maior importador de fertilizantes potássicos do mundo, devido suas baixas reservas e seu consumo crescente. Em média a produção nacional é capaz de suprir, somente 2% de todo K consumido pela agricultura, agravado pelas características de grande parte dos solos do país que tem apresentam-se intensamente intemperizados, no qual predomina argilas com baixa CTC, prejudicando a retenção de K (BOLDRIN et al., 2019b).

A utilização de fontes alternativas de K, como as rochas silicáticas ao solo, pode ser uma opção estratégica para o Brasil, dado o crescente desafio agrícola do país, no qual se observa um crescimento no consumo interno de K maior que os demais nutrientes, devido ao crescimento das culturas que demandam uma maior proporção de K nas misturas de fertilizantes, como por exemplo a cultura de soja (HERRENDORF & SCHOELLMAN, 2015; INDEX MUNDI, 2019).

Conforme mencionando, devido à grande demanda das culturas por nutrientes como o K, vale ressaltar que existem restrições ao uso dessas rochas devido sua baixa solubilidade e o baixo teor de K quando comparado com os sais de K (BOLDRIN et al., 2019).

No entanto, visando aumentar a eficiência do uso dessas rochas como o fonolito e o verdete, técnicas como a calcinação que visam alterar a estrutura cristalina dos minerais, pode ampliar a solubilidade e a capacidade de liberação de nutrientes dessas fontes (DUARTE et al., 2015; SANTOS et al., 2016).

Tem sido demonstrado que essas rochas, apesar de possuírem um teor considerável de K e possuem limitações de solubilidade e eficiência agrônômica, podem ser utilizadas na aplicação em solos como fertilizantes potássicos de solubilização lenta (SIQUEIRA; GUEDES; RIBEIRO, 1985; PESSOA et al., 2015; BOLDRIN et al., 2019b).

Neste contexto este capítulo, tem como objetivo, estudar o efeito do tratamento térmico das rochas fonolito e verdete na solubilidade do K das rochas através da taxa de liberação de K, em água e solução de ácido cítrico a 2% em intervalos de incubação crescente de 0, 15, 30 minutos, 1, 6, 12, 24, 48, 72, 120 e 240 horas, em mesa agitadora para verificar a taxa de liberação de K das rochas e a dinâmica dessa liberação e se a solubilidade das rochas está relacionada ao tempo de incubação, temperatura de calcinação ou em ambos os fatores.

## 5.4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento, foi conduzido no laboratório de Nutrição de Plantas do Departamento de Ciência do Solo (DCS), Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras-MG em parceria com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), no período de setembro de a novembro de 2018. Foram utilizadas duas rochas potássicas para o estudo, sendo a primeira o fonolito, encontrado na região do Planalto de Poços de Caldas-MG, e a segunda o verdete, extraído na região do Centro do Abaeté-MG.

As amostras de fonolito e verdete foram submetidas à britagem em um britador de mandíbulas e à moagem, em moinho rotativo de bola. Em seguida, realizou-se a separação granulométrica do material em peneira de 150 mesh (0,105 mm) (MAPA, 2007). Em todas rochas potássicas foram utilizadas na granulometria de 0,105 mm.

Após a preparação granulométrica das rochas, foram pesados 50g da rocha fonolito e 50g da rocha verdete adicionadas a cadinhos de porcelana e calcinadas em forno mufla nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C por duas horas e esfriado lentamente dentro da mufla até atingir a temperatura ambiente.

Após a preparação das matrizes minerais, foi preparada a solução de ácido cítrico 2%, no qual foi um dos extratores utilizados para as análises da dinâmica de liberação de K<sub>2</sub>O das rochas em estudo. Foi adicionado a um balão volumétrico com capacidade de 4L, 2L de água destilada e 40g do ácido cítrico (o que corresponde à solução de ácido cítrico a 2%). O ácido cítrico utilizado foi o fabricado pela Synth®, comercializado na forma granulada, cuja fórmula molecular é C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, com peso molecular de 192,12, solubilidade em água de 60g/100ml a 20°C e pureza de 99,5%. Após a mistura, a solução foi agitada manualmente até a dissolução total do ácido cítrico.

Após a preparação da solução de ácido cítrico a 2%, foram pesados 1g das amostras das rochas fonolito e verdete *in natura* e calcinadas nas temperaturas citadas. Após a etapa anterior, as amostras de rochas, foram transferidas para erlenmeyer esterilizados com capacidade de 200ml em cinco repetições. As amostras de rochas foram adicionadas a 200 ml da solução de ácido cítrico 2% e agitadas por 24hs ininterruptas a uma velocidade de 203 RPM/m em mesa agitadora. Para o estudo da dinâmica de liberação do K das rochas em água foram utilizados os mesmos procedimentos.

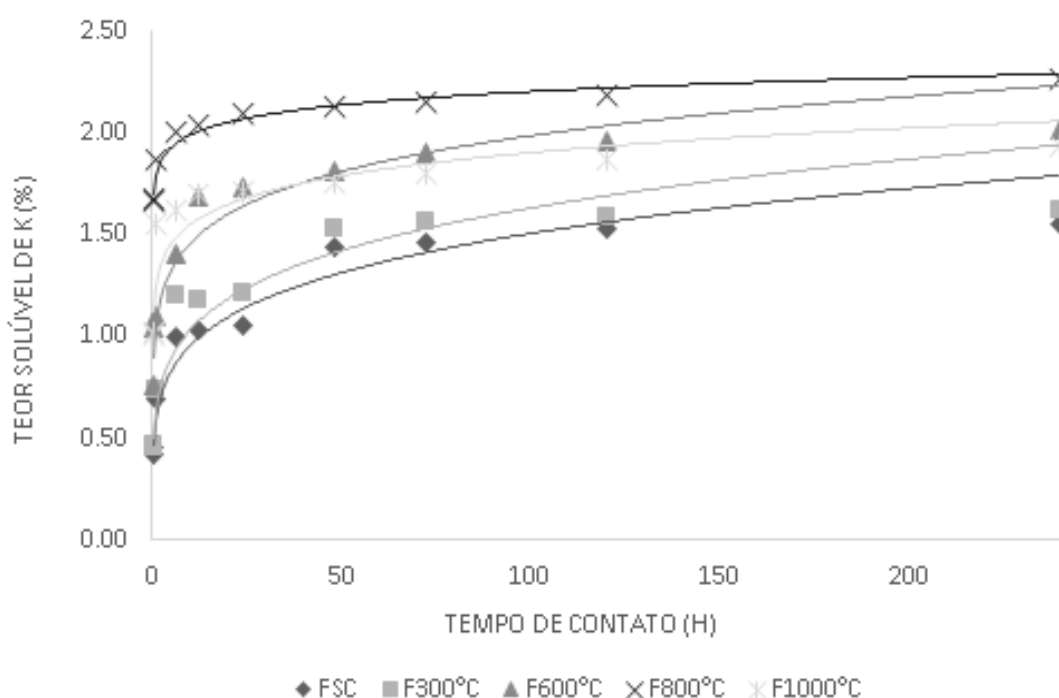
Para avaliar a dinâmica da liberação de potássio (K), foram retiradas alíquotas de 5ml nos intervalos de 15 e 30 minutos, 1, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 240 horas de agitação. Após as 24 horas de agitação ininterruptas, as soluções, foram conservadas em geladeira a uma temperatura de 10°C. Para posteriores coletas dos tempos de 48, 72, 120 e 240 horas. As amostras foram agitadas por uma hora e após esse tempo de agitação, eram retiradas as amostras que foram filtradas utilizando papel filtro de 150mm, faixa branca, com espessura de 0,20mm, com retenção de partícula de 4 - 7 µM. Após a filtragem completa da solução, o material foi levado ao espectrofotômetro de chama para a leitura da quantificação do teor de K<sub>2</sub>O liberado pelas amostras de rochas (MAPA, 2007).

O deliamento experimental foi realizado em blocos, sendo duas rochas silicáticas (Fonolito e Verdete), cinco repetições, dois extratores (água e solução de ácido cítrico 2%), cinco temperaturas de calcinação (*in natura*, 300, 600, 800 e 1000°C) e onze intervalos de incubação e agitação crescente de 0, 15, 30 minutos, 1, 6, 12, 24, 48, 72, 120 e 240 horas, em mesa agitadora. Após obter os resultados das análises, os teores K<sub>2</sub>O foram submetidos a testes de média e análise de regressão, por meio do software estatístico SISVAR 5,3 ® (FERREIRA, 2011). As médias dos resultados foram comparadas utilizando-se o teste de Scott-Knott, a 5%.

## 5.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.5.1. Dinâmica de liberação de K do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG

Os resultados da dinâmica de liberação do fonolito *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, avaliados nos diferentes intervalos de tempo de incubação e agitação, em solução de ácido cítrico 2% e água estão apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. É possível verificar pelos resultados das análises de variância para os teores de K do fonolito solúvel em solução de ácido cítrico 2% e em água, apresentaram diferenças significativas na solubilidade obtida em função da calcinação em diferentes temperaturas (Tabelas 7 e 8) e o tempo crescente de incubação para ambos extratores quando comparados com a amostra *in natura*.

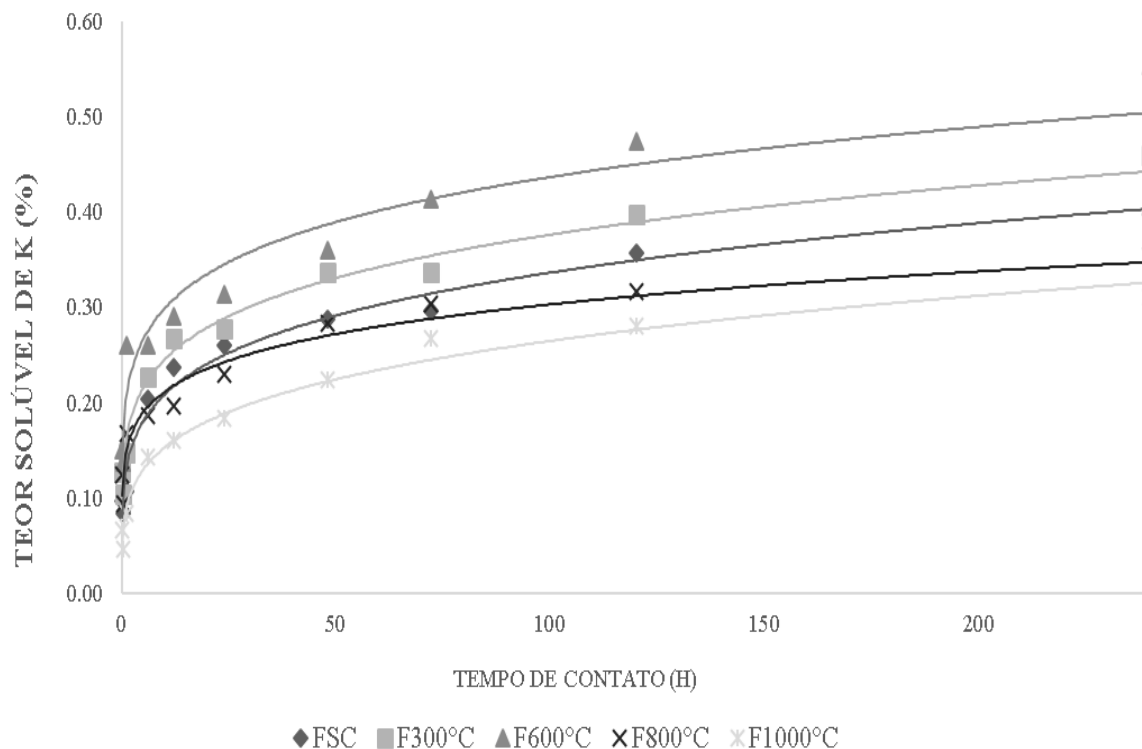


**Figura 8.** Dinâmica do teor de K<sub>2</sub>O liberado pela extração em solução de ácido cítrico 2% nos intervalos de incubação do fonolito *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C.

**Tabela 7.** Equação de regressão referente aos dados da Figura 8, para os teores de K extraídos pela solução de ácido cítrico 2% das análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG.

Tratamentos	Equação	R <sup>2</sup>
FSC <i>in natura</i>	Y = 0,609X <sup>0,1968</sup>	R <sup>2</sup> = 0,95
F300 °C	Y = 0,6577X <sup>0,1974</sup>	R <sup>2</sup> = 0,92
F600 °C	Y = 1,0753X <sup>0,1933</sup>	R <sup>2</sup> = 0,93
F800 °C	Y = 1,8006X <sup>0,438</sup>	R <sup>2</sup> = 0,94
F1000 °C	Y = 1,2649X <sup>0,0888</sup>	R <sup>2</sup> = 0,81





**Figura 9.** Dinâmica do teor de  $K_2O$  liberado pela extração em água nos intervalos de incubação do fonolito *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C.

**Tabela 8.** Equação de regressão referentes aos dados da Figura 9, para os teores de K extraídos em água nas análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do fonolito do Planalto de Poços de Caldas, MG.

Tratamentos	Equação	R <sup>2</sup>
FSC <i>in natura</i>	$Y = 0,609X^{0,1968}$	R <sup>2</sup> = 0,95
F300 °C	$Y = 0,6577X^{0,1974}$	R <sup>2</sup> = 0,92
F600 °C	$Y = 1,0753X^{0,1933}$	R <sup>2</sup> = 0,93
F800 °C	$Y = 1,8006X^{0,438}$	R <sup>2</sup> = 0,94
F1000 °C	$Y = 1,2649X^{0,0888}$	R <sup>2</sup> = 0,81

É possível observar que o K extraído pelos dois extratores seguiu o modelo quadrático, com R<sup>2</sup> variando de 0,81% a 0,95%. Analisando as equações, verificou-se que a faixa de temperatura de calcinação que proporcionou maior solubilidade e disponibilidade de  $K_2O$  foi de 600°C (1,5%) e 800°C (2%) (Figura 8) a partir do tempo de 200 hs de incubação com ácido cítrico, o mesmo comportamento para extração em água ampliando a faixa de temperatura de calcinação de 300°C (0,4%), 600°C (0,5%) e 800°C (0,3%) (Figura 9).

As taxas de liberação de K, baixas no início, aumentaram progressivamente tendendo a um teor constante a partir 50 horas de agitação, para todas as temperaturas de calcinação avaliadas.

De maneira geral, verificou-se aumento significativo no teor de  $K_2O$  do fonolito, em função das temperaturas, com destaque para a faixa de temperatura de calcinação de 600°C e 800°C, observados a partir das 200 hs de incubação fator que contribuiu para a maior disponibilidade de K da rocha. É possível verificar também que com o aumento da temperatura de calcinação para 1000°C para ambos os extratores ocorre uma redução do teor  $K_2O$ , conforme mencionado, este fato está relacionado a fusão e reprecipitação de sílica no

qual exerce forte atração pelos íons de  $K^+$  diminuindo sua solubilidade (KLAMT et al., 1978; TEIXEIRA, et al., 2015b).

Resultados que conferem com os testes de solubilidade realizados em laboratório descrito no Capítulo II para o fonólito.

Conforme observado, a dinâmica de liberação de  $K_2O$  do fonólito, é crescente em relação ao tempo de incubação. Foi observado às 240 horas de incubação, nas temperaturas de calcinação de  $600^\circ C$  e  $800^\circ C$  a maior disponibilidade de  $K_2O$ , para ambos os extratores, comprovando que o fonólito possui baixa solubilidade e restrições quanto a utilização agrícola dessa rocha como fonte de K. Porém, é possível verificar que a calcinação e o tempo de incubação alteram e ampliam a solubilidade e disponibilidade do nutriente contido na rocha e que a dinâmica da liberação de K ocorre de forma gradual e lenta, sendo indicado para utilização de remineralizadores de solo.

Quando comparados os teores de  $K_2O$  em relação aos extratores de baixo poder de solubilização que a rocha foi submetida, nota-se que em água a rocha possui teores de  $K_2O$  bastante baixos, mesmo em relação a extração em solução de ácido cítrico 2%.

O aumento do teor de  $K_2O$  das amostras calcinadas em reação a amostra em *in natura* ocorre porque o fonólito apresenta na sua composição química um teor alto de sílica ( $SiO_2$ ) 52,9%, associado a cristalinidade da rocha, no qual caracteriza o fonólito como sendo uma rocha de baixa solubilidade, os mesmos resultados podem ser observados na temperatura de calcinação de  $300^\circ C$  no qual essa temperatura não é capaz de alterar a estrutura cristalina da rocha resultados semelhantes a amostra *in natura*.

De acordo com Faquin, Kinjo e Malavolta (1986) e Teixeira et al. (2015b) este fato ocorre porque após a temperatura de  $600^\circ C$  os minerais perdem água e desestabilizam sua estrutura cristalina, acima de  $800^\circ C$  entre  $950^\circ C$  a  $1000^\circ C$  há o início da formação de uma estrutura amorfa com baixa solubilidade e com alto teor de sílica ( $SiO_2$ ), que exercem forte atração pelos íons de  $K^+$  (SILVA et al., 2012a; BRANDÃO et al., 2014) fatos observados tanto nos teste de solubilidade da rocha (Capítulo II) quanto na dinâmica de liberação de K das rochas (Capítulo III), vale ressaltar para ambos os extratores.

Carvalho (2013) relata que os pós de rocha silicatadas como o fonólito são, essencialmente, fontes multinutrientes de liberação lenta. Dessa forma, a tendência geral é que estas fontes sejam menos responsivas, em curto prazo, conforme demonstrado no estudo da dinâmica de liberação desta rocha conforme ilustrado nas Figuras 8 e 9 sobre ação de água e ácidos fracos, porém a liberação ocorre de forma lenta e gradual principalmente a longos prazos, fato que pode explicar os resultados encontrados pelo presente trabalho.

É notório o aumento do teor de  $K_2O$ , quando analisado o tempo de incubação, principalmente nos intervalos de 100 a 150 horas no qual, após este intervalo houve uma instabilidade na solubilização do  $K_2O$  da rocha. Após verificar este resultado é possível deduzir que o fonólito tem grande potencial para ser aplicado como fonte de potássio de liberação lenta como o objetivo de remineralização dos solos.

Pessoa et al. (2015) realizaram um experimento no qual avaliaram a solubilidade das rochas fonólito (sienito nefelínico) de Poços de Caldas - MG e o verdete (Glauconita) de São Gotardo - MG, como fontes alternativas de K pelas matrizes orgânicas ácido húmico e cítrico em dosagens crescentes de 0, 1, 2, 5 e 10% e casca de café com doses crescente de 0, 5, 10, 20 e 40%, utilizando como extrator a água e solução de ácido cítrico 2%. Após as análises dos resultados os autores concluíram que a incubação e a aplicação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular e casca de café, de maneira geral, proporcionaram um aumento significativo na solubilidade do K das rochas estudadas. Entre as matrizes orgânicas, observou-se que a casca de café foi a que proporcionou a maior liberação de  $K_2O$ , para ambas as rochas de K, principalmente quando o extrator foi o ácido cítrico 2%, que se mostrou mais eficiente na extração de  $K_2O$  em todos os tratamentos avaliados. A incubação associada a ação dos ácidos

modificaram a estrutura cristalina das rochas, proporcionando a solubilização das mesmas, como consequência ocorre a liberação e aumento no teor de  $K_2O$ . Resultados que demonstram a dinâmica de liberação do K contido nas rochas de forma lenta e gradual, o que confirma os resultados encontrados no presente trabalho.

Com o objetivo de verificar os efeitos da calcinação e da adição de calcário dolomítico como fundente na cinética de liberação de potássio do sienito nefelinico (fonolito) de Poços de Caldas, Faquin, Kinjo e Malavolta (1986), realizaram experimento, do qual foi misturado o fonolito ao calcário dolomítico nas proporções de 1:1 e 3:1 calcinados nas temperaturas de 1000, 1200 e 1300°C e fusão. As amostras de fonolito *in natura* e calcinadas nas temperaturas já descritas, foram incubadas por períodos crescentes de 12, 24, 36 e 48 horas, em água na relação 1:100 com agitação contínua. Os autores concluíram que a calcinação, associada ao calcário dolomítico e ao período de incubação, aumentou em 15 vezes o teor de K da rocha estudada. Os melhores resultados foram obtidos na proporção de mistura 1:1 e nas temperaturas de calcinação de 1000 a 1100°C. Este resultado pode ser atribuído a ação dos íons de  $H^+$  modificando a estrutura dos minerais, durante o período de intemperismo, promovendo a liberação do K estrutural aumentando assim o teor de  $K_2O$  da amostra, corroborando com os resultados obtidos no presente estudo.

### 5.5.2. Dinâmica de liberação de K do verdete do Cedro do Abaeté, MG

Apesar de serem rochas de gêneses distintas, o verdete apresenta resultados semelhantes e são apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

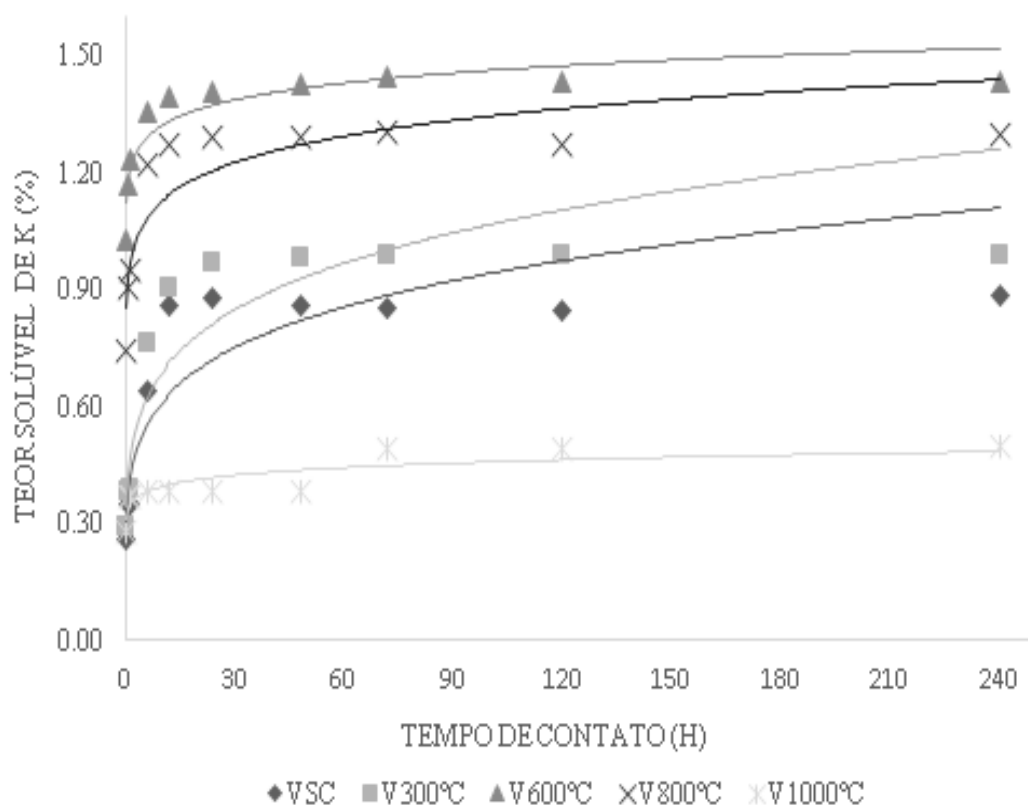
A exemplo do fonolito, as taxas de liberação de K, nos primeiros tempos avaliados são menores e vão aumentando progressivamente até um teor com variação pouco significativa a partir das 40 horas de agitação associado ao período de incubação para todas as temperaturas de calcinação.

Como foi demonstrado nos resultados da dinâmica de liberação do verdete, de maneira geral, verificou-se aumento significativo no teor de  $K_2O$  da rocha, em função das temperaturas de calcinação com destaque para a temperatura de 600°C e 800°C e do tempo de incubação de 240h das amostras em água e solução de ácido cítrico 2%, o mesmo comportamento observado para o fonolito. É possível verificar também a exemplo do fonolito.

que com o aumento da temperatura de calcinação para 1000°C para ambos os extratores ocorre uma redução do teor  $K_2O$ , fato relacionado a desestruturação e desaparecimento dos picos de glauconita observado nos testes de DRX (SILVA et al., 2016), formando uma fase vítrea que diminui a solubilidade da rocha. Resultados evidenciados no Capítulo II.

Avaliando os resultados das análises de variância para o verdete, os teores de K solúvel em ácido cítrico 2% e água, demonstram que houve uma diferença significativa na solubilidade da rocha em função das temperaturas de calcinação o tempo crescente de incubação para ambos extratores. Observando o K extraído em ácido cítrico 2%, seguiu o modelo quadrático, com variação do  $R^2$  de 0,74 a 0,89, conforme as equações (Tabela 9). Verificando as equações, é possível verificar que a maior teor solubilizado foi na faixa de temperatura de 600°C e 800°C (Figura 10), no maior tempo de incubação avaliado 240h com ácido cítrico 2%.

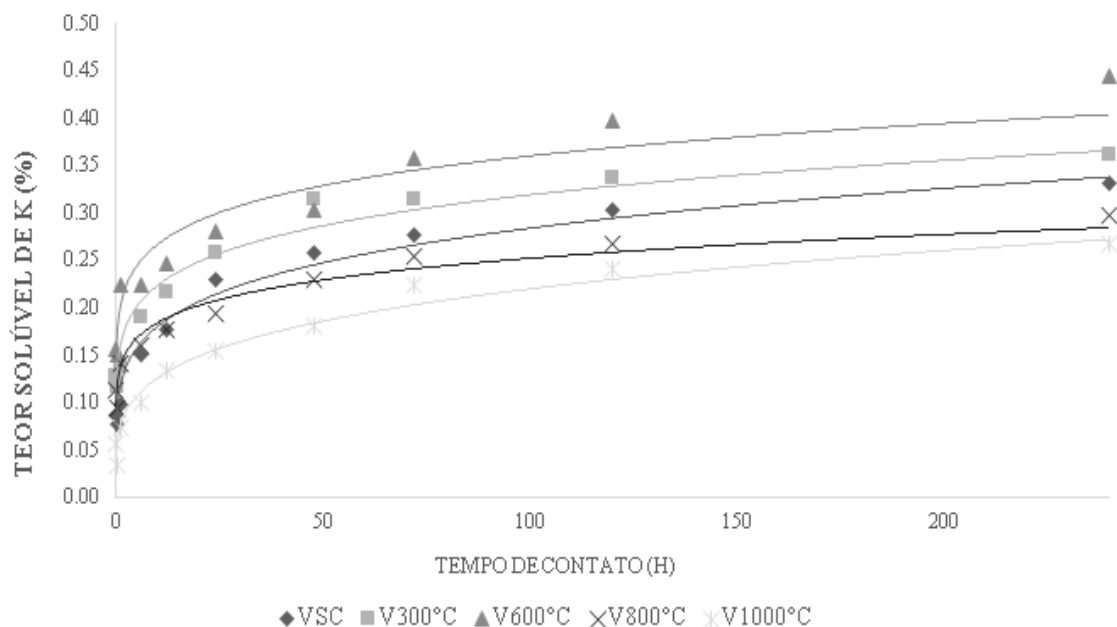
Para extração em água (Figura 11), a variação do  $R^2$  foi de 0,81 a 0,95 de acordo com as equações (Tabela 10), e a faixa de temperatura de calcinação que se destaca no teor de  $K_2O$  é observado entre 300°C e 600°C no maior tempo de incubação observado em água.



**Figura 10.** Dinâmica do teor de K<sub>2</sub>O liberado pela extração em solução de ácido cítrico 2% nos intervalos de incubação do verdete *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C.

**Tabela 9.** Equação de regressão referente aos dados da Figura 10, para os teores de K extraídos pela solução de ácido cítrico 2% das análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do verdete do Cedro do Abaeté, MG.

Tratamentos	Equação	R <sup>2</sup>
FSC <i>in natura</i>	$Y = 0,3980X^{0,1971}$	R <sup>2</sup> = 0,87
F300 °C	$Y = 0,4446X^{0,1901}$	R <sup>2</sup> = 0,89
F600 °C	$Y = 1,1946X^{0,0439}$	R <sup>2</sup> = 0,83
F800 °C	$Y = 0,9458X^{0,0765}$	R <sup>2</sup> = 0,82
F1000 °C	$Y = 0,342X^{0,0638}$	R <sup>2</sup> = 0,72



**Figura 11.** Dinâmica do teor de  $K_2O$  liberado pela extração em água nos intervalos de incubação do verdete *in natura* e calcinado nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C.

**Tabela 10.** Equação de regressão referentes aos dados da Figura 11, para os teores de K extraídos em água nas análises da avaliação da dinâmica de liberação de K do verdete do Cedro do Abaeté, MG.

Tratamentos	Equação	R <sup>2</sup>
FSC <i>in natura</i>	$Y = 0,609X^{0,1968}$	R <sup>2</sup> = 0,95
F300 °C	$Y = 0,6577X^{0,1974}$	R <sup>2</sup> = 0,92
F600 °C	$Y = 1,0753X^{0,1933}$	R <sup>2</sup> = 0,93
F800 °C	$Y = 1,8006X^{0,438}$	R <sup>2</sup> = 0,94
F1000 °C	$Y = 1,2649X^{0,0888}$	R <sup>2</sup> = 0,81

Foi observado que na dinâmica de liberação de  $K_2O$  do verdete, foi crescente em relação ao tempo de incubação, porém a rocha *in natura* houve um aumento no teor nos intervalos de 0 a 60 minutos. nos outros tempos avaliados o teor de  $K_2O$  praticamente se manteve constante demonstrando a baixa solubilidade da rocha quando aplicada *in natura* que a torna inviável como fonte de  $K_2O$ , este resultado está relacionado a cristalinidade da rocha principalmente pela presença de quartzo ( $SiO_2$ ) e pelo alto teor de sílica na rocha tem torno de 58%. Conforme demonstrado nas análises mineralógicas do verdete, a rocha é constituída principalmente por glauconita e quartzo o que confere a baixa solubilidade dessa rocha *in natura* o que pode ser comprovado pela análise da dinâmica de liberação de  $K_2O$ . Porém quando essa rocha foi submetida a calcinação principalmente na temperatura de 600°C, se dá início ao desmonte das redes cristalina da glauconita pela diminuição dos picos apresentados nos resultados de DR, é notório o aumento no teor de  $K_2O$  constante mediante ao tempo de incubação avaliado neste estudo. Demonstrando que a rocha calcinada na faixa de temperatura de 600°C e 800°C amplia a solubilidade a rocha e o teor de  $K_2O$  disponibilizado (MARTINS et al., 2015; SANTOS et al., 2015).

Conceição e Resende (2013), constatou que o verdete associadas a compostagem e a calcinação de 400°C, não proporcionaram teores expressivos de  $K_2O$  extraídos da rocha,

utilizando extratores de baixa capacidade de solubilização com ácido cítrico e água, resultados que corroboram como os apresentados neste trabalho.

Nesta mesma linha de pesquisa, ALLOWAY (1995), descreve que os ácidos orgânicos podem atuar de forma direta, favorecendo a solubilidade de elementos como o K através do efeito de pH, bem como através de processos de quelação e complexação, no qual cátions metálicos são incorporados às moléculas de compostos orgânicos em conjunto com períodos e incubação. Dos ácidos orgânicos, o cítrico e o málico são quelantes fortes de metais trivalentes como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Já o ácido oxálico, com uma maior força ácida, forma complexo com K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Al e Fe (PLASSARD; DELL, 2010).

## 5.6. CONCLUSÕES

Conclui-se que a dinâmica de liberação do K do fonolito e do verdete, ocorre de forma gradual tanto para a amostra *in natura* quanto para todas as temperaturas de calcinação avaliadas neste experimento. Foi possível verificar que para o fonolito a concentração de equilíbrio de K em solução ocorre a partir de 50 horas de agitação, enquanto para o verdete esse equilíbrio ocorre em 40 horas de agitação, que para ambas as rochas depois desses tempos a diferença no teor de K até o as 240 horas o tempo máximo avaliado neste estudo se difere muito pouco.

Houve um efeito positivo proporcionado pela calcinação das rochas, na liberação de K das rochas calcinadas em ambos os extratores.

Os maiores teores foram obtidos no tempo de 240 horas para todas as amostras. A maior solubilidade está relacionada com a temperatura de calcinação, pois, na faixa de temperatura de 600°C a 800°C observou-se maior disponibilidade de  $K_2O$  para ambas as rochas.

## **6. CAPÍTULO IV**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO AGRÍCOLA DO FONOLITO E DO VERDETE COMO FONTE DE K, PARA AS CULTURAS DO CAFÉ ARANUÃ (*COFFEA* SP), MILHO (*ZEA MAYSL.*) E RESIDUAL PARA A CULTURA DO FEIJÃO (*PHASEOLUS VULGARIS* PINTO GROUP)**



## 6.1. RESUMO

O Brasil se destaca no cenário mundial como um dos grandes produtores agrícola, porém devido as características de grande parte dos solos do país, são pobres em nutrientes incluindo o K. Por esta razão é altamente dependente da importação de fertilizantes principalmente potássico, tendo que mais de 90% de  $K_2O$  consumido na agricultura brasileira provém de importação. Visando reduzir essa dependência, materiais provenientes de rochas silicáticas vem sendo testados. Neste contexto, o estudo objetivou avaliar, em casa de vegetação, o efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas portadoras de K (fonolito e verdete) *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, puras e em consorciação com calcário dolomítico e casca de café, como fonte de K para a cultura do café aranuã (*Coffea sp*), milho (*Zea mays L.*) e como K residual para a cultura do feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*). Para as três culturas, foram utilizados Latossolo Vermelho distrófico típico com textura argilosa com teor de K de  $9,36 \text{ mgdm}^{-3}$  de solo. Inicialmente o corretivo de acidez foi aplicado e incorporados ao solo de cada vaso com 2 kg, deixando-os em incubação por um período de 45 dias, com a umidade em torno de 80% da capacidade de campo. Foram testadas as rochas *in natura* e calcinadas puras e em consorciação em dosagem única para as misturas 50% das rochas e 50% das matrizes avaliadas (calcário dolomítico e casca de café) de  $300 \text{ kg ha}^{-1} K_2O$  das duas rochas e do KCl, usado como fonte de referência. Após o fim do período de incubação, foi adicionado as mudas de café no estágio (orelha de onça), com a finalidade de avaliar a eficiência das rochas como fonte de  $K_2O$  para a cultura avaliada. Para o experimento com a cultura do milho (*Zea mays L.*), seguiu o mesmo procedimento, porém foram semeados em cada vaso três sementes no qual na época correta foi realizado o desbaste. Após o fim do experimento com milho foram utilizados os mesmos vasos e o mesmo solo para avaliar o efeito residual das rochas no fornecimento de K para plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*), a terceira cultura avaliada, no qual foram utilizadas três sementes por vasos para o desbaste a exemplo da cultura do milho. Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, em blocos, dispostos em arranjo fatorial ( $2 \times 3 \times 5 \times 3 \times 3$ ), sendo duas fontes alternativas de K (fonolito e verdete), submetidas à três diferentes tratamentos (rochas puras, rochas misturadas com calcário dolomítico e casca de café), foram avaliadas quatro temperaturas de calcinação e o material *in natura* e três culturas (café e milho, sendo uma cultura residual feijão) em três repetições. As fontes alternativas de K, foram comparadas com KCl. As plantas da cultura do café, foram colhidas 299 dias após o plantio, para as culturas do milho e feijão foram colhidas 90 dias após o plantio e encaminhadas para análise foliar. Os efeitos dos tratamentos, foram avaliados manualmente por meio das variáveis fenológicas, diâmetro do caule, número de brotos, folhas, altura das plantas, peso da biomassa seca da parte aérea e os teores de N, P, K, Mg, Ca, S, Fe, Mn, B, Cu e Zn, acumulados na parte aérea das plantas. A calcinação de uma forma geral alterou a solubilidade das rochas avaliadas, tendo a faixa de temperatura de calcinação entre 300°C e 600°C, sendo as que mais disponibilizou o K para as plantas. O tratamento que produziu a maior biomassa foi das rochas misturadas (m/m) com casca de café, sendo possível verificar que as temperaturas de calcinação influenciaram a produção de biomassa e no teor de macro e micronutrientes acumulados na biomassa seca da parte aérea. O tratamento menos eficiente na produção de biomassa foi das rochas misturadas com calcário dolomítico no qual as plantas deste tratamento em ambas as rochas apresentaram vários sintomas característicos de intoxicação e de desnutrição, a mesma tendência foi observada para as três culturas avaliadas.

**Palavras-chave:** Fontes alternativas de potássio. Casa de vegetação. Calcinação.

## 6.2. ABSTRACT

Brazil stands out on the world stage as one of the major agricultural producers, however due to the characteristics of most of the country's soils, they are poor in nutrients including K. For this reason it is highly dependent on the importation of fertilizers, mainly potassium, having more 90% of  $K_2O$  consumed in Brazilian agriculture comes from imports. In order to reduce this dependence, materials from silicate rocks have been tested. In this context, the study aimed to evaluate, in a greenhouse, the effect of applying silicate rocks powder containing K (phonolite and verdigris) in natura and calcined at temperatures of 300, 600, 800 and 1000°C, pure and in intercropping with dolomitic limestone and coffee husk, as a source of K for the cultivation of arana coffee (*Coffea sp.*), corn (*Zea mays L.*) and as residual K for the cultivation of beans (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*). For the three cultures, a typical dystrophic Red Latosol with a clay texture with a K content of 9.36 mgdm<sup>-3</sup> of soil was used. Initially, the acidity concealer was applied and incorporated into the soil of each 2 kg pot, leaving them in incubation for a period of 45 days, with humidity around 80% of the field capacity. Pure and calcined rocks were tested in pure and intercropped in a single dosage for mixtures of 50% of the rocks and 50% of the evaluated matrices (dolomitic limestone and coffee husk) of 300 kg ha<sup>-1</sup>  $K_2O$  of the two rocks and KCl, used as a reference source. After the end of the incubation period, coffee seedlings were added in the stage (jaguar ear), in order to assess the efficiency of the rocks as a source of  $K_2O$  for the evaluated culture. For the experiment with maize (*Zea mays L.*), the same procedure was followed, but three seeds were sown in each pot in which the thinning was carried out at the right time. After the end of the corn experiment, the same pots and soil were used to assess the residual effect of rocks on the supply of K to bean plants (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*), the third crop evaluated, in which three seeds were used per thinning pots like maize. The experiments were conducted in a completely randomized design, in blocks, arranged in a factorial arrangement (2 x 3 x 5 x 3 x 3), with two alternative sources of K (phonolite and verdigris), submitted to three different treatments (pure rocks, rocks mixed with dolomitic limestone and coffee husk), four calcination temperatures and fresh material and three cultures (coffee and corn, being a residual bean culture) were evaluated in three replications. The alternative sources of K, were compared with KCl. The coffee crop plants were harvested 299 days after planting, for corn and beans crops were harvested 90 days after planting and forwarded for leaf analysis. The effects of the treatments were evaluated manually by means of the phenological variables, stem diameter, number of shoots, leaves, plant height, weight of the dry biomass of the aerial part and the levels of N, P, K, Mg, Ca, S, Fe, Mn, B, Cu and Zn, accumulated in the aerial part of the plants. The calcination in general altered the solubility of the evaluated rocks, with the calcination temperature range between 300°C and 600°C, being the ones that most made K available to the plants. The treatment that produced the largest biomass was the rocks mixed (m/m) with coffee husk, it being possible to verify that the calcination temperatures influenced the biomass production and the content of macro and micronutrients accumulated in the dry biomass of the aerial part. The least efficient treatment in the production of biomass was of the rocks mixed with dolomitic limestone in which the plants of this treatment in both rocks presented several characteristic symptoms of intoxication and malnutrition, the same trend was observed for the three evaluated cultures.

**Key words:** Alternative sources of potassium. Greenhouse. Calcination.

### 6.3. INTRODUÇÃO

O café é uma das culturas mais amplamente cultivadas no Brasil, onde se destaca o Sul de Minas Gerais. Segundo o Conselho dos Exportadores de Café do Brasil – Cecafé, nos primeiros meses de 2019, as exportações brasileiras do grão atingiram 34,05 milhões de sacas, volume superior ao de 2018, cujas exportações no mesmo período atingiram 27,73 milhões de sacas. De acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, da Esalq/USP, a temporada brasileira 2020/21 poderá ser volumosa, devendo somar pouco mais de 60 milhões de sacas (CECAFÉ, 2019; ESALQ/USP, 2020).

Devido à grande produção de café no Brasil, esta cultura exige grandes quantidades de K, que influencia em vários fatores que afeta diretamente a produção, como a formação de cereja e dos grãos de café estimulando as atividades enzimáticas na translocação de carboidratos no qual é responsável pelo aumento o peso e o volume dos grãos, aumentando a produtividade e melhorando a qualidade da bebida (MALAVOLTA et al., 1974).

Entre os benefícios da nutrição ideal de K, para o cafeeiro, podemos citar a prevenção do estresse hídrico, regulando a pressão de turgor, influenciando a abertura e fechamento estomático, além de melhorar a resistência patológica especialmente fúngicas (MALAVOLTA et al., 1997; MANCUSO et al., 2014). Por outro lado, em cafeeiros onde há deficiência de K em sua nutrição, é comum a diminuição do tamanho dos grãos, o que afeta negativamente a qualidade da bebida e conseqüentemente na produção causando prejuízos aos cafeicultores (SILVA et al., 2001; MATIELLO et al., 2010).

Outra cultura que eleva o agronegócio brasileiro, o milho, a maior cultura agrícola do mundo, ultrapassando a marca de 1 bilhão de toneladas, fundamental para agricultura nacional, principalmente no crescimento comercial aliado a cultura de subsistência de pequenos produtores (MIRANDA, 2018). A produção brasileira vem crescendo desde a década de 70 no qual nos anos de 1976/77 foram registrados menos de 20 milhões de toneladas, atingindo um crescimento surpreendente atingindo picos de 97,8 milhões de toneladas em 2016/17, com uma produção de 2017/18 de 80 milhões de toneladas (CONAB, 2018a, CONAB, 2018b).

Na cultura do milho, a exemplo da cultura do café, o K é muito absorvido pelas plantas, sendo responsável pela ativação de inúmeras enzimas que atuam nos processos fotossintéticos, além de interferir no incremento da massa de grãos e no número de grãos por espiga, na produtividade e respiração (VILELA; SOUSA; SILVA, 2004; PARENTE et al., 2016). Vale ressaltar que a deficiência desse nutriente pode acarretar na perda de produtividade, na diminuição dos internódios, redução na dominância apical e no crescimento das plantas, além de retardar a frutificação e originar frutos menores e com menos cor (ERNANI et al., 2007).

A terceira cultura avaliada no estudo, o feijão tem grande importância na dieta alimentar da população brasileira e na produção de pequenos produtores, sendo uma cultura bastante difundida no país, fazendo do Brasil o terceiro maior produtor mundial, o maior produtor da América Latina com participação superior a 90% na produção e no consumo, dividido em três safras anuais com destaque para a safra de inverso com média nacional de 1000 kg ha<sup>-1</sup> (CONAB, 2019).

O feijão, por sua vez, possui alta taxa de consumo de K, pois entre suas funções, está relacionado com as enzimas que operam em quase todas as reações da planta, sua alta disponibilidade é muito importante no período de frutificação, pois atua no enchimento de grãos e frutos elevando sua produtividade (OLIVEIRA et al., 2007). Em solos no qual ocorre a deficiência de K, as plantas apresentam crescimento lento, com raízes pouco desenvolvidas,

caule fraco e muito flexíveis com plantas mais suscetíveis a patologias (DOMINGUES et al., 2016).

Para garantir a grande produtividade, a agricultura brasileira consome grandes quantidades de fertilizantes. Esse alto consumo está relacionado às características dos solos que são, na sua maior parte, ácidos e com baixa disponibilidade de nutrientes. Entre os elementos exigidos pelas plantas está o K, que é um nutriente que possui reservas limitadas e não renováveis no Brasil (BOLDRIN et al., 2019). Assim, para suprir as necessidades de K e recuperar a produtividade dos solos brasileiros, são utilizadas elevadas quantidades de fertilizantes sendo o K o nutriente vegetal mais comumente aplicado na agricultura brasileira, principalmente como cloreto de potássio (KCl), no qual o Brasil se destaca como um dos maiores importadores mundiais, devido sua baixa produção nacional sendo capaz de suprir somente 2% do consumo agrícola interno (MELAMED; GASPAR; MIEKELEY, 2007; MARTINS et al., 2008; TAVARES et al., 2018).

Apesar do alto teor de  $K_2O$  e alta solubilidade do principal fertilizante potássico utilizado na agricultura brasileira, o KCl, pode aumentar a absorção de outros cátions como Ca e Mg devido a concentração de  $Cl^-$ . Com a alta concentração de K no solo pode ocorrer a redução na absorção de outros cátions pelas plantas, além de aumenta as perdas por lixiviação (WERLE et al., 2008; CLEMENT et al., 2013; MANCUSO et al., 2014). Por ser um produto importado este efeito eleva o custo na produção agrícola, principalmente nas culturas que demandam grandes quantidades deste nutriente. Mediante a esse cenário de crescimento agrícola nacional, o uso de rochas como fertilizantes surgem como opção de diminuir a dependência dos fertilizantes potássicos, na aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta ou na produção de sais de K (SILVA et al., 2012b; SANTOS et al., 2016). Porém, existem desafios relacionados ao uso de rochas como fertilizantes potássicos, como a baixa solubilidade ou mesmo o baixo teor de  $K_2O$  em relação ao KCl, o fornecimento de nutrientes nas quantidades corretas e no tempo certo para cada cultura (HARLEY; GILKES, 2000; BOLDRIN et al., 2019).

Estudos realizados ao longo dos anos, mostraram que a grande maioria das rochas silicáticas com teor considerável de K, como o fonolito e o verdete apresentam baixa capacidade, ou mesmo não são capazes de fornecer K às plantas aplicadas *in natura* sem tratamento prévio, ou mesmo não são capazes de fornecer K às culturas (SILVA et al., 2012b; MANCUSO et al., 2014; SANTOS et al., 2016). Para otimizar a eficiência do uso dessas rochas e aproveitar seu potencial para o fornecimento de K para as plantas, processos como a moagem que visa aumentar a superfície de contato com o solo, a calcinação em diferentes temperaturas com ou sem adição de fundente como CaO que altera a estrutura cristalina dos minerais, a acidificação com ácidos de baixo peso molecular associado aos tempos de incubação ou mesmo a mistura das rochas com matrizes orgânicas ricas em  $K_2O$  como casca de café, demonstram resultados positivos na solubilidade e na capacidade de liberação de  $K_2O$  das matrizes minerais (MARTINS et al., 2015; PESSOA et al., 2015; SANTOS et al., 2015).

Neste contexto, o presente trabalho objetivou avaliar, em casa de vegetação, o efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas portadoras de K o fonolito do Planalto de Poços de Caldas - MG e o verdete do Cedro do Abaeté – MG, *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, misturadas com duas matrizes distintas, uma de origem inorgânica calcário dolomítico e uma de origem orgânica casca de café, com teor de 5% de  $K_2O$ , como fonte de K para a cultura do café aranuã (*Coffea sp.*), milho (*Zea mays L.*) e cultura residual o feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*) culturas avaliadas como testemunha no experimento, em dosagem única de 300  $kg\ ha^{-1}$   $K_2O$  das duas rochas e do KCl, usado como fonte de referência. Avaliar a produção de biomassa da parte aérea e o acúmulo de macro e micronutrientes em comparação com a fonte controle KCl e verificar se as rochas têm potenciais para serem utilizadas na agricultura como fonte alternativa de K.

## 6.4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.4.1. Preparação das rochas fonolito e verdete para aplicação no solo como fonte de K para as culturas do café aranuã, milho e como cultura residual o feijão

O fonolito (F), foi extraído no Planalto de Poços de Caldas e doado pela Mineração Corimbaba, para estudo, o verdete (V) foi extraído na região do Cedro do Abaeté – MG.

As matrizes minerais, foram submetidas à moagem em moinho rotativo de bola, por 20 minutos e o material foi separado em peneira de 150 mesh (MAPA, 2007; BRASIL, 2013). O material que não passou pela peneira voltou ao moinho e repetiu-se o procedimento, até que toda a amostra atingisse a granulometria desejada.

Após a preparação e homogeneização de ambas as rochas na granulometria de 150 mesh, as amostras do fonolito e do verdete, foram pesados 50g e colocados em cadinho de porcelana e levado para calcinação em mufla em 4 níveis diferentes de temperaturas (300, 600, 800 e 1000°C). A calcinação, foi efetuada em forno de mufla, no qual as rochas foram mantidas na temperatura desejada por duas horas e esfriada lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno de mufla.

Para o tratamento que avaliou a eficiência do calcário dolomítico como fundente na eficiente de solubilização das rochas em estudo, foram preparadas as misturas na proporção de 50% da rocha fonolito e 50% do calcário dolomítico (m/m), a mesma proporção foi utilizado para o tratamento da mistura do verdete com o calcário dolomítico. Após a configuração das misturas foram pesados 50g das misturas em cadinho de porcelana e levadas para calcinação em forno de mufla por duas horas até atingir as temperaturas desejadas de 300, 600, 800 e 1000°C. Após a calcinação as amostras foram esfriadas lentamente dentro do forno mufla até atingir a temperatura ambiente.

O tratamento que teve como objetivo o enriquecimento das rochas com K de origem orgânica no qual foi utilizado a casca de café como matriz orgânica, com teor de 5% de K<sub>2</sub>O, para ambas as rochas. Foram preparadas as misturas de 50% das matrizes minerais (fonolito e verdete) e 50% da matriz orgânica casca de café (m/m), no qual foram pesados 50g das misturas e levados em cadinho de porcelana para calcinação em forno de mufla por duas horas até atingir as temperaturas desejadas de 300 e 600°C. Conforme mencionado, no tratamento da mistura das rochas com a casca de café foram utilizados somente duas temperaturas de calcinação, pois nas temperaturas de 800 e 1000°C a casca de café foi totalmente incineradas sem deixar vestígio.

De acordo com o teor total de K<sub>2</sub>O das rochas fonolito de 8,1% e o verdete cerca de 11,1%, calculou-se a quantidade da mistura a ser aplicada por vaso de 2 kg, para uma proporção K de 300 kg ha<sup>-1</sup>, conforme demonstra as tabelas 11 e 12.

**Tabela 11.** Doses de fonolito como fonte de K, aplicada no solo no qual foi cultivada as culturas do café aranuã (*Coffea* sp), milho (*Zea mays* L.) e como cultura residual feijão (*Phaseolus vulgaris* Pinto Group), em um volume de 2kg de solo por vaso.

Tratamentos	Teor de K <sub>2</sub> O Total	Dose de K <sub>2</sub> O Aplicada	Mistura Matriz e Orgânica	Massa das Rochas e das Misturas
	-----%-----	-----Kg ha <sup>-1</sup> -----	Teor de K <sub>2</sub> O -----%-----	Aplicadas no Solo g 2000g <sup>-1</sup> solo/vaso
<b>Fonolito (sem mistura)</b>				
Testemunha KCl	60,0	300	-	0,6
Fonolito in natura	8,10	300	-	8,6
Fonolito 300°C	8,10	300	-	8,6
Fonolito 600°C	8,30	300	-	8,6
Fonolito 800°C	8,20	300	-	8,6
Fonolito 1000°C	8,20	300	-	8,6
<b>Fonolito C. Dolomítico</b>			<b>C. Dolomítico</b>	
Testemunha KCl	60,0	300	-	7,2
Fonolito CD in natura	8,42	300	0,32	17,2
Fonolito CD 300°C	8,42	300	0,32	17,2
Fonolito CD 600°C	8,62	300	0,32	17,2
Fonolito CD 800°C	8,52	300	0,32	17,2
Fonolito CD 1000°C	8,52	300	0,32	17,2
<b>Fonolito C. Café</b>			<b>C. Café</b>	
Testemunha KCl	60,0	300	-	0,6
Fonolito CC in natura	29,2	300	21,1	6,0
Fonolito CC 300°C	29,2	300	21,1	6,0
Fonolito CC 600°C	29,4	300	21,1	6,0

**Tabela 12.** Doses de verdete como fonte de K, aplicada no solo no qual foi cultivada as culturas do café aranuã (*Coffea* sp), milho (*Zea mays* L.) e como cultura residual feijão (*Phaseolus vulgaris* Pinto Group), em um volume de 2kg de solo por vaso.

Tratamentos	Teor de K <sub>2</sub> O Total	Dose de K <sub>2</sub> O Aplicada	Mistura Matriz e Orgânica	Massa das Rochas e das Misturas
	-----%-----	-----Kg ha <sup>-1</sup> -----	Teor de K <sub>2</sub> O	Aplicadas no Solo
			-----%-----	g 2000g <sup>-1</sup> solo/vaso
<b>Fonolito (sem mistura)</b>				
Testemunha KCl	60,0	300	-	0,6
Fonolito in natura	11,10	300	-	10,4
Fonolito 300°C	11,00	300	-	10,4
Fonolito 600°C	11,30	300	-	10,4
Fonolito 800°C	11,20	300	-	10,4
Fonolito 1000°C	11,20	300	-	10,4
<b>Verdete C. Dolomítico</b>			<b>C. Dolomítico</b>	
Testemunha KCl	60,0	300	-	0,6
Fonolito CD in natura	11,42	300	0,32	20,4
Fonolito CD 300°C	11,32	300	0,32	20,4
Fonolito CD 600°C	11,62	300	0,32	20,4
Fonolito CD 800°C	11,52	300	0,32	20,4
Fonolito CD 1000°C	11,52	300	0,32	20,4
<b>Verdete C. Café</b>			<b>C. Café</b>	
Testemunha KCl	60,0	300	-	0,6
Fonolito CC in natura	32,20	300	21,1	7,2
Fonolito CC 300°C	32,10	300	21,1	7,2
Fonolito CC 600°C	32,40	300	21,1	7,2

O solo utilizado no experimento foi um Latossolo Vermelho Distrófico típico, classificado de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (3º edição), com textura argilosa, coletado na camada de 0-40 cm, oriundo do campus da UFLA, próximo a um local no campus conhecido como (Café), área de mata. O solo foi seco ao ar e passado em peneira de malha 2 mm e analisado quimicamente no laboratório de Fertilidade dos solos do departamento de Ciências dos Solos (DCS) da Universidade Federal de Lavras. Os resultados estão descritos na Tabela 13.

**Tabela 13.** Atributos iniciais do solo, onde foram desenvolvidos os experimentos em casa de vegetação utilizando as culturas café aranuã (*Coffea sp.*) milho (*Zea mays L.*) e residual a cultura do feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*) como testemunha.

Ph	P	K	Na	Ca	Mg	Al
	-----mg/dm <sup>3</sup> -----			-----cmol/dm <sup>3</sup> -----		
5,7	0,84	9,36	4,60	1,20	0,10	0,10
H + Al	SB	(t)	(T)	V	M	MO
	-----cmol/dm <sup>3</sup> -----			-----%-----		
2,90	1,32	1,42	4,22	31,37	7,02	2,23
Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	-----mg/dm <sup>3</sup> -----					
3,66	0,34	19,87	3,60	1,74	0,04	31,74

Para elevar a saturação por bases (V<sub>2</sub>) a 70% (TOMÉ JR, 1997) o solo foi corrigido com calcário dolomítico, umedecido e deixado em repouso por 45 dias. Para facilitar a reação foi adicionada água ao solo mantendo a umidade adequada cerca de 80% da capacidade de campo dentro de cada vaso com capacidade de 2 kg.

O calcário dolomítico foi analisado, no Departamento de Química da Universidade de Federal de Lavras - UFLA, quanto aos teores de Ca e Mg em seus respectivos óxidos (Tabelas 14 e 15).

**Tabela 14.** Análise química do calcário dolomítico extraído em Arcos, MG, realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

Identificação	CaO	MgO	PN	ER	PRNT
	-----%-----				
Calcário dolomítico	33,72	9,5	98	98	95

PN = Poder de Neutralização; ER = Eficiência Relativa, PRNT = Poder Relativo de Neutralização Total. Fonte: MAPA (2007).

**Tabela 15.** Análise química do calcário dolomítico extraído em Arcos-MG.

Identificação	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	-----%-----							
Calcário dolomítico	33,72	9,5	11,17	1,3	0,59	0,32	0,04	0,02

A matriz orgânica casca de café, no qual foi misturado as rochas fonolito (F) e verdete (V), foi feito análise química por digestão do material no Laboratório de Fertilidade dos solos no Departamento de Ciências dos solos (DCS) da Universidade Federal de Lavras - UFLA (Tabela 16).



**Tabela 16.** Análise química da casca de café realizado no laboratório de Fertilidade dos solos do Departamento de Ciências dos solos da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

Identificação	N	P	K	Ca	Mg	Mn	Zn	B	Cu	Fe
	-----mgkg <sup>-1</sup> -----									
Casca de café	20,1	1,3	21,1	7,8	1,7	60,2	15,2	31,8	23,8	96,6

#### 6.4.2. Experimentos em casa de vegetação utilizando como testemunha as culturas café Aranuã (*Coffea* sp), milho (*Zea mays* L.) e como cultura residual feijão (*Phaseolus vulgaris* Pinto Group)

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação no Departamento de Ciência do Solo, da Universidade Federal de Lavras, em um esquema fatorial (2x3x3), com três repetições, envolvendo o KCl como fonte de referência, num delineamento em blocos casualizado. O primeiro fator corresponde as duas rochas silicáticas: fonolito e verdete. O segundo fator corresponde aos tratamentos avaliados das rochas *in natura* e calcinadas (*in natura*, 300, 600, 800 e 1000°C) pura e misturadas com as matrizes calcário dolomítico e casca de café em dose única equivalente a 300 kg ha<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>O e o terceiro fator se refere as três culturas avaliadas neste estudo.

Os experimentos foram constituídos no total por 96 vasos de 2 kg, para cada cultura avaliada, sendo que 48 vasos são referentes aos tratamentos conduzidos com a rocha fonolito e 48 vasos conduzidos com a rocha verdete. Como fonte de K, no qual se constituem três tratamentos distintos, para cada rocha e para cada cultura, no qual o primeiro tratamento avaliou-se as rochas *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300°C, 600°C, 800°C e 1000°C, totalizando 18 vasos para cada rocha. O segundo tratamento com as rochas fonolito e verdete misturadas com calcário dolomítico sendo constituído por 50% de cada rocha e 50% do calcário dolomítico *in natura* e calcinado nas temperaturas já mencionadas, com o objetivo de avaliar o calcário dolomítico como fundente na solubilização das rochas totalizando 18 vasos para cada rocha em estudo e para cada cultura avaliada. O terceiro tratamento consiste no enriquecimento das rochas com K de origem orgânica casca de café com teor de 5% de K<sub>2</sub>O, no qual se avaliou a mistura de 50% das rochas e 50% da casca de café *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300°C e 600°C, totalizando 12 vasos para cada rocha e para cada cultura. Não foram avaliadas neste tratamento as temperaturas de 800°C e 1000°C para ambas as rochas e para todas as culturas, em razão que nestas temperaturas a casca de café foi incinerada completamente.

O suprimento de N, P, S, B, Cu, Fe, Mo, Zn e Mn foi realizado, conforme Malavolta (1980), modificado para as dosagens 300; 280; 50; 0,5; 1,5; 5,0; 0,1; 5,0 e 3,6 mgdm<sup>-3</sup>, respectivamente. Os tratamentos receberam o K exclusivamente via rochas. O Ca e o Mg foram fornecidos unicamente por meio dos corretivos e os demais nutrientes foram fornecidos de acordo com a recomendação de Malavolta (1980), no qual foram utilizados sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na forma de grânulos brancos contendo 20% de nitrogênio e 22% de enxofre em sua composição, MAP com teor 54% de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) de 11% de nitrogênio (N), em dose única no ato do plantio em mistura com o solo para as culturas do café aranuã (*Coffea* sp) e para o milho (*Zea mays* L.) com exceção para a cultura do feijão no qual se utilizou o solo residual da cultura do milho.

As mudas de café aranuã (*Coffea* sp) utilizadas como planta teste, com a manutenção de uma planta por vaso em três repetições, irrigações diárias com água deionizada, visando manter a umidade em 60% da VTP. Para o experimento com o milho (*Zea mays* L.), foi semeado três sementes por vaso, com manutenção de uma planta por vaso, após o desbaste, a irrigação seguiu a mesma metodologia utilizada no experimento com café, irrigações diárias com água deionizada, mantendo a mesma umidade de 60% da VTP. Para o experimento com

o feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*), seguiu a mesma metodologia do experimento com milho tanto quanto a manutenção das plantas quanto a umidade.

O experimento utilizando o café aranuã (*Coffea sp.*) como planta testemunha, foi avaliado do dia 30 de julho de 2018 ao dia 25 de abril de 2019, totalizando 299 dias, o experimento com milho (*Zea mays L.*), teve início no dia 11 de junho de 2019 e foi avaliado até o início do florescimento das plantas até o dia 07 de outubro de 2019. O experimento com feijão (*Phaseolus vulgaris Pinto Group*) residual teve início no dia 30 de outubro de 2019 e avaliado até o início da senescência no dia 10 de janeiro de 2020, no qual foi realizado o corte da parte aérea das plantas.

Durante os períodos citados para cada cultura, os fatores fenológicos como o crescimento, por meio da altura da planta, medida desde a inserção dos cotilédones até a gema apical, o diâmetro do caule medido na base das plantas rente ao substrato, utilizando para isso uma régua graduada em centímetros e um paquímetro graduado em milímetros, respectivamente, foi quantificado o número de folhas e o número de brotos de cada planta manualmente.

Ao final do período avaliado de cada cultura, as plantas foram cortadas na base da raiz rente ao substrato, no qual a massa de matéria fresca da parte aérea, e a relação da altura/diâmetro do caule foram obtidas por meio de pesagem direta das partes referidas, em balança analítica. Foi medido a altura definitiva das plantas da base rente ao substrato até a gema apical, com régua graduada em centímetro e o diâmetro do caule e um paquímetro graduado em milímetros. As plantas foram lavadas primeiramente em água corrente para retirar todos os resíduos sólidos e lavado novamente em água destilada e inseridas em saco de papel com capacidade de 3 kg para secagem em estufa forçada de ar, a 60 °C, (por três dias), até atingir o peso constante, para a determinação da produção de matéria seca, a massa da matéria seca foi obtida por meio de pesagem direta, em balança analítica.

Após os procedimentos descritos, o material vegetal foi moído em moinho tipo Willey e encaminhado para análise química foliar para quantificação os teores de N, K, P, Ca, Mg, S, Fe, Zn, B, Mn, de acordo com as metodologias descritas por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997). Visando quantificar os teores e o posterior acúmulo de nutrientes em resposta aos tratamentos, após o período avaliado. Os dados das plantas que foram coletados, bem como o teor dos macronutrientes e micronutrientes obtidos pelos resultados das análises foliar, foram submetidos a análises estatísticas com o programa SISVAR (FERREIRA, 2011). Os dados foram submetidos a análise de média ponderada quando significativos, foi feito o teste de médias Skott Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

Visando quantificar o teor de K<sub>2</sub>O total nas matrizes inorgânicas, foram determinados por digestão nitro perclórica, no qual foi pesado e transferido para tubo de digestão, 1,0 g de cada rocha e ácido em seguida, foi adicionado em cada tubo 6,0 ml de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) concentrado e repouso em capela por 24 horas. Após o período de repouso, cada tudo foi agitado manualmente por 10s antes da fase de aquecimento. As amostras foram aquecidas à temperatura de 80 °C por ½ hora, em seguida, a temperatura foi elevada para 120°C, até que restou nos tubos 0,5 – 1,0 ml de extrato digerido. Após esse procedimento, o material foi deixado em repouso para resfriar sobre uma placa de madeira, foi adicionado 1,0 ml de HClO<sub>4</sub> (ácido perclórico) concentrado e, novamente, foi aquecido o material à temperatura de 180 a 190 °C. Após o início do desprendimento de vapor de HClO<sub>4</sub> (ácido perclórico), caracterizado por fumaça de cor branca, foi colocado em cada tubo funis de 30 mm de diâmetro, para minimizar a perda de ácido perclórico por volatilização. As amostras foram mantidas na temperatura citada acima, por 2 horas, após este período, foi adicionado cerca de 20 ml água destilada e o material transferido para um balão volumétrico de 50 ml, completando-se o volume com água destilada até a marca de aferição (MAPA, 2007). Os resultados demonstraram o teor total de K<sub>2</sub>O das rochas.

## 6.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.5.1. Resultados dos fatores fenogênicos analisados nos tratamentos com as rochas fonolito e verdete como fonte de potássio na cultura do café aranuã (*Coffea sp*), milho (*Zea mays L.*) e como cultura residual feijão (*Phaseolus vulgaris* Pinto Group)

Na análise de variância, foi observado significância de ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos e as fontes, bem como a interação entre os fatores fenológicos observados neste estudo como o diâmetro do caule, número de folhas, brotos, altura das plantas, biomassa seca da parte aérea e o conteúdo e acúmulo de N, K, P, Mg, Ca, S, Fe, Mn, B, Cu e Zn das culturas avaliadas.

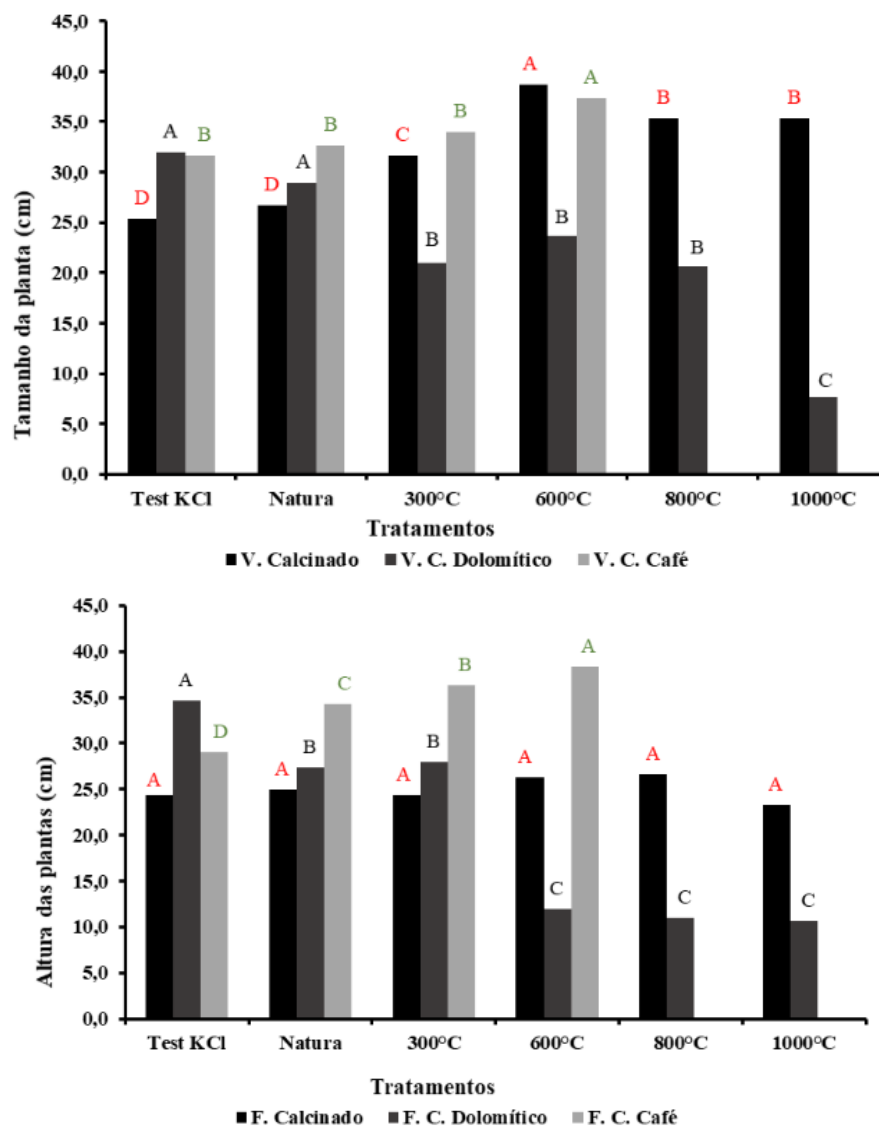
### 6.5.2. Resultados dos fatores fenogênicos analisados na cultura do café aranuã utilizando com como fonte de K as rochas fonolito e verdete

Os tratamentos com as rochas fonolito e verdete *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, misturadas com casca de café em alguns casos, causaram aumento na produção da biomassa seca da parte aérea superior as plantas controle com KCl, com exceção para o tratamento das rochas misturadas com calcário dolomítico.

As temperaturas de calcinação e as misturas no qual as rochas foram submetidas, influenciaram significativamente a produção da biomassa e o acúmulo de nutrientes na parte aérea do café aranuã avaliado neste experimento em casa de vegetação.

Para a altura de planta observa-se que para os tratamentos de matrizes com verdete (VC), verdete com calcário dolomítico (VCD) e verdete com casca de café (VCC), os tratamentos que foram calcinados a 600°C, as plantas apresentaram maior crescimento em altura. É notório conforme ilustra a Figura 28a, que dentre os três tratamentos, o tratamento com o verdete puro calcinado proporcionou um maior crescimento em altura, com exceção no tratamento com KCl, *in natura*, no qual se mostrou um menor crescimento em relação aos outros tratamentos.

Para os tratamentos utilizando o fonolito como fonte de K, em relação ao crescimento das plantas de café aranuã (Figura 12b), os tratamentos proporcionaram respostas diferentes às plantas. Com relação ao crescimento, se destaca o tratamento com a rocha misturada com a matriz orgânica casca de café, no qual apresentou o maior crescimento em relação ao tratamento com KCl, em contrapartida, o tratamento da rocha misturada com calcário dolomítico, proporcionou um menor crescimento para as plantas.

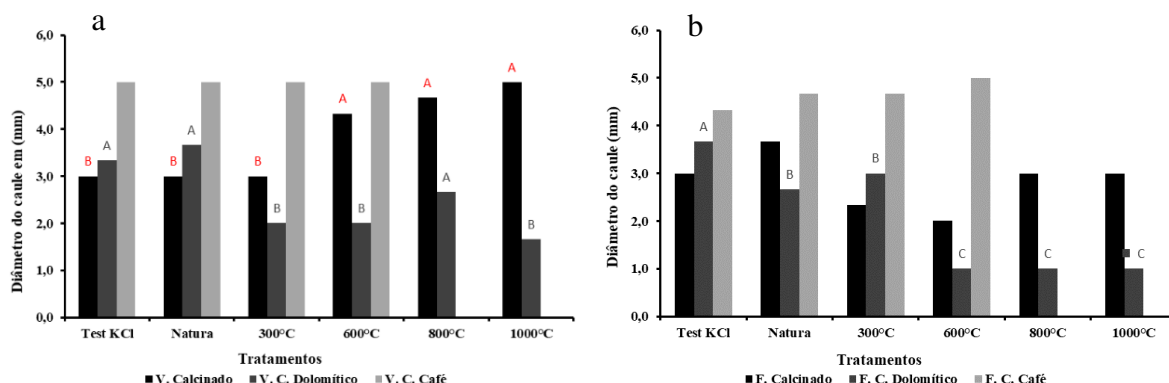


**Figura 12.** Resultados da altura (cm) das plantas café aranuã (*Coffea sp*), avaliados em casa de vegetação utilizando como fonte de K as rochas verde(a) de fonolito(b) *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, nos tratamentos com as rochas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café.

Com relação ao diâmetro do caule, no tratamento com verde de misturado com a matriz orgânica casca de café, não houve diferença estatística significativa, para o tratamento com KCl, *in natura* e nas temperaturas de 300 e 600°C avaliadas (Figura 13a), enquanto que no tratamento do verde sem mistura a temperatura de calcinação teve influência nos resultados sendo maior espessura do caule sendo observado na temperatura de 1000°C. Para o tratamento do verde misturado com calcário dolomítico pode se observar a mesma tendência para a altura das plantas sendo que este tratamento proporcionou menor espessura do caule observado principalmente na temperatura de 1000°C.

O diâmetro do caule tendo o fonolito como fonte de K (Figura 13b), misturado com casca de café a exemplo do tratamento com verde, não houve variação estatística significativa, o mesmo pode ser observado para o tratamento com o fonolito sem mistura. Seguindo a mesma tendência o tratamento da rocha misturada com calcário dolomítico pode ser observado o tratamento que proporcionou o menor diâmetro do caule das plantas

principalmente nas temperaturas de 600°C a 1000°C, seguindo a mesma tendência observado para a altura das plantas.

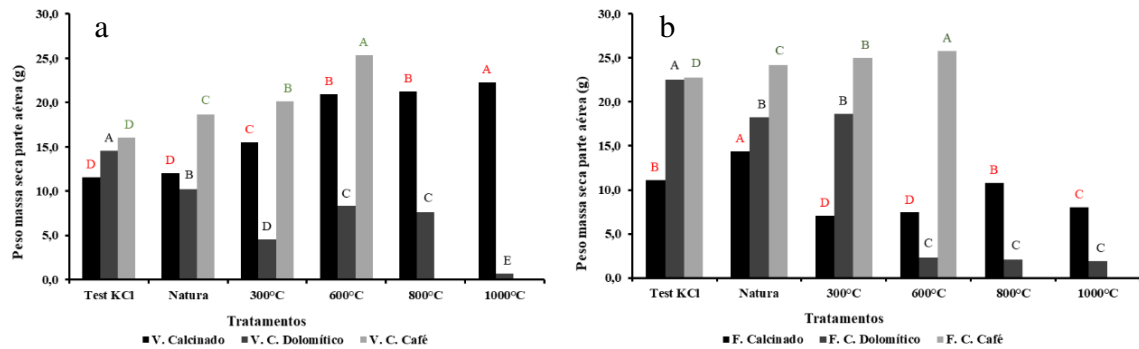


**Figura 13.** Resultados do diâmetro do caule (mm) das plantas café aranuã (*Coffea sp*), avaliados em casa de vegetação utilizando como fonte de K as rochas verde(a) de fonolito(b) *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, nos tratamentos com as rochas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café.

O terceiro fator fenológico avaliado foi a matéria seca, no qual correlaciona com o desenvolvimento da planta. Para as plantas que recebeu o verdete como fonte de K (Figura 14a), o tratamento que proporcionou a maior produção de matéria seca foi observado na mistura da rocha com a casca de café na temperatura de calcinação de 600°C sendo superior ao tratamento com KCl, demonstrando que a temperatura de calcinação teve influência na produção de matéria seca, dados que correlacionam com os outros fatores observados como a altura da planta e o diâmetro do caule para os tratamentos com o verdete. O mesmo pode ser observado do tratamento do verdete sem mistura no qual a maior produção de massa seca pode ser observada nas temperaturas mais elevadas, demonstrando também que a temperatura teve influência neste fator fenológico avaliado, sendo superior ao tratamento com KCl como testemunha.

Para o tratamento do verdete misturado com calcário dolomítico entre os tratamentos avaliados foi o que proporcionou a menor produção de massa seca principalmente na temperatura de 1000°C, resultados que corroboram com os encontrados tanto na altura das plantas quanto no diâmetro do caule.

A produção de massa seca tendo o fonolito como fonte de K (Figura 14b), seguiu a mesma tendência do verdete, sendo que o tratamento da rocha com casca de café proporcionou maior produção de massa seca na temperatura de 600°C, fator que pode ser atribuído para os tratamentos em ambas as rochas pelo teor de 5% de K<sub>2</sub>O da casca de café e sua maior solubilidade em comparação com o teor de K<sub>2</sub>O das rochas. Para o fonolito sem mistura, as temperaturas de calcinação mais elevadas, não influenciaram a produção de massa seca, em contrapartida no tratamento do fonolito misturado com calcário dolomítico proporcionou a menor produção de massa seca principalmente na faixa de temperatura de 600°C a 1000°C, sendo que neste tratamento a temperatura de calcinação de 300°C e as amostras que receberam a mistura sem calcinação obtiveram a maior de produção de massa seca, sendo muito semelhante ao tratamento com KCl.



**Figura 14.** Resultados da produção de massa seca das plantas café arauã (*Coffea sp.*), avaliados em casa de vegetação utilizando como fonte de K as rochas verdet(a) de fonolito(b) *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, nos tratamentos com as rochas puras e misturadas com calcário dolomítico e casca de café.

Após a avaliação dos fatores fenológicos, tendo o verdet como fonte de K, o tratamento que proporcionou os melhores resultados foi o tratamento da rocha misturada com casca de café observados na temperatura de calcinação de 600°C. Para o tratamento que consiste da rocha sem mistura é possível verificar que as temperaturas de calcinação tiveram influência em todos os requisitos observados (altura da planta, diâmetro do caule e produção de massa seca), que a partir da temperatura de calcinação de 300°C os resultados foram superiores aos apresentados pelo tratamento com KCl.

O tratamento do verdet misturado com calcário dolomítico, foi o que proporcionou as plantas avaliadas o menor rendimento dos fatores fenológicos, principalmente nas temperaturas mais elevadas de calcinação na faixa de 600°C a 1000°C.

A mesma tendência pode ser observada para os tratamentos com fonolito, no qual foi possível observar que os melhores resultados foram relacionados nas plantas que receberam o fonolito misturado com casca de café na faixa de temperatura de 300°C e 600°C, sendo superior ao tratamento com KCl.

No tratamento da rocha sem mistura as temperaturas mais elevadas não tiveram influência nos resultados apresentados, porém no tratamento do fonolito com calcário dolomítico as temperaturas de calcinação tiveram influência clara no desenvolvimento das plantas sendo esse tratamento o que proporcionou os piores resultados no desenvolvimento das plantas para ambas as rochas principalmente na faixa de temperatura de 600°C a 1000°C.

Para ambas as rochas, o tratamento onde as matrizes foram misturadas com calcário dolomítico houve uma maior diferenciação entre os tratamentos. Nesta matriz, as plantas do tratamento que receberam o KCl como fonte de K, apresentaram maior produção de matéria seca, em seguida os tratamentos com as rochas *in natura* e calcinadas a 300°C, apresentaram produção matéria seca superior que os tratamentos nas temperaturas mais elevadas de 600°C a 1000°C. Estes resultados corroboram com o encontrado nos testes laboratoriais, onde foi possível verificar que em temperaturas mais elevadas de calcinação, diminui a solubilização de K até determinado grau, conforme descrito por Faquin, Klnjo e Malavolta (1986), que efetuou processo de calcinação do sienito nefelinico do Planalto de Poços de Caldas, MG misturado com calcário dolomítico o qual em temperaturas de 1000°C a 1200°C de calcinação ocorreu uma diminuição no teor de K solúvel fato que explica a diminuição na produção de matéria seca do café arauã para ambas as rochas nas temperaturas mais elevadas.

Segundo Resende et al. (2006) a maior produção da matéria seca da parte aérea ocorreu devido ao aumento do contato das raízes com íons em solução, resultando em maior aumento da biomassa das plantas fertilizadas com as rochas como fonte de K, estes resultados podem ser atribuídos por sua maior capacidade de corrigir acidez do solo (RIBEIRO et al.,

2010). É importante destacar que as rochas em estudos misturadas com casca de café e calcário dolomítico, contém vários nutrientes presentes nos minerais primários como feldspatos. Esses minerais podem liberar outros nutrientes além do K, fazendo as rochas uma opção de fertilização (BAKEN, 2000; WILPERT; LUKES, 2003).

Os minerais primários principalmente os feldspatos, submetidos a reação de hidrólise ocorrendo parcialmente, produz filossilicatos, sílica e  $K^+$  solúvel e quando a hidrólise ocorre de forma total, é possível verificar a produção de sílica, o que resulta em minerais argilosos 2:1 e  $K^+$  solúvel. Vale destacar que nas reações de hidrólise dos minerais primários, como feldspatos e micas, hidroxila ( $OH^-$ ) é gerada, o que também contribui para a neutralização da acidez do solo (POSS, 1997).

As respostas dos aspectos fenológicos avaliados no experimento, das plantas do café aranuã (*Coffea sp*) à aplicação das rochas como alternativa de K não é apenas uma função da composição mineralógica das rochas, mas também aos fatores que determinaram capacidade e intensidade da solubilização de minerais, como as temperaturas de calcinação que as rochas foram submetidas e as misturas com a casca de café e o calcário dolomítico, aliada às condições físicas e propriedades químicas do solo (RIBEIRO et al., 2010).

Observou-se menor resposta na produção da biomassa seca da parte aérea para ambas as rochas no tratamento com calcário dolomítico, para o verdete nas temperaturas de calcinação de 800°C e 1000°C e para o fonolito na faixa de temperatura de calcinação de 600°C e 1000°C. Este fato está associado a uma menor disponibilidade de nutrientes essenciais N, P, K e S que influenciam no desenvolvimento das plantas e a grande disponibilidade de Ca e Mg, provenientes da solubilização do calcário dolomítico.

As Figuras 14a e 14b é possível verificar que o fonolito, nos tratamentos em que foram submetidas, proporcionou um condicionamento mais favorável para o desenvolvimento da planta de forma geral em comparação com o verdete.

Foi possível verificar visualmente, que os tratamentos com as rochas moídas aplicadas promoveram aumento na produção da biomassa da parte aérea do café aranuã (*Coffea sp*), em comparação com os tratamentos com KCl. O tratamento das rochas misturadas com casca de café na temperatura de calcinação de 600°C, foi o tratamento e a temperatura de calcinação proporcionou a maior produção de biomassa da parte aérea, para ambas as rochas.

A maior produção de biomassa, foi promovida por um maior aproveitamento de nutrientes no solo adubado com as rochas verdete e fonolito e a maior disponibilidade de nutrientes na solução do solo como N, P e K, fato que refletiu no maior crescimento da parte aérea das plantas do café. Resende et al. (2006), estudando os efeitos da aplicação de rocha ultramáfica na cultura da soja em casa de vegetação, os autores descrevem que houve um maior desenvolvimento do sistema radicular das plantas devido a aplicação das rochas somado a uma maior disponibilidade de  $K^+$  na produção de grãos, outro fato associado a esse melhor desenvolvimento foi a diminuição do pH, causado pela aplicação das rochas e a maior disponibilidade de macro e micronutrientes. Em contrapartida a menor produção de biomassa seca da parte aérea para ambas as rochas foram registradas com a mistura com calcário dolomítico nas temperaturas de calcinação mais elevadas de 800°C e 1000°C para o verdete e de 600°C e 1000°C para o fonolito. Estes resultados podem ser explicados pois ocorreu menor liberação de K pelas rochas nas temperaturas mais elevadas de calcinação, resultados que corroboram com os dados dos testes de solubilização das rochas misturadas com calcário dolomítico em laboratório.

Segundo Marafiga (2002), a deficiência de K diminui o vigor das plantas, bem como aumenta a incidência de doenças, reduzindo ainda a resistência do caule, o que favorece o seu acamamento, pois esse nutriente é o segundo mais importante para as lavouras de café, desempenhando um papel importante na síntese de proteínas, carboidratos e adenosina trifosfato (ATP), na regulação e tolerância osmótica pragas e doenças através do seu efeito

sobre a força e permeabilidade das membranas plasmáticas (MARSCHNER, 2012). Além dessas funções o K participa do desenvolvimento reprodutivo das plantas de café, produtividade e tamanho dos grãos, bem como contribui para a qualidade da bebida ativando a enzima polifenol oxidase no café (LAVIOLA et al., 2006; CLEMENTE et al., 2013).

### 6.5.3. Resultados dos parâmetros nutricionais avaliados na cultura do café aranuã (*Coffea sp*) utilizando como fonte de K as rochas verde e fonolito

Neste trabalho, foram analisados os teores e acúmulos dos nutrientes na parte aérea das plantas do primeiro plantio café aranuã (*Coffea sp*) e milho (*Zea mays*) e do segundo plantio residual com feijão (*Phaseolus vulgaris* Pinto Group).

O teor de N na parte aérea das plantas de café (Figura 15) cultivadas nos tratamentos que receberam somente o verde como fonte de K, apresentaram maior teor de N foliar que nos tratamentos que receberam KCl. Verde *in natura* e calcinado a 300°C não houve uma diferença significativa no teor, com maior teor obtido nas plantas com verde calcinado a 600°C e o menor teor foi obtido nas plantas com verde calcinado a 800°C.

Já no tratamento cuja fonte de K foi a mistura de casca de café com verde, os tratamentos *in natura* com a mistura calcinada a 300°C e 600°C apresentaram maior teor deste nutriente com uma variação pouco significativa entre as temperaturas de calcinação. Em alguns casos, dependendo da concentração no solo ou substrato, o teor no nutriente pode sofrer um efeito de diluição ou de concentração, dependendo do crescimento e capacidade de absorção do elemento na planta, desta forma, para o melhor entender os efeitos dos tratamentos, a avaliação conjunta do teor e acúmulo pode auxiliar, pois o acúmulo do elemento tende a minimizar esses efeitos de diluição ou concentração do elemento.

O Acúmulo de N (Figura 15) proporcionou uma maior diferenciação do efeito dos tratamentos. Para os tratamentos compostos das três fontes de K, os menores acúmulos foram observados no tratamento testemunha (KCl) e observou-se aumento do N total nas plantas dos tratamentos com o aumento da calcinação para o tratamento do verde com casca de café, sendo observado o maior teor na temperatura de calcinação de 600°C. Para o tratamento do verde sem mistura os maiores teores de N foram acumulados nos tratamentos *in natura* e a 300°C, tendo o menor teor de N acumulado nas plantas sendo tratadas com verde calcinado a 600°C e aumentando nos tratamentos com calcinação acima de 800°C.

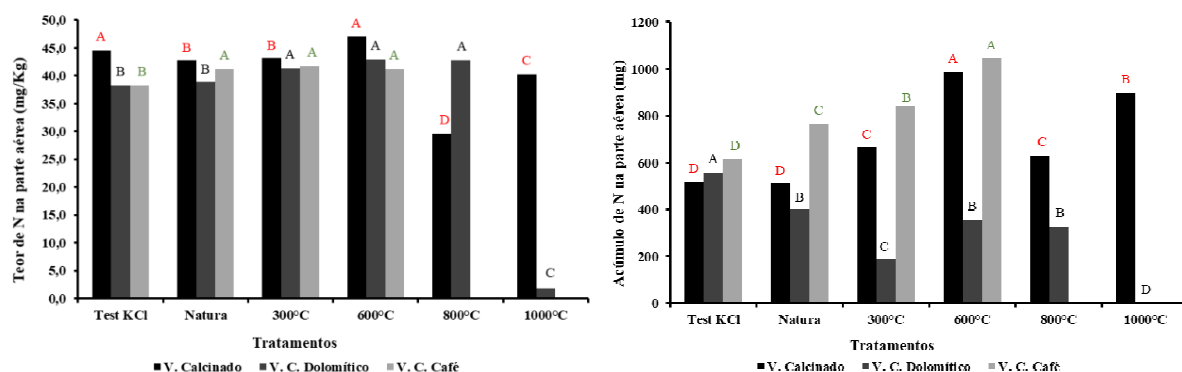


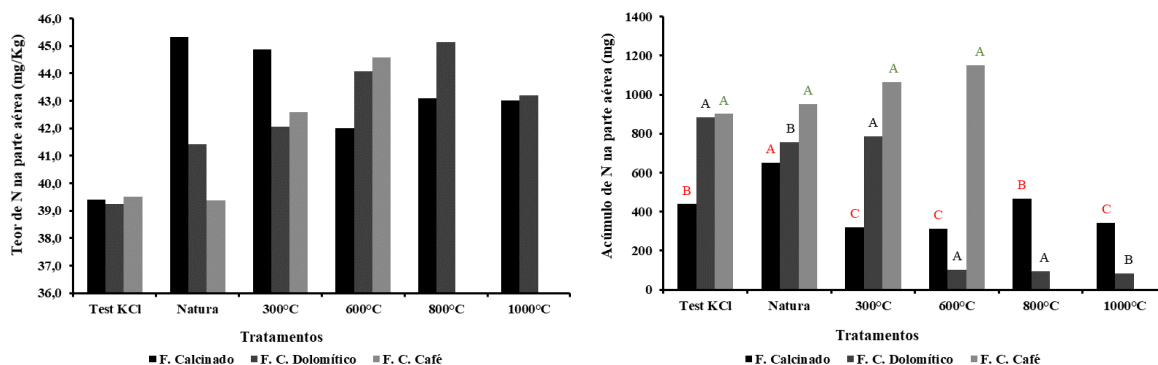
Figura 15. Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de café cultivada com verde.

O teor de N acumulado nas plantas de café (Figura 16), que receberam o fonolito misturado com casca de café não apresentaram diferenças estatística entre si, o mesmo foi observado para a plantas que receberam o fonolito sem mistura nas temperaturas de 300°C, 600°C e 1000°C, com teores mais baixos de acúmulo de N observados nas plantas.



O maior teor de acúmulo de N foi observado *in natura* seguido do tratamento com KCl sem variação estatística para a temperatura de calcinação de 800°C.

Já para as plantas que receberam o fonolito misturado com calcário dolomítico, houve maior diferenciação no acúmulo de N, sendo que o tratamento testemunha com KCl proporcionou maior acúmulo deste nutriente, o que pode ser justificado pela significativa maior produção de matéria seca deste tratamento. A menor produção de matéria seca também justifica o menor acúmulo de N neste tratamento nas plantas que receberam o fonolito calcinado na faixa de temperatura de 600°C a 800°C, dados que corroboram a produção de matéria seca.

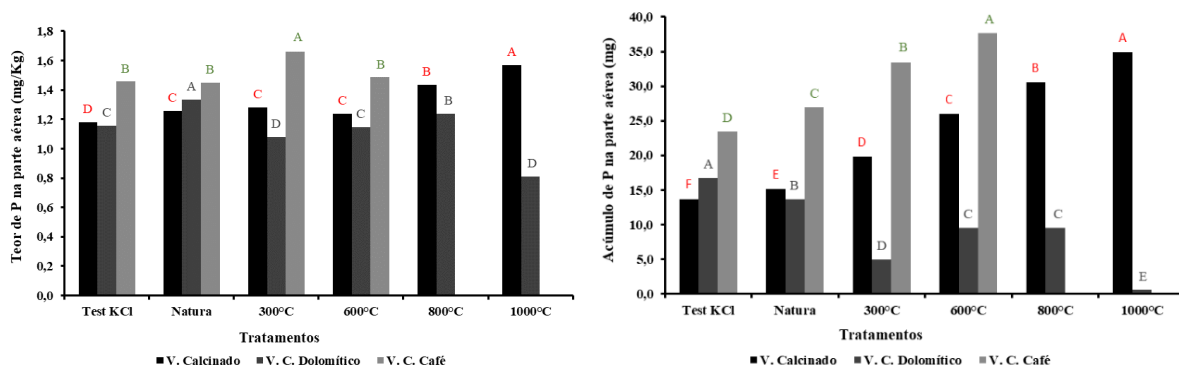


**Figura 16.** Teor e acúmulo de N na matéria seca da planta café cultivada com fonolito.

Foi observado que os maiores teores do nutriente foram observados para ambas as rochas no tratamento das rochas misturadas com casca de café na temperatura de 600°C no qual proporcionou o maior teor e acúmulo de P das plantas.

Para o verdete misturado com casca de café (Figura 17), o teor acumulado, foi possível verificar um aumento crescente da concentração de P nas plantas com a elevação da temperatura de calcinação, o mesmo pode ser observado no tratamento do verdete sem mistura sendo registrado o maior teor e acúmulo de P nas temperaturas mais elevadas, com destaque para a temperatura de calcinação de 1000°C.

Para o tratamento que receberam a mistura do verdete com o calcário dolomítico (Figura 17) as maiores quantidades de P foram observadas nos tratamentos com KCl e o menor teor acumulado foi encontrado na temperatura de 1000°C.



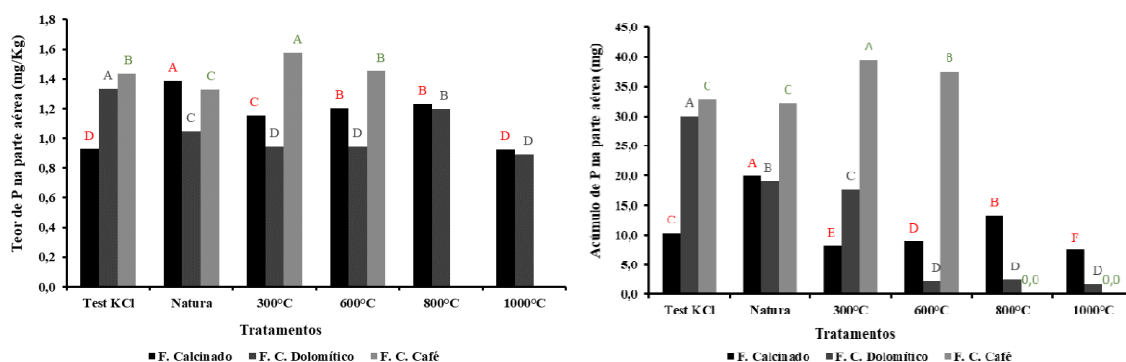
**Figura 17.** Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de café cultivada com verdete.

Resposta semelhante foi observada nos tratamentos com verdete, o fonolito calcinado com casca de café (Figura 18), proporcionaram às plantas maior teor foliar de P,

provavelmente devido aos fatores como sinergismo do Mg com o P, além do teor do nutriente proveniente da matriz orgânica casca de café (JOHN et al., 2014; MANCUSO et al., 2014).

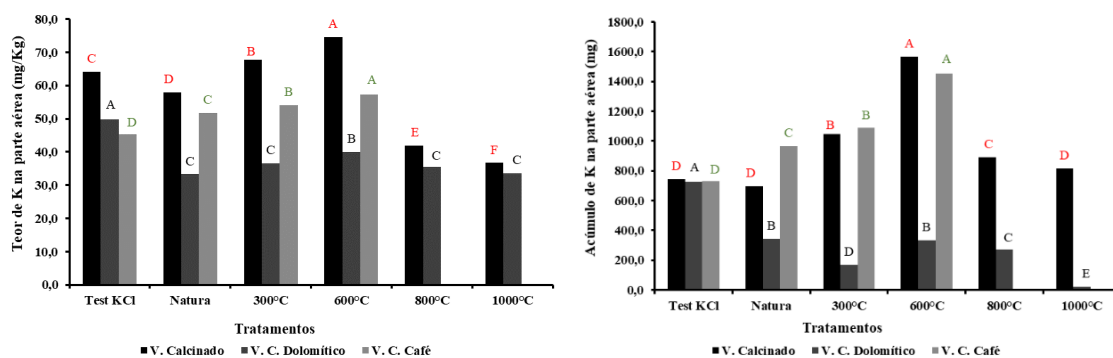
O maior teor de P no tratamento do fonolito misturado com a casca de café, calcinado a 300°C, seguido pela calcinação a 600°C, sendo superior ao acúmulo ao observado ao tratamento com testemunha com KCl.

Para o tratamento com fonolito sem mistura, a calcinação não proporcionou aumento no teor nem no acúmulo de P foliar das plantas de café, sendo as maiores quantidades observadas no tratamento *in natura*, seguido da temperatura de calcinação de 800°C, em contrapartida o tratamento com calcinação a 1000°C apresentou a menor média de P, devido a sua menor produção de matéria seca.



**Figura 18.** Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta do café cultivada com fonolito.

O K proveniente das rochas verde e fonolito, é o principal nutriente do estudo deste trabalho. Para os tratamentos do verde sem mistura, o teor de K nos tratamentos de calcinação a 300 °C e 600 °C foram os maiores, superando o tratamento com testemunha KCl (Figura 19), a mesma tendência seguiu para o acúmulo deste nutriente, sendo registrado as maiores quantidades nas temperaturas de calcinação de 600°C e 300°C, respectivamente.



**Figura 19.** Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta do café cultivada com verde.

Os tratamentos do verde misturado com casca de café, se destaca os tratamentos de calcinação a 600°C e 300°C tanto para o teor como para o acúmulo do nutriente. Vale destacar que a casca de café natural apresenta um teor que pode variar de 3 a 5% de K (ZOCA, 2012), porém calcinada a temperatura de 600°C o material é uma cinza com alta concentração de K, porém ao calcinar a temperaturas mais elevadas ocorre a exoneração do material.

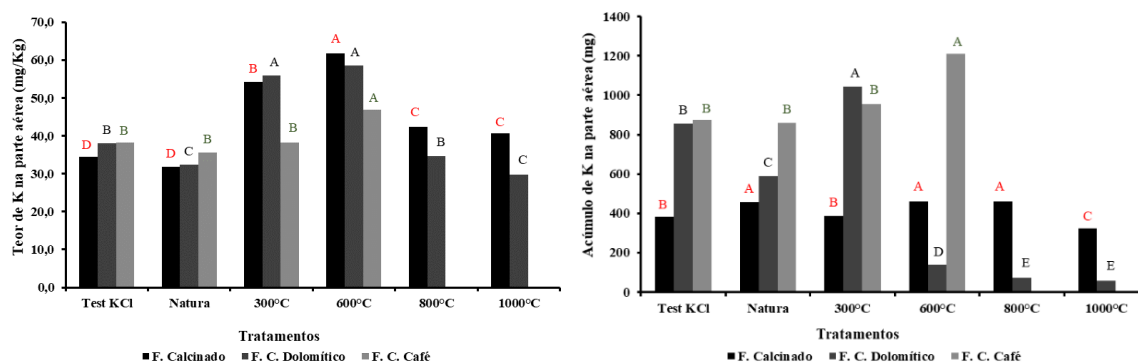
Para o tratamento do verde misturado com calcário dolomítico, o maior teor e acúmulo como era previsto foram observados no tratamento com KCl, enquanto o tratamento

de calcinação de 800°C e 1000°C proporcionaram o menor teor e o menor acúmulo de K nas plantas, resultados que corroboram com a produção de massa seca.

Para os tratamentos que receberam o fonolito puro, houve diferença entre os teores observados, com destaque para tratamento com calcinação de 600°C a 300°C, respectivamente, sendo possível observar que as temperaturas de calcinação tiveram influência no teor de K das plantas de café, porém como demonstra a produção de massa o menor teor observado nos tratamentos com KCl e *in natura*. Porém, para o acúmulo, de K, observou-se que não houve diferença entre os teores observados entre as temperaturas de calcinação.

Os tratamentos que receberam o fonolito calcinado com casca de café, verificou-se um aumento no teor de K com o aumento da calcinação, tendência essa observada também para o acúmulo deste nutriente.

No tratamento com calcário dolomítico também é possível verificar uma tendência de aumento no teor de K na matéria seca das plantas do café até o tratamento com calcinação a 800°C e redução na temperatura 1000°C. Para o acúmulo, apesar de não haver diferença estatística, observa-se uma tendência similar, com redução no acúmulo do nutriente na planta do tratamento com calcinação a 1000°C (Figura 20).



**Figura 20.** Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta do café cultivada com fonolito.

Analisando a eficiência do pó de rochas silicatadas como fonte de K, Theodoro et al. (2006) conduziram um experimento no qual foi comparado a adubação convencional (NPK) e a adução orgânica associado ao pó de rocha silicatadas nas culturas de milho, cana-de-açúcar, arroz, mandioca e hortícolas. Após as análises os autores concluíram que a produtividade das parcelas adubadas com pó-de-rocha e compostos orgânicos em alguns casos foi à mesma das parcelas adubadas com a adubação convencional (NPK) e alguns foi superior cerca de 40%. Outro trabalho que comprova o potencial das rochas silicatadas combinadas com adubos orgânicos como fonte não convencional de nutriente como o K.

Buscando avaliar o crescimento do arroz como planta indicadora, comparando fontes distintas de K, Neptune (1980), conduziu um experimento em casa de vegetação, no qual comparou diferentes fontes de K provenientes dos silicatos de Poços de Caldas, MG, no qual foram submetidas ao tratamento hidrotérmico identificadas no experimento como amostra I, amostra II, amostra III a amostra 4 kaliophilita ( $KAlSiO_4$ ), a quinta fonte de K foi o cloreto de potássio (KCl). Após as análises o autor pode concluir que os resultados indicaram que não houve diferença de absorção de K pela planta comparando as fontes convencionais das amostras de rochas, sendo que na dosagem de 200  $kg\ ha^{-1}$  uma das amostras de rocha se destacou demonstrando o potencial das rochas do Planalto de Poços de Caldas, MG como fonte de potássio para a agricultura.

Para avaliar a produção de arroz utilizando como fonte de K, rochas silicáticas, Filho et al. (2006), conduziram um experimento em casa de vegetação utilizando cinco rochas

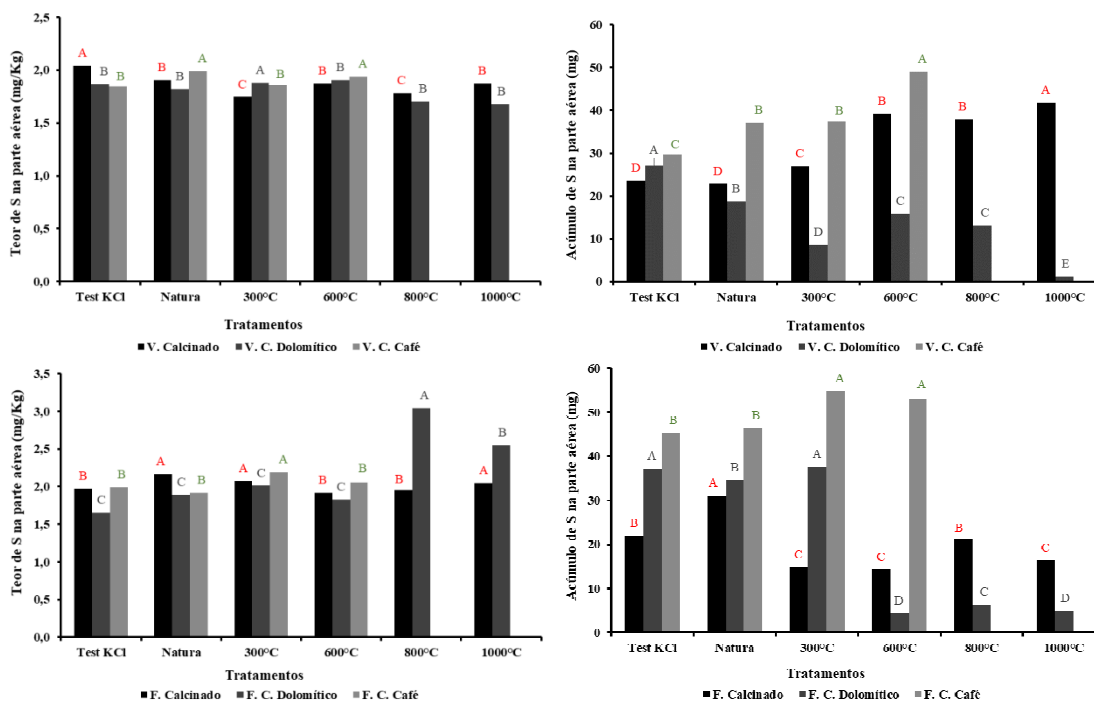
silicáticas (brecha alcalina, ultramáfica, alcalina e flogopitito) como fonte de K, utilizando dosagens crescentes (0,75, 150, 225, 300 kg $ha^{-1}$ ) de K<sub>2</sub>O, baseadas no teor total de cada rocha. Após as análises o autor pode concluir que a produtividade em geral variou conforme a rocha utilizada. Sendo que a rocha ultramáfica se mostrou superior a todas as rochas em todos os requisitos de produtividade da planta, se mostrando como rochas com potencial de fontes de K.

Dentre os inúmeros trabalhos realizados com o objetivo de testar a eficiência da aplicação do pó de rocha, como remineralizadores e fontes alternativas de vários nutrientes como o K no solo, os trabalhos demonstram resultados positivos. Porém, a maioria das rochas silicáticas, apresentam baixa solubilidade sendo fonte de nutrientes de liberação lenta. Porém, ao longo do tempo é capaz de diminuir as dosagens dos fertilizantes convencionais e conforme descrito nos trabalhos referenciados, a utilização do pó de rocha é capaz de melhorar as condições do solo como a fertilidade.

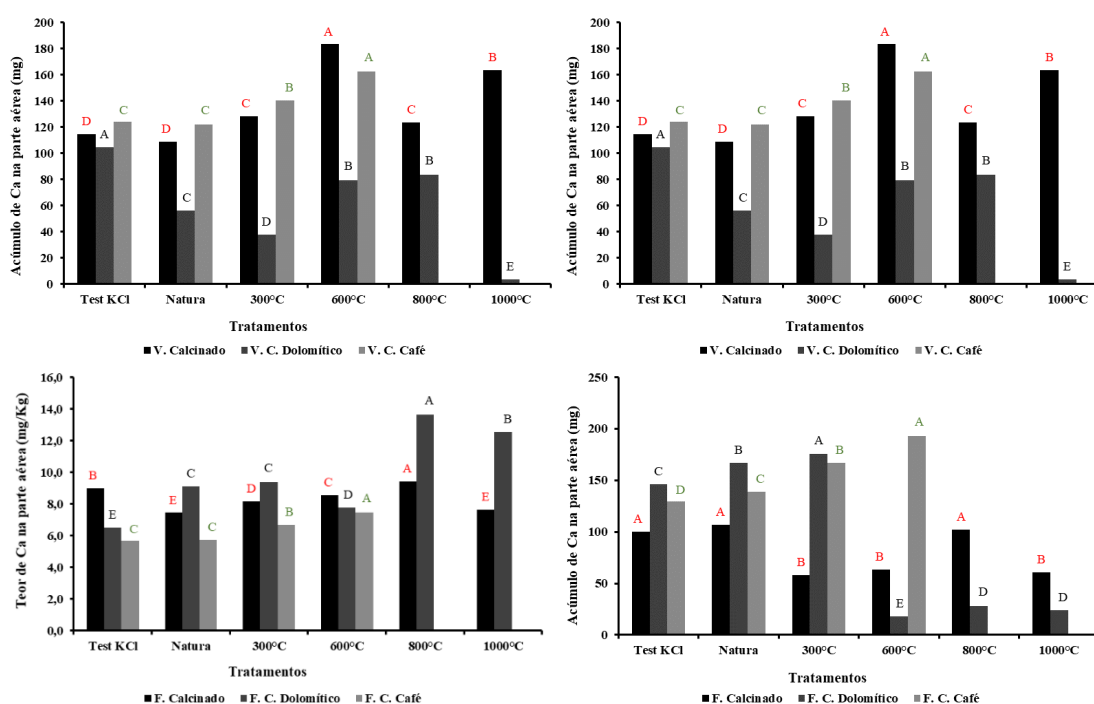
O teor e acúmulo de S nas plantas de café dos tratamentos com verdete e fonolito estão apresentados na Figuras 21 e 22, consecutivamente. O maior teor de S nos tratamentos com verdete foi observado naqueles que receberam a mistura do verdete com casca de café, no geral esse tratamento apresentou maior peso de matéria seca, observando os gráficos é possível verificar que o teor de S nas plantas teve influência das temperaturas de calcinação no qual foi observado no tratamento da temperatura de calcinação de 600°C, o mesmo pode ser observado no tratamento do verdete sem mistura no qual o maior teor e a quantidade máxima acumulado de S está relacionado com crescente da temperatura de calcinação sendo observado o maior acúmulo do nutriente na temperatura de 1000°C.

O tratamento matriz com calcário dolomítico, apresentou menor peso de matéria seca, conclui-se que houve uma menor concentração deste elemento na planta, com maior acúmulo no tratamento com KCl e o menor teor acumulado na temperatura de 1000°C evidenciando a baixa produção de matéria seca apresentado neste tratamento.

No geral, tanto para as plantas que receberam o verdete quanto as plantas que receberam o fonolito foi possível observar que a calcinação também proporcionou efeito positivo até como o aumento da temperatura de calcinação em exceção ao acúmulo do tratamento de ambas as rochas com calcário dolomítico no qual as temperaturas mais elevadas de calcinação de 800°C e 1000°C proporcionaram o menor acúmulo de S nas plantas, corroborando com as respostas dos demais itens avaliados.



**Figura 21.** Teor e acúmulo de S na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e com fonolito.



**Figura 22.** Teor e acúmulo de Ca na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.

Para os teores de Ca, para os três tratamentos que receberam verdete, o maior teor pode ser observado de acordo com a Figura 22, que o tratamento da mistura do verdete com calcário dolomítico como era de se esperar obteve o maior teor de Ca sendo que a adição da temperatura de calcinação teve influência no teor de Ca até a temperatura de 800°C, onde foi registrado o maior teor do nutriente. Para o acúmulo de Ca, nas plantas do café, seguiu a

mesma tendência em relação as temperaturas de calcinação, porém pela baixa produção de matéria seca, o acúmulo de Ca nas plantas para este tratamento foi o menor no tratamento da temperatura de 1000°C, e o maior teor acumulado para este tratamento foi utilizando o KCl.

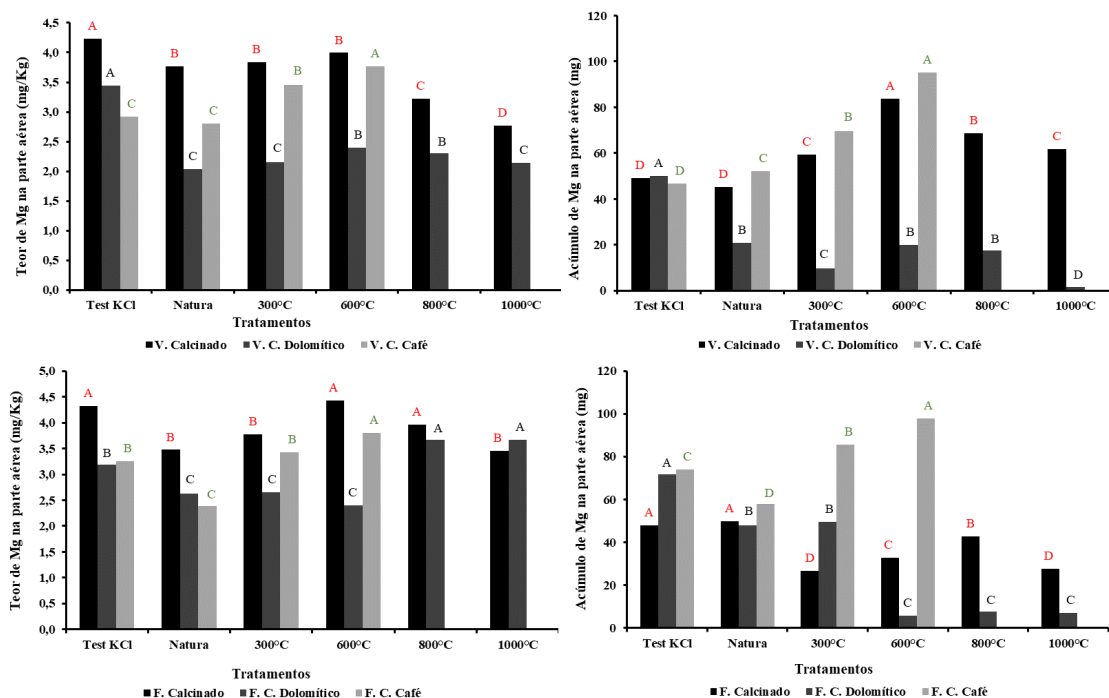
No tratamento do verdete sem mistura o maior teor de Ca foi observado no tratamento com KCl, seguido pela temperatura de calcinação de 600°C, seguindo o padrão dos demais nutrientes, com valores obtidos nas plantas que receberam a combinações das rochas calcinadas a está temperatura, o mesmo pode ser observado tanto para o teor e o acúmulo de Ca para o tratamento do verdete misturado com a casca de café.

Para o acúmulo de Mg nas plantas de café que receberam o verdete sem mistura (Figura 23), seguiu o padrão dos demais nutrientes com maior teor acumulado no tratamento testemunha com KCl, seguido da temperatura de calcinação de 600°C, tendo uma diminuição no teor acumulado nas temperaturas mais elevadas de 800°C e 1000°C, o teor seguiu a mesma tendência do teor acumulado para este tratamento. Para o tratamento que consta da mistura do verdete com casca de café foi observado as maiores quantidades do teor e acúmulo de Mg na temperatura de calcinação de 600°C, seguindo a mesma tendência dos outros nutrientes.

A mistura do verdete com calcário dolomítico, pode ser observado de acordo com os resultados da produção de massa seca, as maiores quantidades de Mg, foram registradas no tratamento com KCl, seguindo a mesma tendência do tratamento sem mistura no qual a temperatura de calcinação teve influência no teor de Mg acumulado, com elevação no teor do nutriente na temperatura de calcinação de 600°C e uma diminuição do teor nas temperaturas mais elevadas de 800°C a 1000°C onde proporcionou o menor acúmulo de Mg.

Resultado semelhante foram observados também para as plantas dos tratamentos que receberam o fonolito para todos os tratamentos (Figura 23), porém, neste caso a média do acúmulo de Mg na planta dos tratamentos com rocha natural também não diferiu das maiores médias.

Para as duas rochas calcinadas com casca de café, a calcinação a 600°C proporcionou maior acúmulo de Mg, seguindo a linha geral de resposta do experimento.

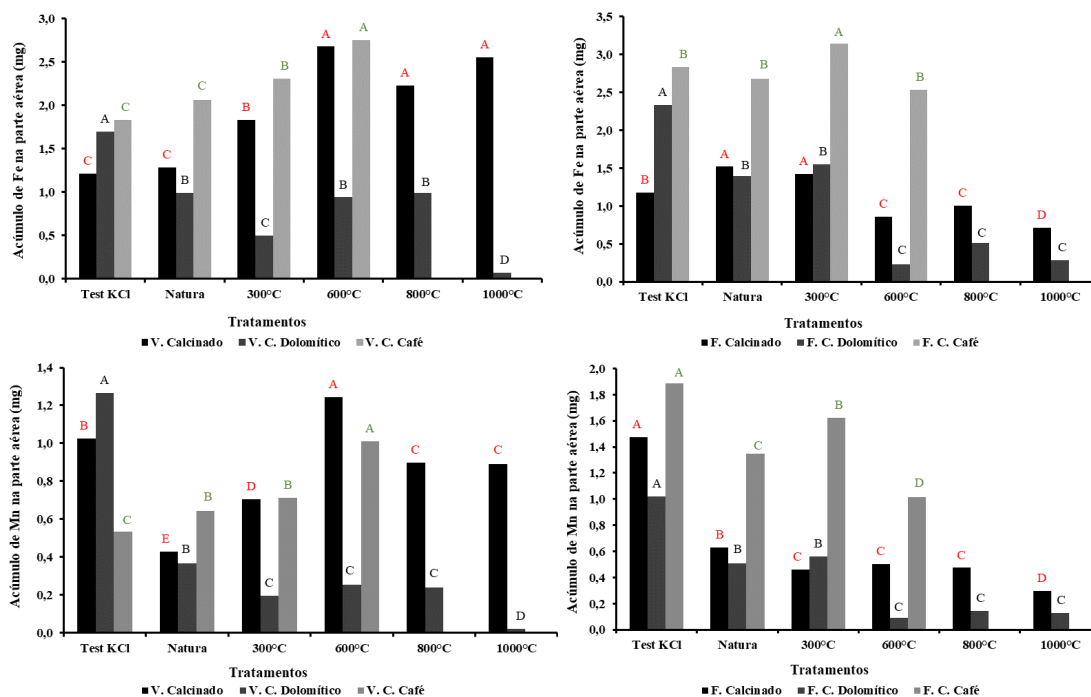


**Figura 23.** Teor e acúmulo de Mg na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.

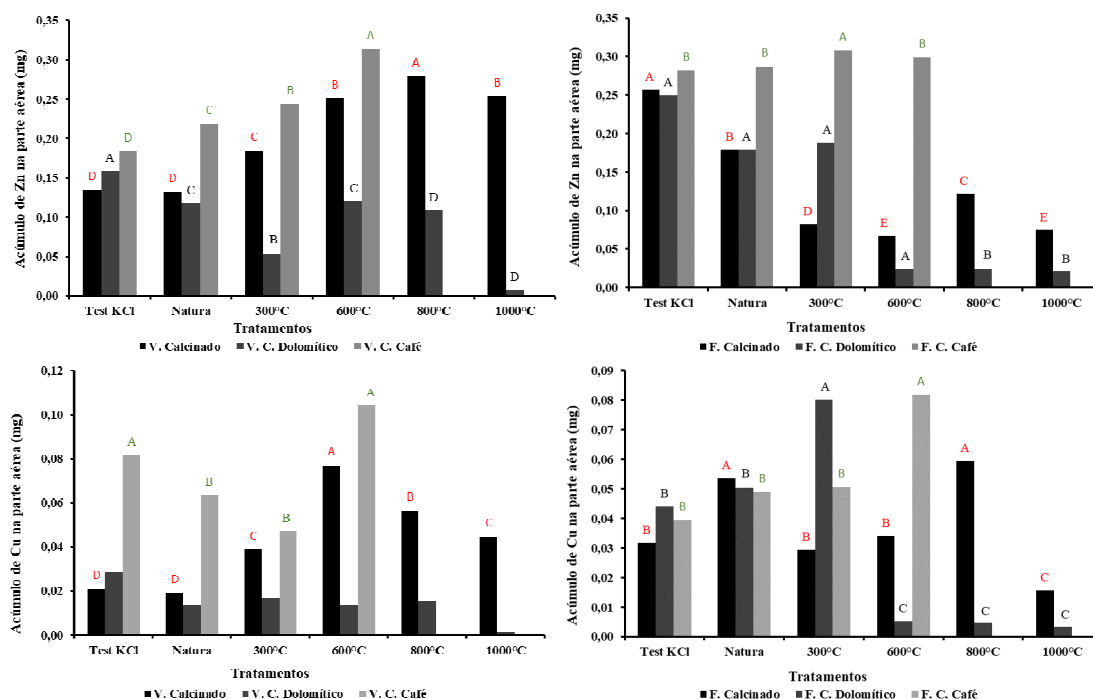
Conforme mencionado, a aplicação do pó de rocha como fonte de K tem como principal objetivo a remineralização dos solos e a disponibilidade mais lenta do nutriente devido sua baixa solubilidade natural, o que pode ser ampliada utilizando técnicas como a calcinação. Porém o pó de rocha apresenta um baixo custo de aplicação o que se torna vantajosa sua utilização e que a longo prazo tende a diminuir a utilização de fertilizantes convencionais como KCl, diminuindo assim o custo da produção agrícola, além de fornecer micronutrientes ao solo por se tratar de uma matriz inorgânica que dispõe de multinutrientes, assim podendo suprir a necessidade dos micronutrientes. Os micronutrientes são elementos exigidos em pequenas quantidades e muitas vezes são negligenciados no fornecimento. Além disso a margem entre a deficiência e a toxidez desses elementos é muito tênue, o que aumenta bastante o risco de uma aplicação errada na lavoura.

Como no geral as rochas e os compostos orgânicos apresentam liberação lenta e o teor total é relativamente baixo, o fornecimento de micronutrientes através de fertilizantes organominerais tornasse uma opção segura e viável na agricultura.

De uma forma geral, para as plantas do café, que receberam como fonte de K as rochas fonolito e verdete foi possível observar para os macronutrientes avaliados, Fe, Mn, B (Figura 24), Zn e Cu (Figura 25) uma tendência na adição de temperatura até 600°C para ambas as rochas, ocorrendo uma diminuição nos teores dos micronutrientes citados na faixa de temperatura mais elevada de 800°C a 1000°C.



**Figura 24.** Acúmulo de Fe, Mn e B na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.



**Figura 25.** Acúmulo de Zn e Cu na matéria seca de planta do café cultivada com verdete e fonolito.

Pode se observar que nos resultados de micronutrientes também seguiram o padrão geral do experimento, ocorrendo diferentes respostas nos acúmulos que indicam que a liberação desses nutrientes pode ocorrer de forma distinta para cada tratamento que as rochas foram submetidas.

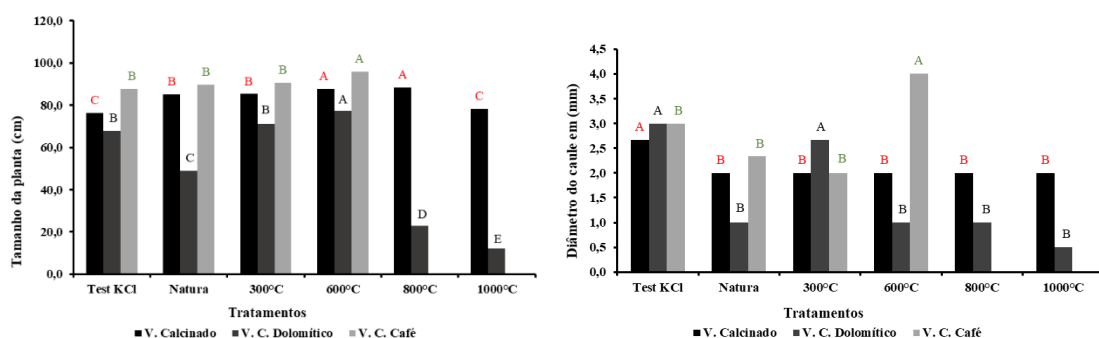
Conforme foi verificado nos testes de laboratório, tanto o verdete quanto o fonolito naturalmente apresentam uma solubilidade baixa, porém essa solubilidade pode ser ampliada utilizando técnicas para aumentar a solubilidade dessas rochas como a diminuição da granulometria, a utilização de ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, tratamentos térmicos e a utilização de microrganismos são uma das técnicas utilizadas para ampliar a solubilidade dessas rochas e assim a disponibilidade dos nutrientes que compõem as rochas (ANDRADE, et al., 2005).

#### 6.5.4. Resultados dos fatores felogênicos analisados na cultura do milho utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete

Para a altura de planta observa-se que para os tratamentos de matrizes com verdete (VC), verdete com calcário dolomítico (VCD) e verdete com casca de café (VCC), os tratamentos que receberam calcinação a 600°C, as plantas apresentaram maior altura. Observa também na Figura 26 que dentre as 3 matrizes, a que possui casca de café proporcionou um maior crescimento em altura.

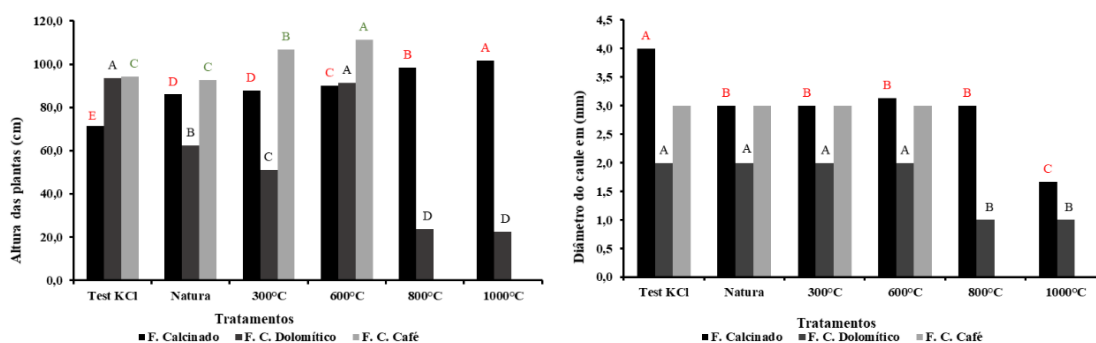
Para o diâmetro houve uma maior variabilidade nos resultados, no geral, as plantas que receberam os tratamentos com cloreto de potássio apresentaram maior diâmetro.





**Figura 26.** Altura e diâmetro de planta de milho cultivada com verdete.

Em relação ao crescimento das plantas de milho (Figura 27), os tratamentos proporcionaram respostas diferentes às plantas. No tratamento com fonolito puro (F. Calcinado), a calcinação a 1000°C proporcionou maior crescimento, diminuindo o crescimento nos tratamentos de menor temperatura de calcinação e finalizando com a testemunha KCl com o menor crescimento. Por outro lado, em relação ao diâmetro, para os tratamentos com fonolito puro, as plantas que receberam o KCl apresentaram o maior diâmetro e o menor diâmetro foi observado nas plantas que receberam o fonolito calcinado a 1000 °C.



**Figura 27.** Altura e diâmetro de planta de milho cultivada com fonolito.

Nos tratamentos que receberam a mistura do fonolito com casca de café, a calcinação a 600 °C proporcionou o maior crescimento em altura, seguido pelo tratamento com calcinação a 300 °C e com menor crescimento para os tratamentos com fonolito sem calcinação (natural) e com KCl.

A matéria seca é um dos parâmetros de crescimento que melhor correlaciona com o desenvolvimento da planta por estar relacionada com todos os fatores que atuam no crescimento da planta. Para as plantas do tratamento que recebeu apenas verdete calcinado (V. calcinado) e verdete calcinado com casca de café (VC e VCC) não houve diferença estatística entre a matéria seca das plantas dentro de cada matriz. Este resultado pode ser considerado bastante interessante, pois foram equiparados com os tratamentos que receberam o produto KCl como fonte de K.

Já nas plantas que receberam o fonolito calcinado (F. Calcinado) observou-se que os maiores resultados foram encontrados nos tratamentos que receberam o KCl e o fonolito calcinado a 600°C. É possível verificar neste tratamento uma tendência mais clara do efeito do possível aumento de solubilidade com a calcinação, onde o aumento da temperatura proporcionou maior produção de matéria seca até a temperatura próxima de 600°C e após esta temperatura, as plantas apresentaram menor produção de matéria seca.

O tratamento onde a matriz foi a mistura de verdete com calcário dolomítico houve uma maior diferenciação entre os tratamentos. Nesta matriz, as plantas do tratamento que receberam o cloreto de potássio como fonte de K, apresentaram maior produção de matéria seca, em seguida os tratamentos com o verdete natural, calcinado a 300°C e calcinado a 600°C apresentaram produção de matéria seca maior que os tratamentos onde a calcinação foi de 800°C e 1000°C. Este resultado corrobora com o encontrado em teste laboratoriais, onde a elevação da temperatura de calcinação aumenta a solubilização do potássio até determinado grau, Moretti (2012), efetuou processo de calcinação iniciando em 100°C até 1400°C e verificou que a calcinação do verdete próximo a 600°C proporcionou a maior produção de matéria seca do milho, o que foi atribuído à maior liberação de potássio. Neste mesmo trabalho, Moretti (2012), também verificou que a calcinação a temperaturas acima de 700°C diminuiu a produção de matéria seca do milho, e a diminuição foi maior quanto mais alta a temperatura de calcinação.

As plantas que receberam o fonolito calcinado com calcário dolomítico apresentaram uma resposta de produção de matéria seca bastante semelhante à observada no mesmo tratamento com verdete, com as menores taxas de produção de matéria seca nas plantas que receberam a rocha calcinada acima de 800°C. Teixeira et al. (2015a) verificaram através de testes de calcinação e análise em raio-X que a calcinação a 600°C do fonolito não alterou significativamente sua estrutura cristalina, porém os autores verificaram grandes alterações estruturais na calcinação a 900 e 1200°C.

A análise visual da Figura 28 também permite inferir que a rocha fonolito, nos tratamentos em que foram submetidas, proporcionou um condicionamento mais favorável para o desenvolvimento da planta de forma geral, sendo a média geral de matéria seca de todo o tratamento do fonolito (excluindo-se os tratamentos testemunha com KCl) de 11,3g e do verdete 8,9g, ou seja cerca de 27% maior produção de matéria seca das plantas de milho nos tratamentos que receberam o fonolito.

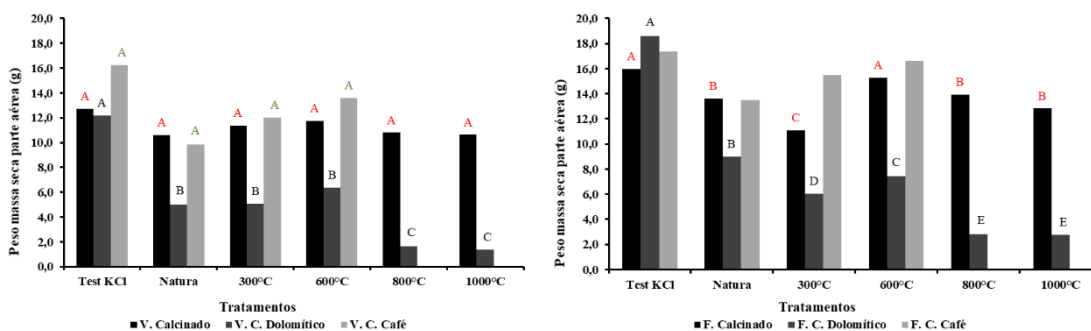


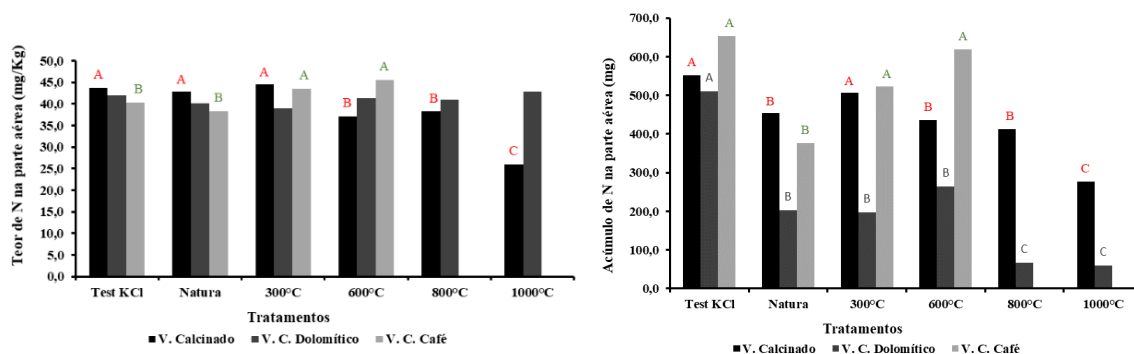
Figura 28. Matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.

### 6.5.5. Resultados dos parâmetros nutricionais avaliados na cultura do milho utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete

O teor de nitrogênio na parte aérea das plantas de milho cultivadas nos tratamentos que receberam somente o verdete, apresentaram maior teor de N foliar nos tratamentos que receberam KCl, verdete natural e verdete calcinado a 300°C e o menor teor foi obtido no tratamento com verdete calcinado a 1000°C. Já no tratamento cuja fonte de K foi a mistura de casca de café com verdete, os tratamentos com a mistura calcinada a 300°C e 600°C apresentaram maior teor deste nutriente (Figura 29).

Assim como para as plantas de café, a observação dos teores e acúmulo de forma conjunta, podem facilitar o entendimento dos resultados.

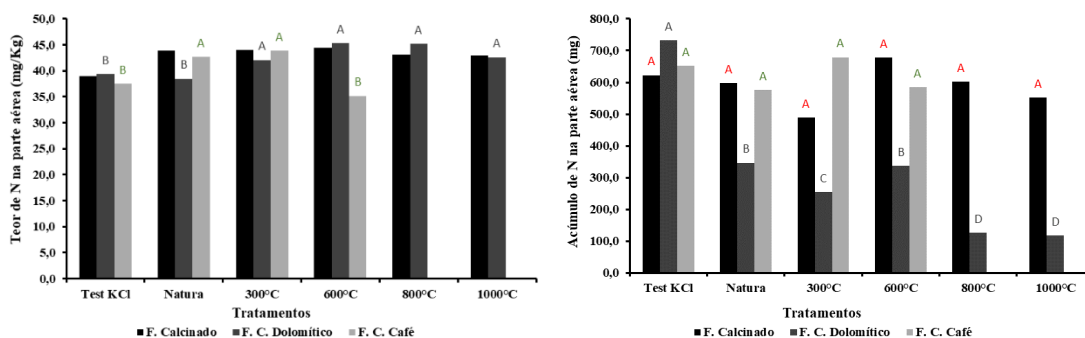
Os tratamentos proporcionaram acúmulo de N, gerando uma maior diferenciação do efeito entre eles. Para os tratamentos compostos das três fontes de K, os maiores acúmulos foram observados no tratamento testemunha (KCl) e observou-se aumento do N total nas plantas dos tratamentos com o aumento da calcinação e diminuindo nos tratamentos com calcinação acima de 800°C (Figura 29).



**Figura 29.** Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete.

No geral, as respostas em teor de N nas plantas de milho foram semelhantes para as duas rochas (Figura 30). Para o acúmulo, as plantas que receberam o fonolito com casca de café não apresentaram diferença estatística entre si, o mesmo foi observado para as plantas que receberam o fonolito puro.

Já para as plantas que receberam o fonolito com calcário dolomítico, houve maior diferenciação no acúmulo de N, sendo que o tratamento testemunha com KCl proporcionou maior acúmulo deste nutriente, o que pode ser justificado pela maior produção significativa de matéria seca deste tratamento. A menor produção de matéria seca também justifica o menor acúmulo de N nos tratamentos com fonolito calcinado a 800 e 1000°C.

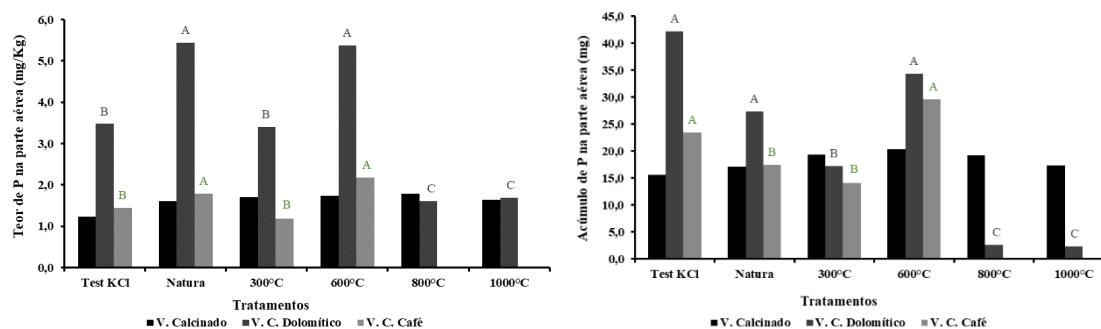


**Figura 30.** Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de milho cultivada com fonolito.

Para o elemento P, verificou-se o sinergismo deste com o Mg, pesquisas mostram que na presença de Mg há melhor absorção do P (NETO et al., 2013), sendo o Mg um elemento “carregador” do P. Este efeito é bastante benéfico, uma vez que os solos brasileiros são muito intemperizados e naturalmente pobres em P, assim, um possível produto composto desta mistura, poderia ter também um efeito condicionante no solo, o que aumentaria a viabilidade do produto.

Tanto para o teor quanto para o acúmulo, nos tratamentos que receberam a mistura do verdete com o calcário dolomítico as plantas apresentaram maior teor e acúmulo de P do que os demais tratamentos. Para o tratamento que a fonte de K foi a casca de café com verdete

(VCC) as maiores quantidades de P foram observadas nos tratamentos testemunha com KCl e o tratamento com a mistura do verdete com casca de café calcinado a 600°C (Figura 31).

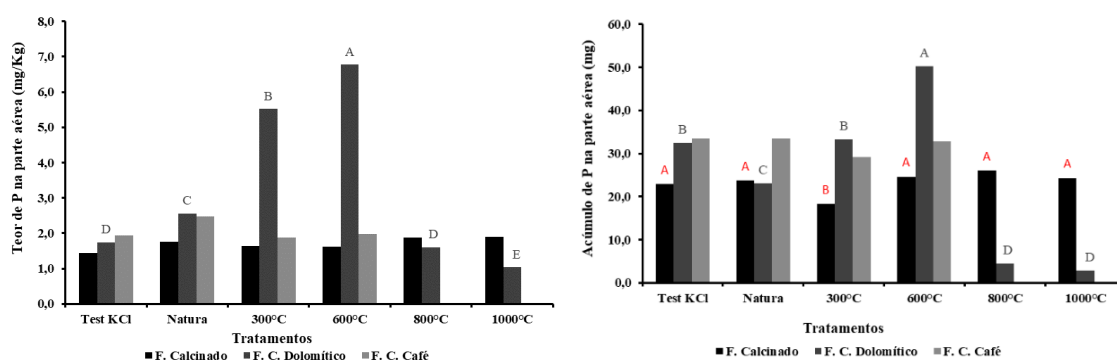


**Figura 31.** Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete.

Semelhante a resposta observada nos tratamentos com verdete, o fonolito calcinado com calcário dolomítico proporcionaram às plantas maior teor foliar de P, provavelmente devido ao sinergismo do Mg com o P, além disso, a calcinação parcial do calcário também pode ter iniciado o processo de calcinação do calcário, transformando parcialmente o carbonato de cálcio e magnésio e óxido de cálcio e magnésio. Porém, sabe-se que essa transformação completa do carbonato em óxido ocorre em temperaturas mais elevadas, geralmente entre 900 e 1200°C (JOHN et al., 2014).

O maior teor de P no tratamento com calcário dolomítico com fonolito calcinado a 600°C também refletiu no acúmulo deste nutriente, seguido pela calcinação a 300°C que se igualou ao tratamento testemunha.

Para o tratamento com fonolito puro, a calcinação não proporcionou diferença estatística para o teor, porém para o acúmulo, o tratamento com calcinação a 300°C apresentou a menor média de P, devido a sua menor produção de matéria seca (Figura 32).

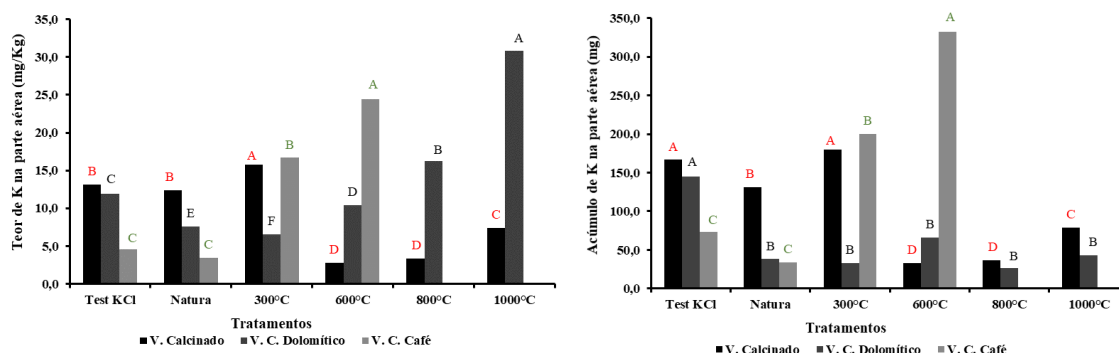


**Figura 32.** Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de milho cultivada com fonolito.

Para o K, o efeito de diluição/concentração foi o mais evidente. Para os tratamentos da matriz de mistura verdete com calcário dolomítico, o teor de K nos tratamentos de calcinação a 800°C e 1000°C foram os maiores (Figura 33), já para o acúmulo deste elemento, o tratamento com KCl proporcionou o maior acúmulo. Isto já era esperado pois o KCl é o principal produto comercial fonte de K no Brasil, ele apresenta alta solubilidade e concentração entre 58 e 60%.

Destaca-se nesse gráfico que os tratamentos com casca de café, em especial para o tratamento de calcinação a 600°C. Sabe-se que a casca de café natural apresenta cerca de 5% de K (BERNARDINO et al., 2005; MATIELLO et al., 2005; ZOCA, 2012), todavia, quando

calcinada, o material residual é uma cinza que apresenta alta concentração de K, uma vez que esse elemento não é volátil nesta temperatura.

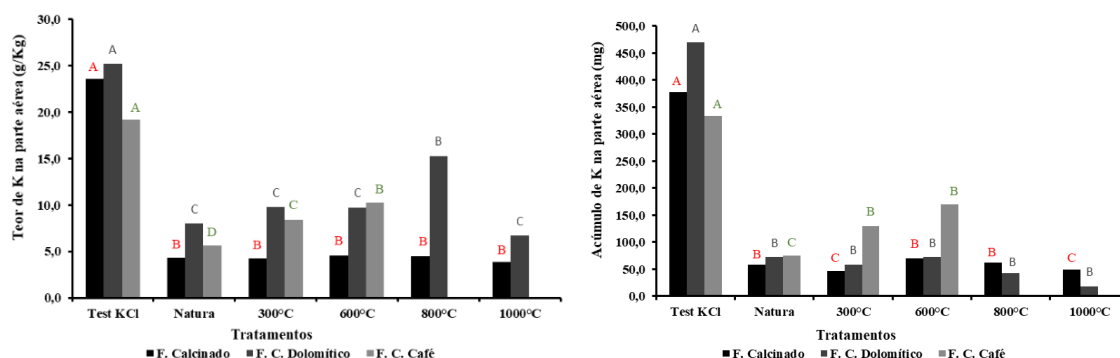


**Figura 33.** Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete.

Para os tratamentos que receberam o fonolito puro, não houve diferença entre os teores observados, porém, para o acúmulo, observou-se que os tratamentos com calcinação a 300 e 1000°C apresentaram os menores acúmulos deste tratamento.

Os tratamentos que receberam o fonolito calcinado com casca de café, verificou-se um aumento no teor de K com o aumento da calcinação, tendência essa observada também para o acúmulo deste nutriente.

No tratamento com calcário dolomítico também é possível verificar uma tendência de aumento no teor de K na matéria seca das plantas de milho até o tratamento com calcinação a 800°C e redução na temperatura 1000°C. Para o acúmulo, apesar de não haver diferença estatística, observa-se uma tendência similar, com redução no acúmulo do nutriente na planta do tratamento com calcinação a 1000°C (Figura 34).



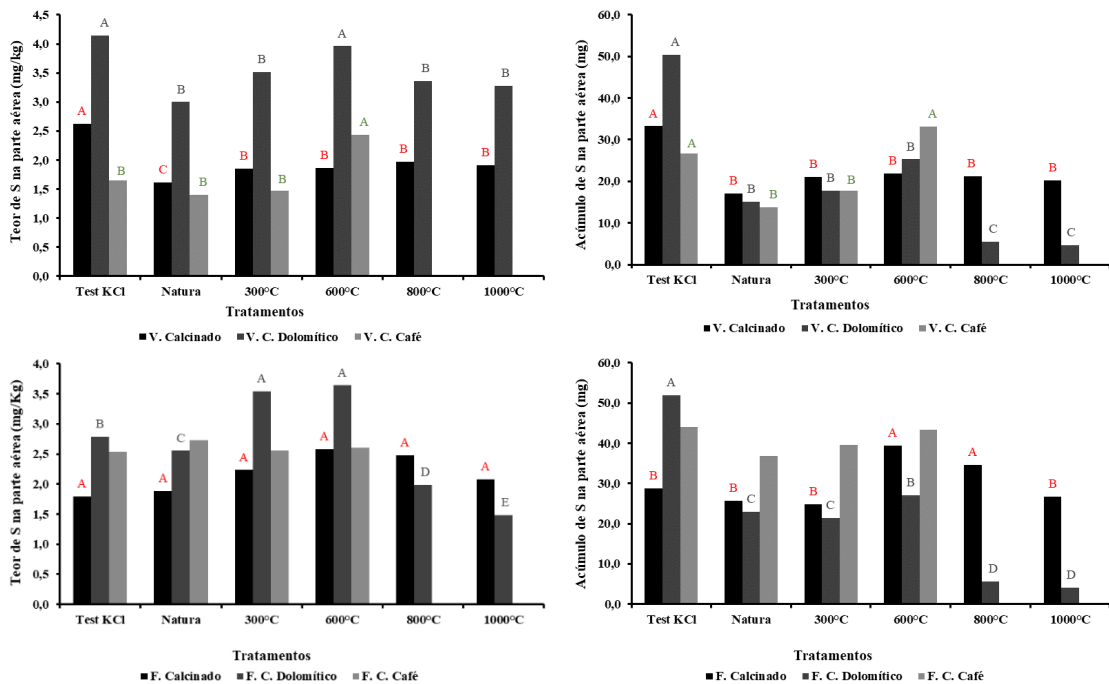
**Figura 34.** Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta de milho cultivada com fonolito.

Mancuso (2014) reforça a premissa que o uso de fontes alternativas de baixa solubilidade deve ser pensada principalmente para substituição parcial ou complementar à adubação convencional. Por outro lado, o tratamento prévio destas fontes pode aumentar a solubilidade das rochas, aumentando também o seu potencial para uso agrícola. Por outro lado, tem-se o fato de que a adubação muitas vezes é realizada em doses muito superiores às demandas das plantas e isso ocorre, pois, fontes solúveis de alta concentração apresentam maiores perdas, por exemplo o potássio por lixiviação. Com isso, ainda há uma carência de estudos com essas fontes alternativas que associem as solubilidades determinadas em laboratório com os resultados obtidos nas culturas.

O teor e acúmulo de S nas plantas de milho dos tratamentos com verdete e fonolito estão apresentados na Figura 35. O maior teor nos tratamentos com verdete foi observado

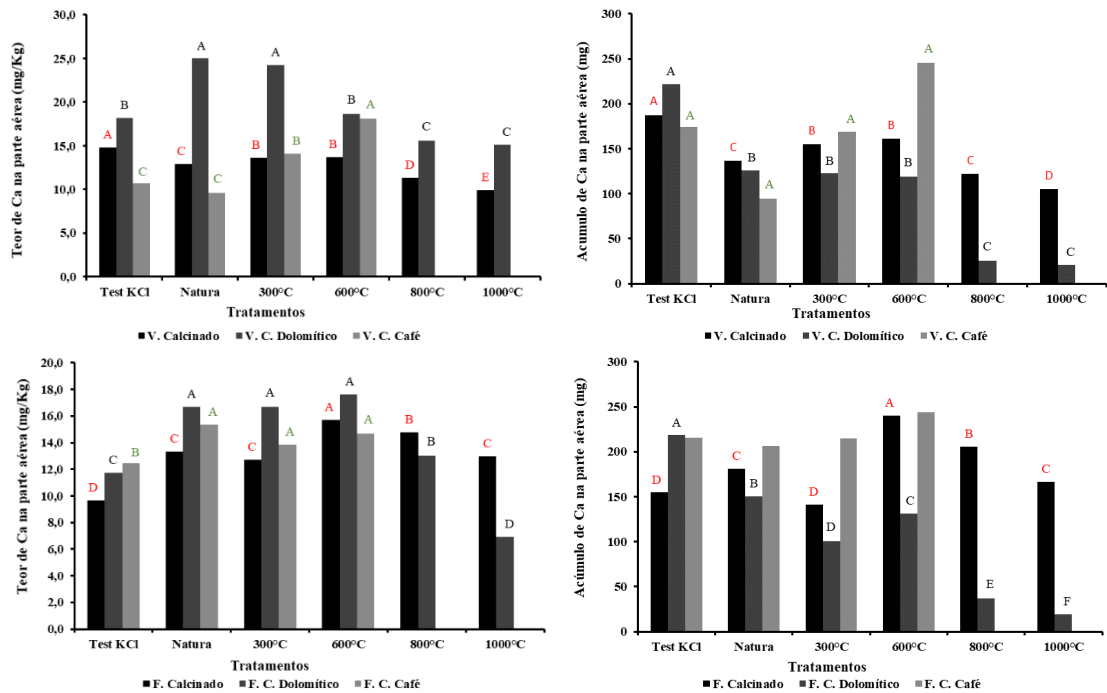
naqueles que receberam a mistura do verdete com calcário dolomítico, como no geral esse tratamento apresentou menor peso de matéria seca, conclui-se que houve uma maior concentração deste elemento na planta. Este efeito de diluição pode ser comprovado observando-se o acúmulo de S na planta, onde este tratamento apresentou quantidades próximas dos demais tratamentos. Os tratamentos que receberam o KCl apresentaram maior acúmulo de S, exceto para o tratamento com que recebeu a mistura com casca de café calcinada a 600°C que não apresentou diferença significativa do tratamento com KCl.

No geral, tanto para as plantas que receberam o verdete quanto as plantas que receberam o fonolito pode observar que a calcinação também proporcionou efeito positivo até a temperatura próxima de 600°C, corroborando com as respostas dos demais itens avaliados.



**Figura 35.** Teor e acúmulo de S na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e com fonolito.

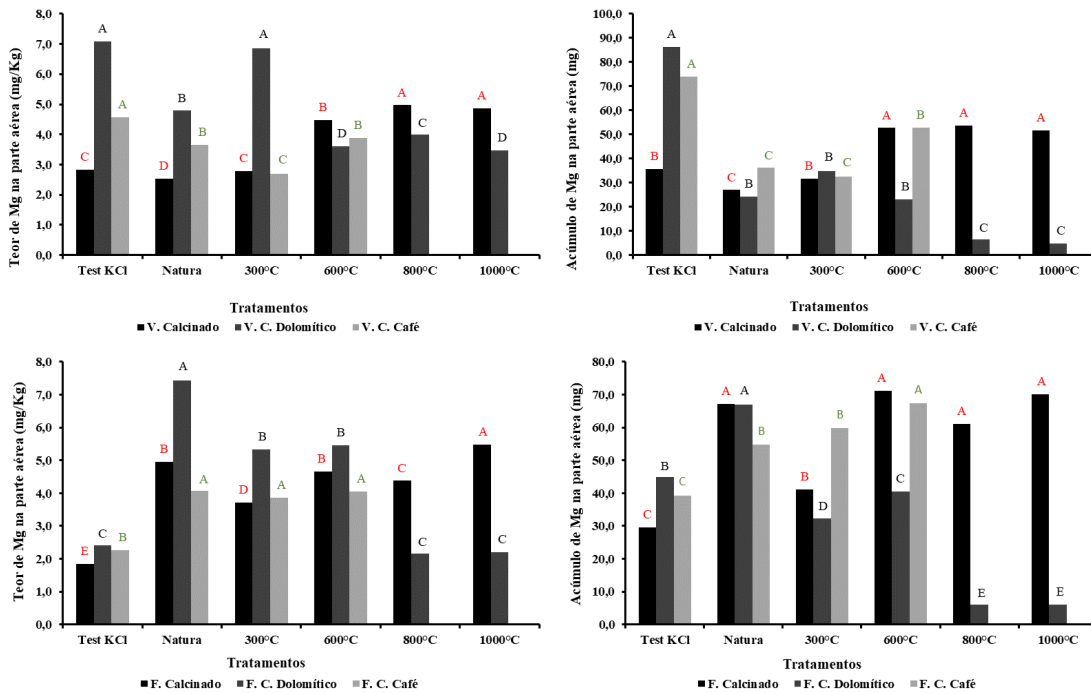
Para os três tratamentos que receberam verdete e para os três que receberam fonolito, excluindo-se os tratamentos testemunha padrão com KCl, a tendência geral do acúmulo de Ca seguiu o padrão dos demais nutrientes, com maiores valores obtidos nas plantas que receberam as combinações das rochas calcinadas a 600°C (Figura 36).



**Figura 36.** Teor e acúmulo de Ca na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.

Para o acúmulo de Mg nas plantas que receberam o verdete puro, as três calcinações de maior temperatura proporcionaram maior acúmulo do nutriente, resultado semelhante foi observado também para as plantas dos tratamentos que receberam o fonolito puro, porém, neste caso a média do acúmulo de Mg na planta dos tratamentos com rocha natural também não diferiu das maiores médias.

Para as duas rochas calcinadas com casca de café, a calcinação a 600°C proporcionou maior acúmulo de Mg, seguindo a linha geral de resposta do experimento (Figura 37).



**Figura 37.** Teor e acúmulo de magnésio na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.

Um benefício que pode ser obtido com o uso de fertilizantes alternativos, como matrizes de rochas e compostos orgânicos é o fornecimento de micronutrientes. Tanto as rochas quanto os compostos orgânicos são materiais multinutrientes, assim, mesmo o foco sendo o fornecimento de K, o uso desses fertilizantes compostos pode suprir parte da demanda dos micronutrientes. Os micronutrientes são elementos exigidos em pequenas quantidades e muitas vezes são negligenciados no fornecimento. Além disso a margem entre a deficiência e a toxidez desses elementos é muito tênue, o que aumenta bastante o risco de uma aplicação errada na lavoura. Como no geral as rochas e os compostos orgânicos apresentam liberação lenta e o teor total é relativamente baixo, o fornecimento de micronutrientes através de fertilizantes organominerais tornasse uma opção segura e viável na agricultura.

No geral, tanto para as plantas de milho submetidas aos tratamentos com verdete e fonolito (Figura 38), para os micronutrientes Fe, Mn, B e Zn observou-se uma tendência de maior acúmulo dos nutrientes com o aumento da calcinação até próximo da temperatura de calcinação de 600°C, seguido de uma diminuição com o aumento da temperatura de calcinação.

Apesar dos resultados de micronutrientes também seguirem o padrão geral do experimento, as diferentes respostas nos acúmulos indicam que a solubilidade da rocha pode ser diferente para elementos diferentes, em função da ligação que cada elemento tem na estrutura cristalina dos minerais da rocha. Como a rocha é composta por mais de um mineral, a quebra das ligações e reestrutura cristalina deve ocorrer de forma diferente em cada mineral dentro da rocha (MORETTI, 2015), podendo ter seu ponto de alteração estrutural alterado por outro mineral ou material fundente adicionado.



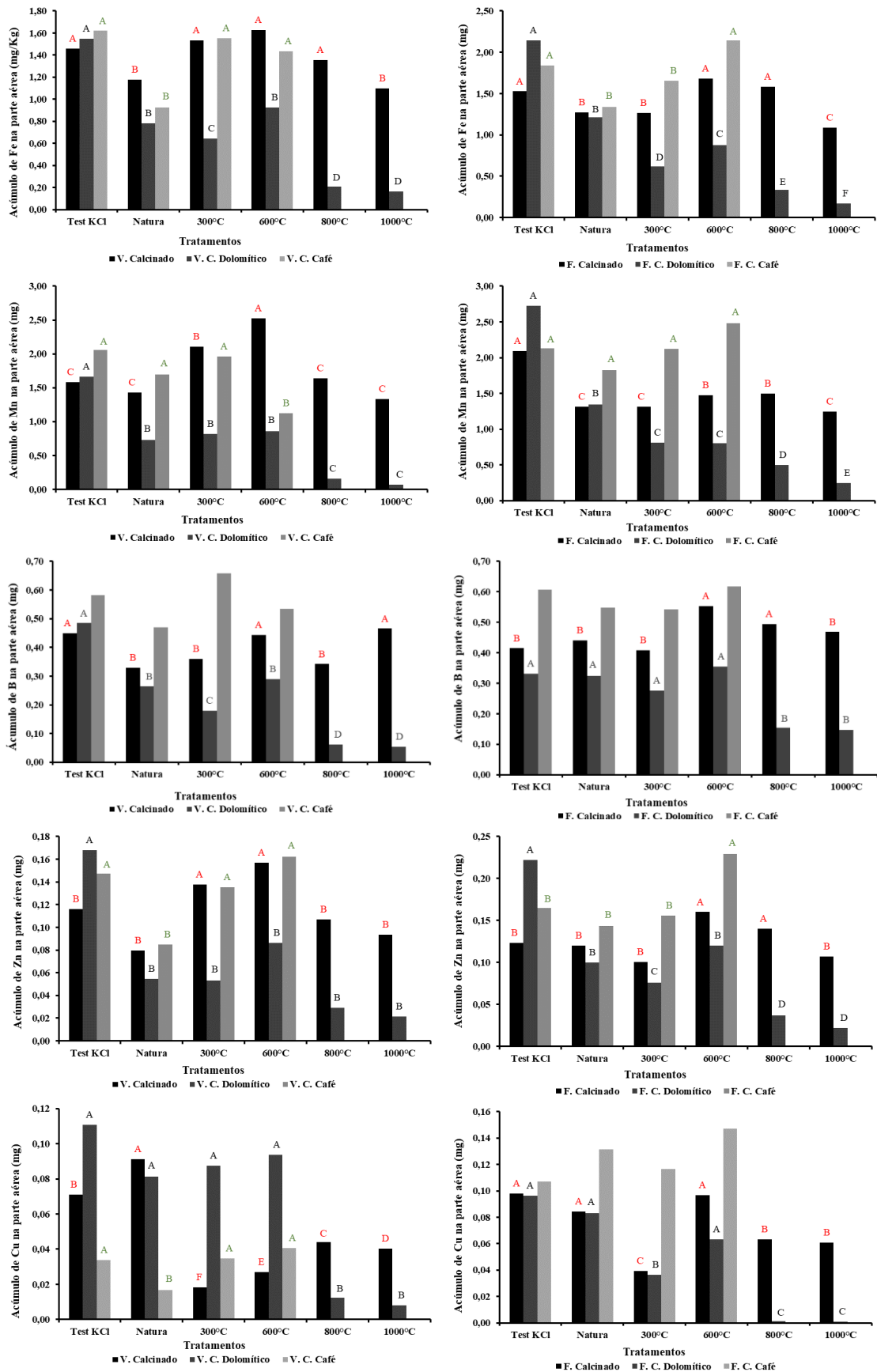


Figura 38. Acúmulo de Fe, Mn, B, Zn e Cu na matéria seca de planta de milho cultivada com verde e fonolito.

Na temperatura próxima de 600°C há uma quebra na estrutura cristalina do verdete, o que deve aumentar a solubilidade da rocha com consequente aumento da disponibilidade dos nutrientes, na temperatura próxima de 1000°C há outra alteração na estrutura da rocha, nesta temperatura a solubilidade aparentemente diminuiu, condição esta que pode ser diferente em função do material a ser calcinado junto ou da moagem. Na temperatura acima de 600°C a rocha muda a coloração de esverdeada para marrom clara e acima próxima de 1000°C a coloração torna-se escura, sendo que acima desta temperatura a rocha começa um processo de fundição e ao ser resfriada torna-se uma rocha amorfa de coloração preta, indicando uma severa alteração na estrutura cristalina original da rocha. Apesar de ser originalmente distintas, verdete metamórfica sedimentar e o fonolito de origem vulcânica, as duas rochas possuem feldspatos com principal fonte de K.

### 6.5.6. Resultados dos fatores fenogênicos analisados nos tratamentos com as rochas fonolito e verdete como fonte de K na cultura de segundo plantio residual do feijão (*Phaseolus vulgaris* Pinto Group)

Após cultivo e corte do milho foi plantado feijão nos vasos com o intuito de verificar o efeito residual dos tratamentos.

Para a altura das plantas de feijão (Figura 39) nos tratamentos com a rocha verdete pura e na combinação com casca de café, a calcinação a 600°C proporcionou maior crescimento em altura, já para a mistura com calcário dolomítico as maiores médias foram observadas nas plantas dos subtratamentos de calcinação 300 e 600°C.

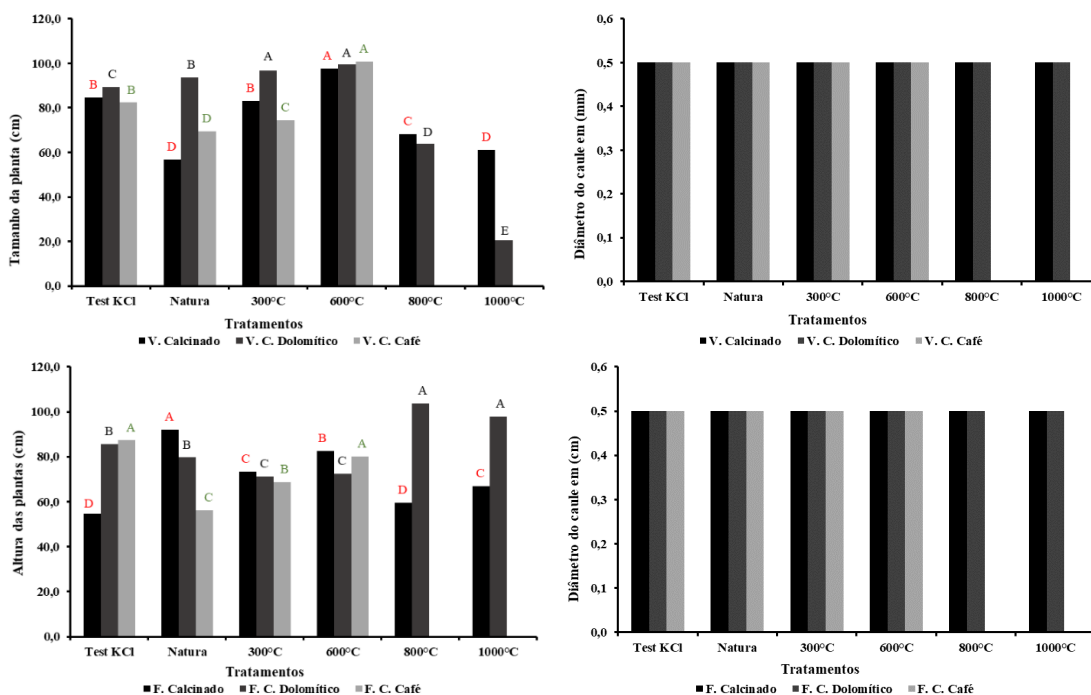
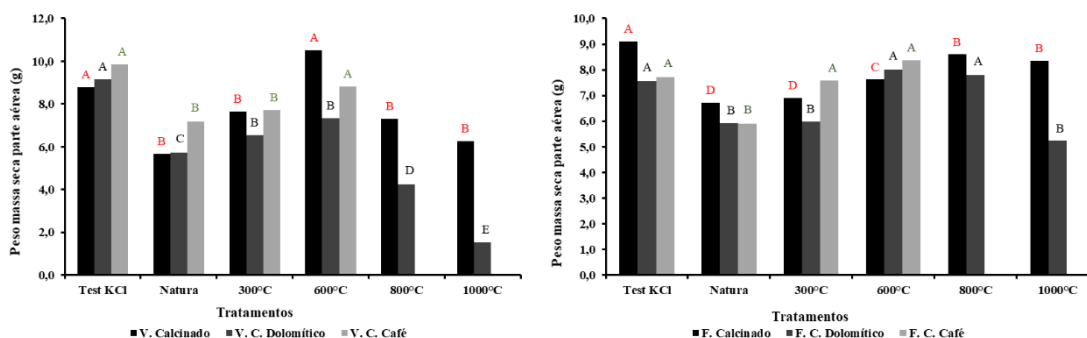


Figura 39. Altura e diâmetro de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.

Para o ensaio com fonolito, o tratamento com fonolito calcinado, as plantas com fonolito natural apresentaram a maior média de crescimento, seguidas pelas plantas dos subtratamentos com calcinação a 600°C e as menores médias nas plantas dos subtratamentos 1000°C e testemunha com KCl. Neste ensaio, para as plantas do tratamento com fonolito combinado com calcário dolomítico, as maiores médias de altura foram observadas nas

plantas dos subtratamentos com calcinação a 800 e 1000°C, diferindo dos seus equivalentes no ensaio com verdete.

Para ambos os ensaios, não houve diferença significativa no crescimento em diâmetro. Para os tratamentos com as duas rochas, observou-se que a resposta seguiu uma tendência próxima da observada no primeiro cultivo. Observou-se que de forma geral o aumento da temperatura de calcinação até próxima de 600°C proporcionou maior produção de matéria seca nas plantas de feijão submetidas às misturas de verdete com outras matrizes (Figura 40).

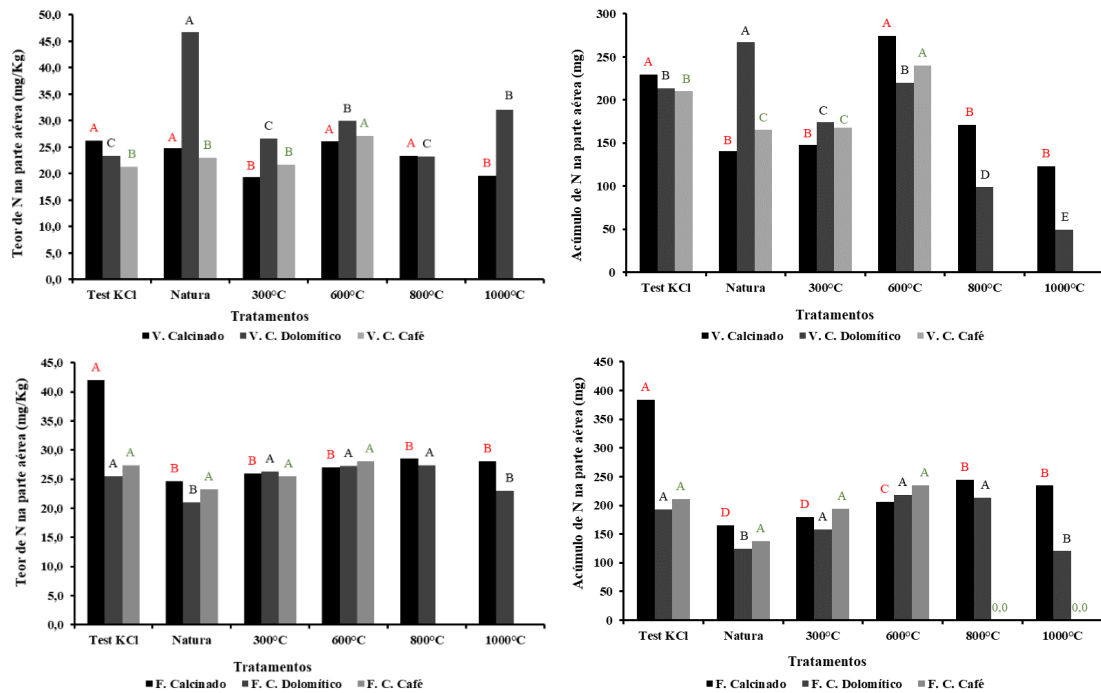


**Figura 40.** Matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.

No ensaio com fonolito, o maior desenvolvimento das plantas nos subtratamentos com temperatura entre 600 a 1000°C. Esta resposta diferente entre os dois ensaios confirma que as rochas possuem peculiaridades diferentes e que o tratamento utilizado em uma pode não ser a melhor opção para outra.

### 6.5.7. Resultados dos parâmetros nutricionais avaliados no segundo plantio residual cultura do feijão utilizando como fonte de K as rochas fonolito e verdete

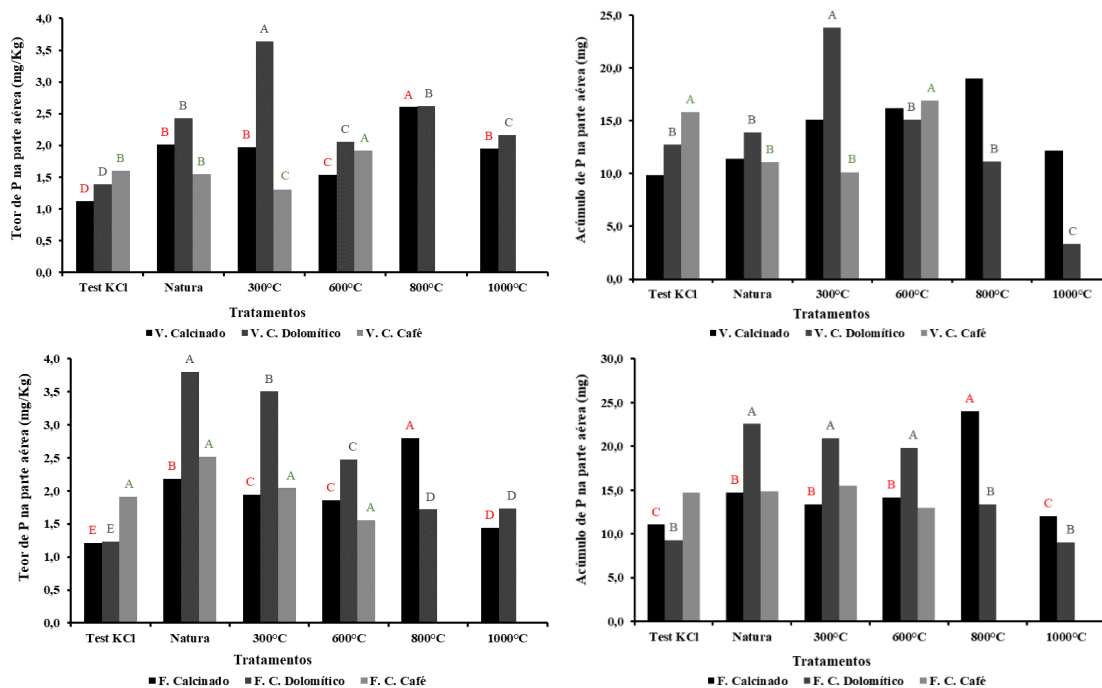
O Teor de N nas plantas dos ensaios com verdete e fonolito (Figura 41) seguiram a tendência geral de cada experimento, sendo os maiores teores observados nos subtratamentos com calcinação próximo de 600°C para o ensaio com verdete e entre 600 e 800°C para o fonolito. Visto que a produção de matéria seca apresentou uma resposta em produção similar, o acúmulo de N seguiu este mesmo padrão, destoando, basicamente, para o teor e acúmulo de N nas plantas do subtratamento de verdete com calcário dolomítico sem calcinação, onde os valores foram maiores.



**Figura 41.** Teor e acúmulo de N na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.

Assim como ocorreu com as plantas de milho, observou-se uma tendência das plantas do tratamento com a combinação de verdete com calcário dolomítico apresentar teor de P um pouco superior aos seus pares nos subtratamentos, possivelmente devido à maior disponibilidade de Mg neste tratamento. Tendência semelhante foi observada nas plantas deste tratamento no ensaio com fonolito.

A menor produção de matéria seca também refletiu no acúmulo de P na planta, em ambos ensaios, com verdete e fonolito, a maior temperatura de calcinação, 1000°C, proporcionou menores médias de acúmulo (Figura 42).

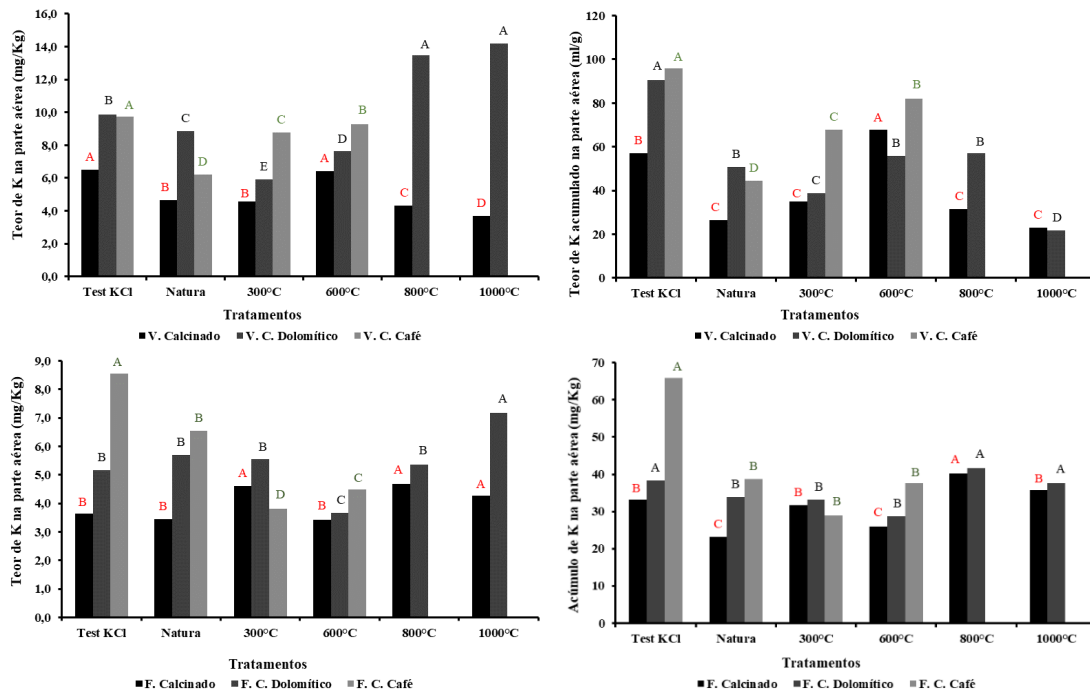


**Figura 42.** Teor e acúmulo de P na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.

Acredita-se que em função da utilização de teores totais ou semi totais no lugar de teor solúvel, possa haver recomendações de dosagens inadequadas, geralmente em quantidades inferiores às exigências das plantas. Como muitos solos no Brasil já apresentam uma fertilidade construída (RESENTE et al., 2016), muitas vezes com um estoque relevante de nutrientes (LACERDA et al., 2015), o uso contínuo de produtos alternativos em doses inadequadas pode demorar duas ou mais safras para que o produtor perceba os efeitos desta aplicação errada na produção da sua cultura. Além disso, deve-se saber que apenas a moagem de rochas silicatadas, como verdete e fonolito, aumentam pouco a solubilidade a curto prazo Carvalho (2013), assim, espera-se que o seu efeito benéfico ocorra a longo prazo.

No ensaio com verdete, no tratamento com verdete puro, as plantas do subtratamento do verdete calcinado a 600°C apresentou a maior média de acúmulo de K (Figura 43). No tratamento com verdete combinado com calcário dolomítico, a maior média do acúmulo de K foi observada nas plantas do subtratamento padrão KCl, seguida pelas médias iguais das plantas dos subtratamentos com verdete natural, calcinado a 600 e 800°C. No tratamento com verdete combinado com casca de café, a média do acúmulo de K das plantas do subtratamento de calcinação a 600°C só foi inferior a médias das plantas da testemunha com padrão KCl.

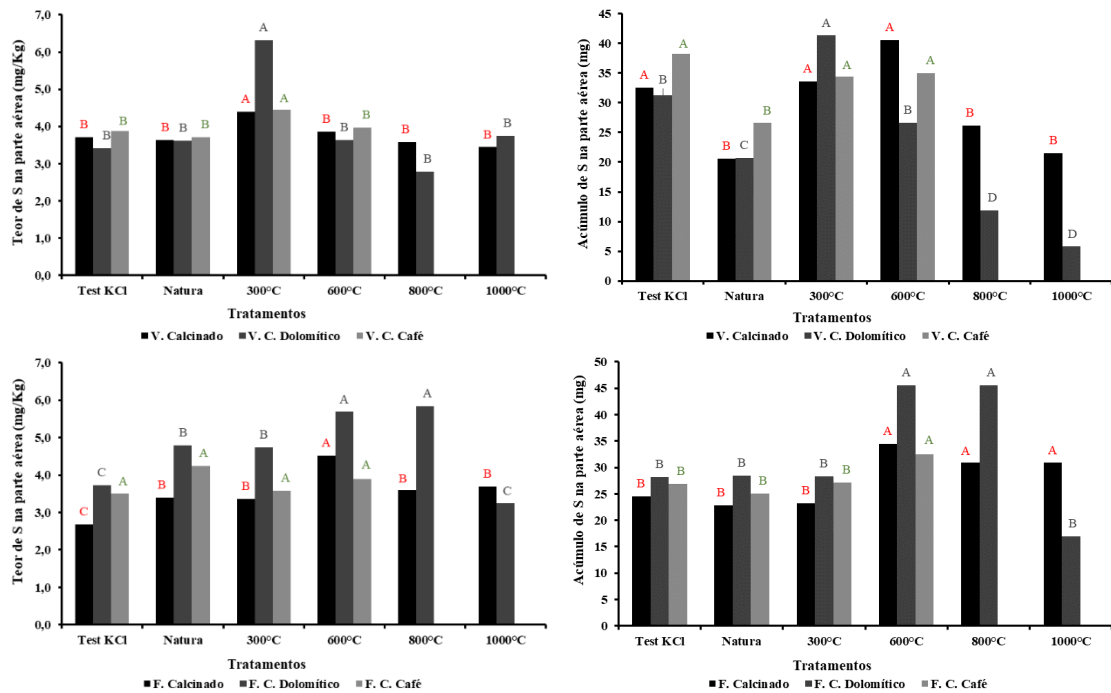
Corroborando com a resposta dos outros parâmetros, o acúmulo de K nas plantas do ensaio com fonolito apresentou tendência maior nos subtratamentos com calcinação mais elevada, de 800 a 1000°C. Nos tratamentos com a mistura do fonolito com calcário dolomítico o acúmulo no subtratamento a 800°C foi maior do que a testemunha KCl e no tratamento com a mistura do fonolito com calcário dolomítico, as médias de acúmulo das plantas do subtratamento com calcinação a 800 e 1000°C se equiparam a testemunha KCl. Esses resultados reforçam a hipótese de que a utilização da rocha pura ou em combinação apresenta um efeito residual, capaz de suprir a planta, ao menos parcialmente, no suprimento de K.



**Figura 43.** Teor e acúmulo de K na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.

Observa-se que a tendência geral dos outros nutrientes também ocorreu para o acúmulo de S (Figura 44), Ca (Figura 45) e Mg (Figura 46) nos dois ensaios, com verdete e fonolito.

Para o ensaio com verdete, as maiores médias de acúmulo de S nas plantas de feijão foram observadas nas temperaturas de calcinação entre 300 e 600°C, com médias equivalentes às observadas nos tratamentos padrão KCl. Já para o ensaio com fonolito, as maiores médias foram observadas nas plantas dos subtratamentos de calcinação entre 600 e 800°C, essas médias foram superiores às observadas no tratamento padrão KCl, inclusive, as médias do teor também seguiram este padrão.



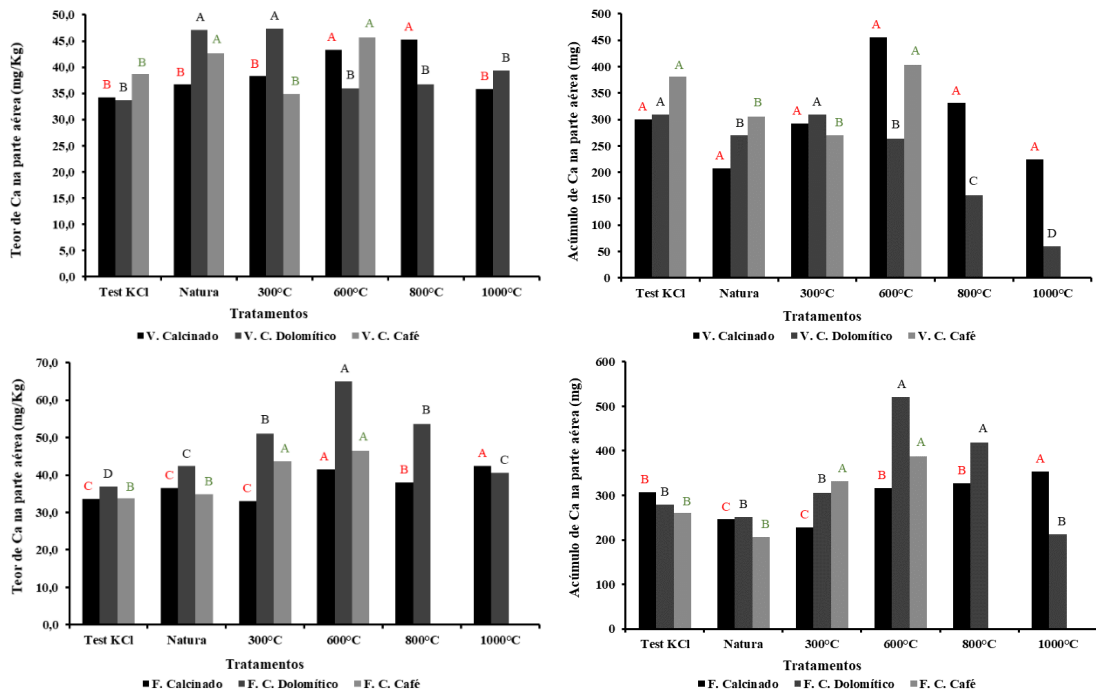
**Figura 44.** Teor e acúmulo de S na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e com fonolito.

Para o ensaio com verdete, no tratamento com verdete puro, não houve diferença estatística nas médias, porém é possível observar que a temperatura de 600°C proporcionou maior acúmulo deste nutriente. Para os tratamentos com verdete em mistura com calcário dolomítico e verdete com casca de café as maiores médias foram observadas nos subtratamentos com calcinação a 300 e 600°C, respectivamente e ambas estatisticamente iguais as médias de seus pares na testemunha padrão KCl.

Para o ensaio com fonolito, a maior média para o tratamento com a rocha pura foi observada na calcinação a 1000°C e para o tratamento com a mistura com calcário dolomítico as maiores médias foram observadas nos tratamentos com calcinação a 600 e 800°C, enquanto para o tratamento com fonolito em mistura com casca de café a maior média foi observada nas plantas dos subtratamentos com calcinação a 300 e 600°C.

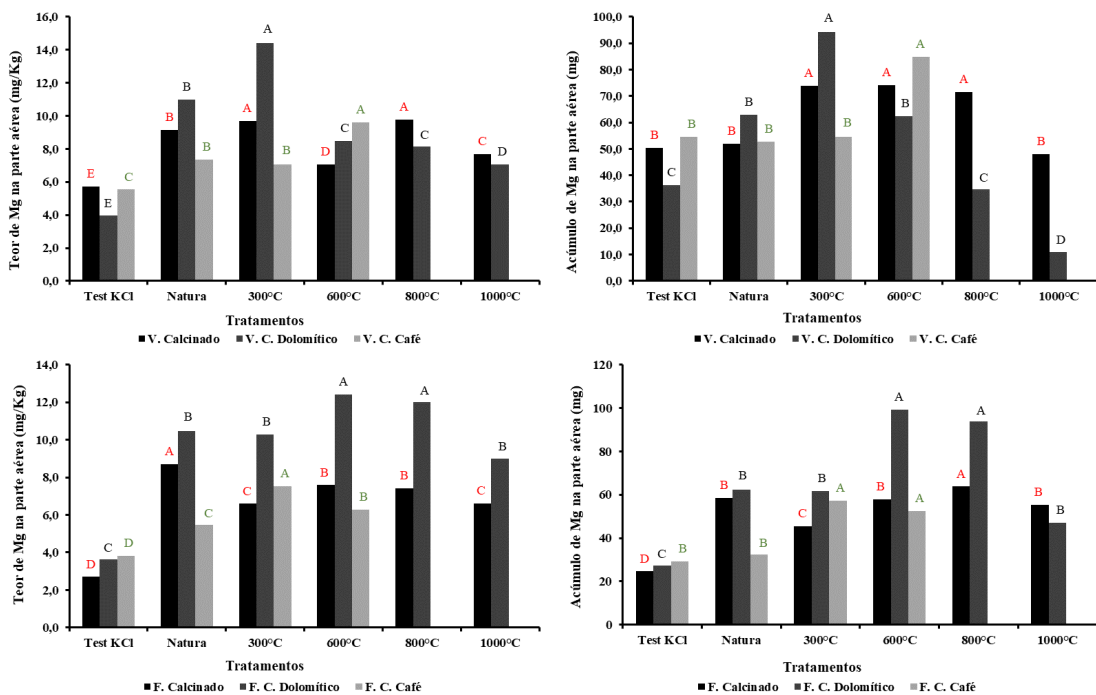
Observou-se que o tratamento que recebeu a mistura da rocha com calcário dolomítico não apresentou teor e acúmulo maiores que os demais tratamentos, isso pode ter ocorrido em função de todos os tratamentos terem recebido o calcário para correção previa do solo e a dose aplicada forneceu Ca e Mg suficiente para o desenvolvimento (NOVAIS et al., 1991).

Para cultivo em vaso, a planta necessita cerca de 200 mg dm<sup>-3</sup> de Ca, 50 mg dm<sup>-3</sup> de Mg, assim, o teor fornecido desses elementos via calcário foi superior a necessidade para um bom desenvolvimento, sendo que o fornecimento extra do adubo não alterou os teores na planta.



**Figura 45.** Teor e acúmulo de cálcio na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.

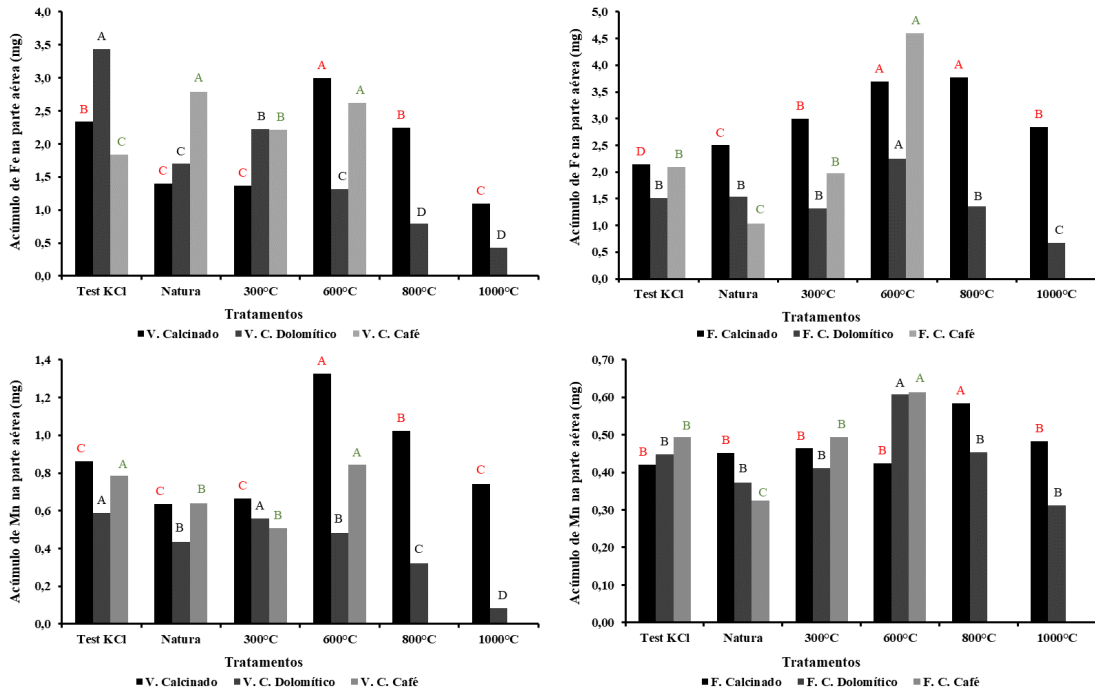
Para o acúmulo de Mg, observa-se também um padrão semelhante ao observado no Ca. No ensaio com verdete as maiores médias estão entre os subtratamentos de calcinação entre 300 e 800°C. No ensaio com fonolito, as maiores médias também se encontram nos subtratamentos de calcinação entre 300 e 800°C, porém percebe-se a tendência de maior acúmulo está mais concentrada em temperaturas mais elevadas em relação as plantas do ensaio com verdete.



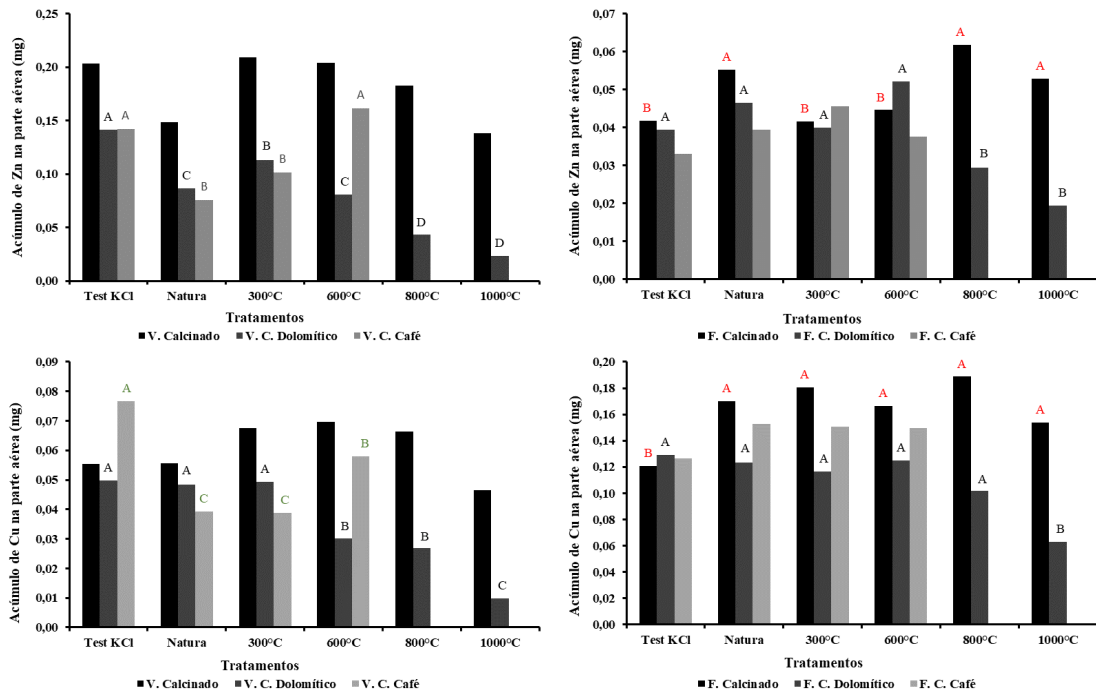
**Figura 46.** Teor e acúmulo de Mg na matéria seca de planta de feijão cultivada com verdete e fonolito.



Estudos mostram que na rocha verdeite, os micronutrientes que apresentam teor mais significativos são o Fe (6,3-7,0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Mn (0,05-0,11% MnO) (SILVA et al., 2012b; MORETTI, 2012). No fonolito também são encontrados Fe (4-6% Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), Mn (0,2-0,3% MnO) e Zn (0,02-0,03% ZnO) (TEIXEIRA et al., 2012). O acúmulo dos micronutrientes no feijão (Figuras 47 e 48) em ambos os ensaios seguiram o padrão geral do experimento, onde as temperaturas de calcinação entre 600 a 800° C proporcionaram o maior acúmulo dos nutrientes nas plantas.



**Figura 47.** Acúmulo de Fe, Mg, e B na matéria seca de planta de milho cultivada com verdetite e fonolito.



**Figura 48.** Acúmulo de Zn e Cu na matéria seca de planta de milho cultivada com verdete e fonolito.

## 6.6. CONCLUSÕES

A temperatura de calcinação, alterou a solubilidade do K das rochas em estudo com fonolito e verdete.

No geral as culturas que receberam o fonolito calcinado sem mistura, observou-se que os melhores resultados foram registrados na faixa de temperatura 600 a 1000°C foi possível verificar uma tendência mais clara do efeito do possível aumento de solubilidade com a calcinação, onde o tratamento da temperatura de calcinação proporcionou maior produção da matéria seca. Para o tratamento da rocha misturada com calcário dolomítico nas temperaturas acima de 600°C houve uma diminuição elevada na produção da matéria seca.

No geral as plantas que receberam o verdete calcinado sem mistura, e o verdete calcinado com casca de café, não houve diferença estatística entra a matéria seca das plantas equiparados com as plantas que receberam o KCl como fonte de K, sendo a faixa de temperatura de 600°C a 800°C que proporcionou maior liberação de K do verdete.

O tratamento do fonolito misturado com a matriz orgânica casca de café, proporcionou um condicionamento mais favorável para o desenvolvimento das plantas de uma forma geral, para todas as culturas avaliadas.

Dos tratamentos o que obteve os resultados menos satisfatórios para ambas as rochas foi com a mistura (m/m) com calcário dolomítico, no qual nas temperaturas mais elevadas de houve uma diminuição na produção de massa seca da parte aérea bem como no teor e acúmulo de K observados.

Os parâmetros nutricionais, os maiores acúmulos de N foram semelhantes para as duas rochas como fonte de K, os maiores teores foram obtidos no tratamento testemunha (KCl) e observou-se aumento do N total nas plantas dos tratamentos com o aumento da calcinação e diminuindo nos tratamentos com calcinação acima de 800°C.

Com relação ao P, os teores observados nas três culturas avaliadas, para as duas rochas, o maior acúmulo foi observado na mistura das rochas calcinadas com calcário dolomítico no qual proporcionaram às plantas maior teor foliar de P, devido ao sinergismo do Mg com o P.

Para o K, o principal nutriente avaliado neste estudo, para os tratamentos que receberam o fonolito calcinado com casca de café, verificou-se um aumento no teor de K, com o aumento da temperatura de calcinação, tendência observada também no acúmulo deste nutriente, para o verdete, o maior teor de K, foi observado da mistura da rocha com o calcário dolomítico 800 a 1000°C.

Vale ressaltar que este trabalho não visa a substituição total do KCl, mas sim uma opção para completar a deficiência desse nutriente nos solos brasileiros e de acordo com os resultados apresentados a rochas fonolito e verdete se demonstraram resultados positivos avaliados nas três culturas, porém, ainda é necessário mais estudos para comprovar sua eficiência agrônômica.

## 7. CONCLUSÕES GERAIS

- Neste estudo, as rochas silicáticas o fonolito do Planalto de Poços de Caldas e o verdete do Cedro de Abaeté, foi demonstrado que ocorre a liberação lenta e gradual de K, associado a temperatura de calcinação e tempo de incubação.
- De acordo com resultados das análises de DRX, a partir da temperatura de 600°C, os minerais que formam as rochas têm sua estrutura mineral modificada, o que aumenta o teor de K<sub>2</sub>O disponível pelas rochas.
- Pela análise dos resultados foi possível identificar, nas amostras da rocha fonolito calcinadas, a ocorrência de quatro eventos principais, referentes a alterações na composição mineralógica da rocha. Na avaliação dos resultados de DRX, em 600°C foi observado o desaparecimento da fase analcima, em 900°C, observou-se o aparecimento da fase leucita e o desaparecimento da fase microclínio. Nas amostras calcinadas a partir de 1000°C foi evidenciado o início da formação de material vítreo o que demonstrou que K<sub>2</sub>O solúvel diminui, para ambas as rochas avaliadas neste estudo.
- O verdete de Cedro do Abaeté *in natura* é uma rocha composta basicamente por quartzo e glauconita e apresenta um teor de K<sub>2</sub>O de que pode varia de 7 a 14%. No entanto, somente uma parcela deste nutriente encontra-se na forma solúvel, porém o tratamento térmico principalmente na temperatura de 600°C amplia consideravelmente a solubilidade da rocha.
- Os resultados preliminares, da estrutura dos materiais formados com a ativação mecanoquímica, indicam que é possível evitar a formação de fases cristalinas, o que em princípio deve aumentar a solubilidade dos íons K do verdete.
- As rochas fonolito e verdete após o tratamento de calcinação, nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, puras e misturadas com a matriz casca de café, demonstraram resultados satisfatórios tanto na produção de massa seca como no teor e acúmulo de K, evidenciado pelas análises foliar.
- Para se comprovar a eficiência agrônômica das rochas silicáticas fonolito e verdete como fonte de K para as culturas, ainda são necessários mais estudos principalmente em campo, porém as rochas apresentaram resultados positivos no complemento de K para as culturas avaliadas.

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto neste trabalho, as rochas silicáticas estudadas o fonolito do Planalto de Poços de Caldas e o verdete do Cedro do Abaeté, demonstraram em todos os testes realizado como os de solubilidade em laboratório utilizando como extrator água e solução de ácido cítrico 2%, que as rochas *in natura*, tem como característica a baixa solubilidade, principalmente pelo alto teor de sílica que forma fortes ligações formando a cristalinidade da rocha. Porém essas rochas submetidas ao tratamento prévio de calcinação aumenta a solubilidade das rochas principalmente a partir da temperatura de 600°C no qual os minerais que formam a rocha se modificam e a partir dessa temperatura é possível verificar a modificação da estrutura cristalina das rochas, até a temperatura de 1000°C a máxima avaliada neste estudo que demonstra a destruição da cristalinidade dos minerais que formam as rochas e o início da formação de um material amorfo que no caso do fonolito e do verdete atribui mais o K, deixando-o menos disponível para as plantas. Os resultados demonstraram que para a extração do K a solução de ácido cítrico 2%, se mostrou mais eficiente em ambas as rochas em comparação com a extração em água.

Após a avaliação da solubilidade das rochas *in natura* e calcinadas nas temperaturas de 300, 600, 800 e 1000°C, se avaliou a dinâmica de liberação das rochas em solução de ácido cítrico 2% e em água, no qual se constatou que o teor de K das rochas fonolito, que varia de 7% a 9% e do verdete que pode variar de 7 a 14%, é liberado progressivamente em função do tempo e em função do processo de incubação tanto em água como em solução de ácido cítrico 2%, uma liberação lenta conforme descrito na literatura demonstrando a eficiência da utilização dessas rochas como remineralizadores do solo.

A eficácia da utilização das rochas como fonte de K para a agricultura foi avaliado em três culturas distintas sendo uma cultura de ciclo longo, sendo utilizado o café aranuã (*Coffea sp*), (Rubiácea) e duas culturas de ciclo curto sendo uma gramínea (milho) e uma cultura leguminosa (feijão) residual. Foi utilizado como testemunha a adução de K, o KCl. Após os resultados foram satisfatórios para as três culturas avaliadas aos tratamentos que as rochas foram submetidas tanto na produção de massa seca, quando no teor e acúmulo dos macros e micros nutrientes.

No entanto, para comprovar a eficiência agrônômica das rochas fonolito e verdete como fonte de K para as culturas ainda são necessários mais estudos, porém os resultados deste estudo foram satisfatórios. De acordo com a literatura as rochas são capazes de fornecer além do K outro S nutrientes para as plantas como o Si, no qual aumenta a resistência das plantas contra patologias, além de diminuir com o tempo a utilização dos fertilizantes convencionais no caso o KCl no qual o Brasil é um dos principais importadores do mundo, sendo possível a diminuição dessa dependência além de ser benéfico ao meio ambiente no qual diminui a lixiviação de K.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow: Blackie A&P, 1995. 368p.
- ANDA - AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Setor de Fertilizantes - Anuário estatístico 2018**. São Paulo: ANDA, 2018. 265p.
- ANDRADE, L. R. M.; MARTINS, E. S.; MENDES, I. C. **Avaliação de uma rocha ígnea como corretivo de acidez e disponibilização de nutrientes para as plantas**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 19p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 57).
- ANDRADE, P. M.; NETO, H. S. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulinítica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 320, p. 362-371, 2005.
- BAKEN, A. K. H.; GAUTNEB, T.; SEVEISTRUP, K. MYHR Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 53-57, 2000.
- BALDEZ, D. L. LIZIANE O. AVILA; DAIANE P. TORRES; ROSANE MARTINAZZO; CARLOS A. P. SILVEIRA; MARIANA A. VIEIRA. Determinação de potássio em rochas silicáticas por espectrometria de emissão atômica com chama após dissolução assistida por ultrassom. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 10, p. 1095-1100, 2018.
- BALDOTTO, M. A.; MUNIZ, R. C.; BALDOTTO, L. E. B.; DOBBSS, L. B. Root growth of *Arabidopsis thaliana* treated with humic acids isolated from typical soils of Rio de Janeiro state, Brazil. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 58, n. 4, p. 504-511, 2011.
- BERNARDINO, S. F.; RASMO, G.; ROCHA, F. C.; SOUZA, A. L. de; PEREIRA, O. G. Produção e características do efluente e composição bromatológica da silagem de capim-elefante contendo diferentes níveis de casca de café. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 6, suppl. 0, 2005.
- BERTOLINO, L. C. **Geologia**. Rio de Janeiro: UERJ, 2005. 86p.
- BOLDRIN, P. F.; SOUTO, H. F.; SALLES, L. S.; FURTINI NETO, A. E. Fontes alternativas de potássio no crescimento do copo-de-leite. **Scientia Horticulturae**, v. 255, p. 96-102, 2019a.
- BOLDRIN, P. F.; SOUTO, H. F.; SALLES, L. S.; FURTINI NETO, A. E. Fontes alternativas de potássio para o cultivo do milho. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 43, e023619, 2019b.
- BRANDÃO, J. A. V.; LOPES-ASSAD, M. L. R. C.; CECCATO-ANTONINI, S. R. Solubilization of diabase and phonolite dust by filamentous fungus. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, n. 5, p. 740-745, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2017/18 a 2027/28** projeções de longo prazo / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. - Brasília: MAPA/ACE, 2018. 112p.

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Potássio**. 2013. Disponível em: [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivArquivo=7404](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivArquivo=7404). Acesso em: 29 jan. 2019.

BRASIL. **Lei n. 12.890, 10 dez. 2013**. Altera a Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 10 dez 2013. Disponível em: <http://www.in.gov.br/autenticidade.html>. Acesso em 09 out. 2020.

CARVALHO, A. M. X. Rochagem: um novo desafio para o manejo sustentável da fertilidade do solo. In: DA SILVA, J. C.; SILVA, A. A. S.; DE ASSIS, R. T. (Eds.). **Sustentabilidade e Inovações no Campo**. Uberlândia, MG: Composer, 2013. p. 117-132.

CARVALHO, J. G. de; GUIMARÃES, R. J.; BASTOS, A. R. R.; BALIZA, D. P.; GONTIJO, R.A.N. Sintomas de desordens nutricionais em cafeeiro. In: GUIMARÃES, R. J.; MENDES, A. N. G.; BALIZA, D. P. (Eds.). **Semiologia do cafeeiro: sintomas de desordens nutricionais, fitossanitárias e fisiológicas**. Lavras: Editora UFLA, 2010. p. 30-66.

CASTRO, C.; LEITE, R. M. V. B. C. Main aspects of sunflower production in Brazil. **Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 25, n. 1, p. 1-11, 2018.

CECAFE – **Conselho dos Exportadores de Café do Brasil**. 2019. Disponível em: <http://www.cecafe.com.br>. Acesso em 22 de out.2020.

CHRISANTHOPOULOS, A.; BOUROPOULOS, N.; YANNOPOULOS, S. N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> binary and ternary bioactive glasses. **Vibrational Spectroscopy**, Kidlington, v. 48, n. 1, p. 118-125, 2008.

CKROYD, B.; GUZMAN, C.; CHOW, W. **PreFeasibility Study, Cerrado Verde ThermoPotash Project, Minas Gerais State, Brazil**. NI 43-101 Technical Report. 260 p. 2014.

CLEMENTE, J. M. Effect of N and K doses in nutritive solution on growth, production and coffee bean size. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 60, n. 2, p. 279-285, 2013.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Brasil fecha safra 2018/2019 com recorde de 242,1 milhões de toneladas de grãos**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-fecha-safra-2018-2019-com-recorde-de-242-1-milhoes-de-toneladas-de-graos>. Acesso em: 05 de out. de 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Boletim da safra de grãos**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 22 out. 2020b.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Sérvie histórica das safras**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>. Acesso em: 22 out. 2020a.

CONCEIÇÃO, O. P.; RESENDE, A. V. Processos visando aumentar a solubilização de rochas portadoras de nutrientes. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 5., 2013, Sete Lagoas. **Anais... SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA** Embrapa Milho e Sorgo-Artigo. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2013.

CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2015.

CORDEIRO, L. C. B. **Análise da viabilidade de concentrar potássio de siltitos verdes por flotação em célula**. 2018. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

CORTES, G. P.; FERREIRA, R. C.; CORTES, G. P.; RAMPAZZO, L.; FERREIRA, L. C. Fonolito como substituto do cloreto de potássio e/ou outras fontes de potássio na agricultura e pecuária do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., Planaltina, 2010. **Anais...** Planaltina, Embrapa Cerrados, 2010. p.75-86.

CURI, N.; KAMPF, N.; MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 2005. p. 91-122.

DAILY FERTILIZER. **Mercado do consumo de cloreto de potássio deve aumentar em 2018**. Disponível em: <https://globalfert.com.br/mercado/consumo-de-cloretode-potassio-deve-aumentar-em-2018>. Acesso em 09 de outubro de 2020.

DATTA, S. C.; SASTRY, T. G. Potassium release in relation to mineralogy of silt and clays. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, New Delhi, v. 41, n. 3, p. 452-458, 1993.

DAY, D. E. Mixed alkali glasses - their properties and uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, p. 343-372, 1976.

DING, Y. LIU, Y.; LIU, S.; HUANG, X.; LI, Z.; TAN, X.; ZENG, G.; ZHOU, L. Potential benefits of biochar in agricultural soils: a review. **Pedosphere**, v. 27, n. 4, p. 645-661, 2017.

DOMENE, X. Ecotoxicological characterization of biochars: role of feedstock and pyrolysis temperature. **Science of the Total Environment**, v. 512-513, p. 552-561, 2015.

TEIXEIRA, A. M. S.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Evaluation of phonolite rock as a potassium fertilizer alternative. **Holos**, v. 5, p. 21-33, 2012.

DOS SANTOS TEIXEIRA, A. M. Estudo do comportamento térmico da rocha fonolito. **Holos**, v. 5, p. 52-64, 2015.



DUARTE, I. N.; SOUSA, R. T. X.; KORNDORFER, G. H.; PEREIRA, H. S. Fonte alternativa de fertilizante potássico para a cultura do milho. **Journal of Plant Nutrition**, v. 38, n. 12, p. 1961-1972, 2015.

EICHLER, V. **Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa**. 1983. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1983.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro. EMBRAPA, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: EMBRAPA, 1999.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Fertilidade do solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2007. Cap. 9, p. 551 - 594.

FANNING, D. S.; KERAMIDAS, V. Z.; EL-DESOKY, M. A. Micas. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B., (Eds.) **Mineral in soil environment**. v. 2. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 551-624.

FAO. **Current world fertilizer trends and outlook to 2016/2017**. 2020. Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação – FAO. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/es/#compare>. Acesso em 22 jul. 2020.

FAQUIN, V.; KLNJO, T.; MALAVOLTA, E. Efeito do tratamento térmico e da adição de calcário dolomítico na cinética de liberação de potássio do sienito nefelinico de Poços de Caldas. **Anais da Escoal Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v. 43, n. 2, p. 497-515, 1986.

FERREIRA, D. F. Sisvar: A computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FLORENTINO, L. A.; REZENDE, A. V.; MIRANDA, C. C. B.; MESQUITA, A. C.; MANTOVANI, J. R.; BIANCHINI, H. C. Solubilização de potássio da rocha fonolito por bactérias diazotróficas. **Revista Comunicata Scientiae**, v. 8, n. 1, p. 17-23, 2017.

GONÇALVES, A. S. F.; MARTINS. V.; MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; MARTINS, E. S. Estudo da solubilidade de uma fonte não convencional de potássio para fins agrícolas. In: FERTBIO. A responsabilidade socioambiental da pesquisa agrícola, 17 a 21 de setembro. Maceió/Alagoas. **Anais...** Maceió/Alagoas, 2012.

GUELF-SILVA, D. R. Agronomic efficiency of potassium fertilization in lettuce fertilized with alternative nutrient sources. **Revista Ciência Agronômica**, v. 4, p. 267-277, 2013.

GUIMARÃES, P. T. G.; REIS, T. H. P. Nutrição e adubação do cafeeiro. In: REIS, P. R.; CUNHA, R. L. da (Ed.). **Café Arábica: do plantio à colheita**. v. 1. Lavras: Editora UFLA, 2010. p. 347-445.

HAN, H. S.; LEE, K. D. Phosphate and potassium solubilizing bacteria effect on mineral uptake, soil availability and growth of eggplant. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 1, p. 176-180, 2005.

HERRENDORF, B.; SCHOELLMAN, T. Why is measured productivity so low in agriculture? **Review of Economic Dynamics**, v. 18, n. 4, p. 1003-1022, 2015.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, n. 1, p. 223-228, 2011.

INDEX MUNDI. **Mercadoria de cloreto de potássio**. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/pre%C3%A7os-demercado/?mercadoria=cloreto-de-pot%C3%A1ssio&meses=12>. Acesso em: 30 de set. 2019.

JOHN, V. M.; PUNHAGUI, K. R. G.; CINCOTTO, M. A. **Produção de cal em economia de baixo carbono: avaliação de impactos de restrições e perspectivas tecnológicas**. 2014. 76 f. relatório. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP, 2014.

KLAMT, E.; MIELNICZU, K. J.; POMBO, L. C. A. **Estudo da cinética de liberação de potássio das rochas e minerais**. Relatório final do contrato FUNDATEC/FINE P IF/507. Porto Alegre: F.A. UFRGS, 1978. 27p.

LACERDA, J. J. J.; RESENDE, A. V.; FURTINI NETO, A. E.; HICKMANN, C.; CONCEIÇÃO, O. P. Adubação, produtividade e rentabilidade da rotação entre soja e milho em solo com fertilidade construída. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 50, n. 9, p. 769-778, 2015.

LAVIOLA, B. G.; MAURI, A. L.; MARTINEZ, H. E. P.; ARAÚJO, E. F.; NEVES, Y. P. Influência da adubação na formação de grãos mocas e no tamanho de grãos de café (*Coffea arabica* L.). **Coffee Science**, Lavras, v. 1, n. 1, p. 36-42, 2006.

LE LOSQ, C.; NEUVILLE, D. R. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. **Chemical Geology**, v. 346, p. 57-71, 2013.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. **Science and Technology**, Mysore, v. 1, p. 1-12, 2009.

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

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

LOBATO, B.; MARTINS, J. **Normatização viabiliza produção de remineralizadores agrícolas**. Informe Embrapa Cerrados. 2016. Disponível em: [www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/10926915/normatizacao-viabiliza-producao-de-remineralizadores-agricolas](http://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/10926915/normatizacao-viabiliza-producao-de-remineralizadores-agricolas). Acesso em: 23 jul. 2020.

MALAVOLTA, E. Nutrição, adubação e calagem para o cafeeiro. In: RENA, A. B.; MALAVOLTA, E.; ROCHA, M.; YAMADA, T. (Eds.). **Cultura do cafeeiro: fatores que afetam a produtividade**. Piracicaba: Potafós, 1986. p. 136-274.

MALAVOLTA, E.; MOREIRA, A. **Nutrição e adubação do cafeeiro adensado**. Informações Agrônômicas. Piracicaba: Potafos, 1997. 8p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. 2ª ed. Piracicaba, Potafos, 1997. 308p.

MANCUSO, M. A. C. **Fontes e doses de potássio na cultura do café (*Coffea arabica* L.)**. São Paulo: Independently Published, 2012. 72p.

MANCUSO, M. A. C.; SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C.; CASTRO, G. S. A. Effect of potassium sources and rates on Arabica coffee yield, nutrition, and macronutrient export. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1448-1456, 2014.

MANNING, D. A. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition: A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, p. 281-294, 2010.

MARCHI, G.; GUELFY-SILVA, D. R.; MALAQUIAS, J. V.; GUILHERME, L. R. G.; SPEHAR, C. R.; MARTINS, E. de S. Solubility and availability of micronutrients extracted from silicate agrominerals. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 55, e00807, 2020.

MARTINS, E. D. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V.; MATOS, M. S. F. Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Eds.). **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 205-223.

MARTINS, E. S.; RESENDE, A. V.; OLIVEIRA, C. G.; FURTINI NETO, A. E. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Cap. 5. Rio de Janeiro: CETEM, 2010. p. 89-104.

MARTINS, V.; GONÇALVES, A. S. F.; MARCHI, G.; GUIMARÃES, L. R. G.; MARTINS, E. S. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 45, n. 1, p. 66-72, 2015.

MATIELLO, J. B.; SANTINATO, R.; GARCIA, A. W. R.; ALMEIDA, S. R.; FERNANDES, D. R. **Cultura de café no Brasil: novo manual de recomendações**. Rio de Janeiro: Editora Bom Pastor, 2005. p. 198.

MATIELLO, J. B.; SANTINATO, R.; GARCIA, A. W. R.; ALMEIDA, S. R.; FERNANDES, D. R. **Cultura de café no Brasil: Manual de recomendações**. 3. ed. Rio de Janeiro: MAPA/Procafe, 2010. 542p.

MEENA, V. S.; MAURYA, B. R.; VERMA, J. P. Does a rhizospheric microorganism enhance K<sup>+</sup> availability in agricultural soils? **Microbiological Research**, v. 169, n. 5-6, p. 337-347, 2014.

MELAMED, R.; GASPAR, J. C.; MIEKELEY, N. **Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solo tropicais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. 24p. (Série de Estudos e Documentos, 72).

MELO, L. C. A.; COSCIONE, A. R.; ABREU, C. A.; PUGA, A. P.; CAMARGO, O. A. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw- derived biochar. **Bio Resources**, Raleigh, v. 8, n. 4, p. 4992-5004, 2013.

MEURER, E. J.; CASTILHOS, R. M. V. Liberação de potássio de frações de solos e sua cinética. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 4, p. 823-829, 2001.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Instrução Normativa n° 28, de 27 de julho de 2007**. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial – CGAL/DAS/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, 31 jul. 2007. Seção 1, p.11.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Instrução Normativa MAPA n° 5, 10/03/2016**. Publicada no DOU de 14/03/2016.

MIRANDA, C. C. B., FLORENTINO, L. A.; REZENDE, A. V.; NOGUEIRA, D. A.; LEITE, R. F.; NAVES, L. P. Desenvolvimento de *Urochloa brizantha* adubada com fonolito e inoculada com bactérias diazotróficas solubilizadoras de potássio. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 41, n. 3, p. 41-50, 2018.

MIRANDA, R. A. de. Uma história de sucesso da civilização. **A Granja**, v. 74, n. 829, p. 24-27, 2018.

MOREIRA, D. S.; UHLEIN, A.; FERNANDES, M. L. S.; MIZUSAKI, A. M.; GALÉRY, R.; DELBEM, I. D. Estratigrafia, petrografia e mineralização de potássio em siltitos verdes do grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. **Geociências**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 157-171, 2016.

MORETTI, B. S. **Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2012.

MORETTI, B. S. **Caracterização mineralógica, química e solubilização do potássio de glauconita modificada**. 2015. 75 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

NASCIMENTO, R. L.; MIRANDA, L. A. **Exploração de potássio no Brasil**. Estudo, Consultoria Legislativa do Brasil. Brasília: Consultoria Legislativa, 2015.

NETO, A. P.; FAVARIN, J. L.; CARVALHO, P. P. T.; TEZOTTO, T.; SOUZA K. M. Cinética de absorção de fósforo em razão do teor de magnésio em cafeeiro. In: VIII Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil 25 a 28 de novembro de 2013, Salvador. **Anais...** Salvador – BA.

NOBRE, L. L. S.; ARAÚJO, F. S. D.; DANTAS, A. P. A.; LEITE, J. Y. P. Análise do Rejeito de Cerâmica Vermelha e sua Aplicação como Fonte de Potássio na Agricultura. **Holos**, Natal, ano 27. v. 5. p. 3-9, 2011.

NOVAIS, R. F. **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília, Embrapa-SEA, 1991. 254p.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; DEAZEVEDO, E. R.; SOUZA, A. A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the Terra Preta de índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

OLIVEIRA, L. A. M. **Sumário Mineral 2015**: potássio. Brasília: DNPM/SE, v. 35, 2016.

OLIVEIRA, L. A. M. **Sumário mineral 2014**. Brasília: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.

PARENTE, T. L.; LAZARINI, E.; CAIONI, S.; SOUZA, L. G. M.; PIVETTA, R. S.; BOSSOLANI, J. W. Potássio em cobertura no milho e efeito residual na soja em sucessão. **Revista Agroambiente**, v. 10, n. 3, p. 192-200, 2016.

PELOZATO, M.; HUGEN, C.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; SILVEIRA, C. B.; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA, M. C. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista de Ciência Agroveterinária**, v. 10, p. 54-61, 2011.

PESSOA, R. S., SILVA, C. A., MORETTI, B. S., FURTINI NETO, A. E., INDA, A. V., CURI. Solubilization of potassium from alternative rocks by humic and citric acids and coffee husk. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 39, n. 6, p. 553-564, 2015.

PIZA, P. A. T.; BERTOLINO, L. C.; SILVA, A. A. S.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. Verdete da região do Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. **Geociências**, São Paulo, v. 30, n 3, p. 345-356, 2011.

PLASSARD, C.; DELL, B. Phosphorus nutrition of mycorrhizal trees. **Tree Physiology**, v. 30, p. 1129-1139, 2010.

POTAFOS. Nutri-Fatos: Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas. **Arquivo do Agrônomo**. n. 10, p. 1-12, 1996.

RESENDE, A. V.; FURTINI NETO, A. E.; MARTINS, E. S.; HURTADO, S. M. C.; OLIVEIRA, C. G.; SENA, M. C. **Protocolo de avaliação agrônômica de rochas e produtos derivados como fontes de nutrientes às plantas ou condicionadores de solo**. Sete Lagoas-MG: Embrapa Milho e Sorgo, 2012.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. de. **Mineralogia dos solos brasileiros: interpretação e aplicações**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2005. 192 p.

RESENDE, A. V.; MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; SENA, M. C.; MACHADO, C. T. T.; KINPARA, D. I.; OLIVEIRA FILHO, E. C. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas “in natura” na agricultura brasileira. **Espaço & Geografia**, v. 9, n. 1, p. 17-40, 2006.

RIBEIRO, L. S.; DOS SANTOS, A. R.; SOUZA, L. F. S.; SOUZA, J. S. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 3, p. 891-897, 2010.

SAATH, K. C. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, v. 56, n. 2, p. 195-212, 2018.

SAH, S. L. Petrography: Chemical and Quasi-chemical Classification. In: SAH, S. L. (Ed.). **Encyclopaedia of Petroleum Science & Engineering**. Delhi, India: Kalpaz Publications, 2005. p. 91-96.

SAHEBI, M.; HANAFI, M. M.; AKMAR, A. S. N.; RAFII, M. Y.; AZIZI, P.; TENGOUA, F. F.; AZWA, J. N. M.; SHABANIMOFRAD, M. Importance of Silicon and Mechanisms of Biosilica Formation in Plants. **BioMed Research International**, v. 2015, p. 1-16, 2015.

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; VERGUTZ, L.; COSTA, R. F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 179, n. 4, p. 547-556, 2016.

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; PACHECO, A. A.; VERGUTZ, L.; SOUZA-FILHO, L. F. S.; ABDALA, D. B. Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms. **International Journal of Mineral Processing**, v. 159, p. 16-21, 2017.

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

SILVA, A. A. S., MEDEIROS, M. E., SAMPAIO, J. A., GARRIDO, F. M. S. Caracterização do verdete de Cedro do Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Holos**, Natal, ano 28, v. 5, p. 42-51, 2012b.

SILVA, A. A. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. Efeito da temperatura na síntese de fertilizantes do tipo termopotássio. **Holos**, Natal, v. 1, p. 364-372, 2016.

SILVA, A. A. S., MEDEIROS, M. E., SAMPAIO, J. A., GARRIDO, F. M. S. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com  $C_aO$ . **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 1061-1073, 2012a.

SILVA, A. A.; LANA, R. M. Q. Incubação do verdete com diferentes fontes de ácidos para disponibilização de potássio, cálcio, magnésio do solo. **Holos**, Natal, v. 5, p. 73-83, 2015.

SILVA, Enilson de Barros; NOGUEIRA, Francisco Dias; GUIMARAES, Paulo Tácito Gontijo and FURTINI NETO, Antônio Eduardo. Respostas do cafeeiro à adubação potássica para baixa e alta produção. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, p. 1331-1337, 2001.

SIQUEIRA, J. O.; GUEDES, G. A. A.; RIBEIRO, M. A. V. Disponibilidade do potássio no sienito nefelínico de Poços de Caldas, avalia dá em cultivo s sucessivo s com milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.20 (3): 299-307/1985.

SOUZA, E. C. A.; YASUDA, M. Uso Agronômico do Termofosfato no Brasil. In: LOUREIRO, L. F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (eds.). **Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2009. p. 547-571.

SRIVASTAVA P.; SINGH, R.; TRIPATHI, S.; RAGHUBANSHI, A. S. An urgent need for sustainable thinking in agriculture - An Indian scenario. **Ecological Indicators**, v. 67, p. 611-622, 2016.

TAVARES, L. F.; CARVALHO, A. M. X.; CAMARGO, L. G. B.; PEREIRA, S. G. F.; CARDOSO, I. M. Nutrients release from powder phonolite mediated by bioweathering actions. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 7, n. 2, p. 89-98, 2018.

TEDROW, J. C. F. Properties of sand and silt fractions in new Jersey soils. **Soil Science**, v. 101, n. 1, p. 24-30, 1966.

TEIXEIRA, A. M. S.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. **Holos**, Natal, ano 28, v. 5, p. 21-33, 2012.

TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. Effect of thermal treatments on the potassium and sodium availability in phonolite rock powder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 57-65, 2015b.

TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. Estudo do comportamento térmico da rocha fonolito com fins à produção de fertilizantes. **Holos**, Natal, ano 31, v. 5, p. 52-64, 2015a.

TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. **Caracterização da rocha Fonolito pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e infravermelho**. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H.; ROCHA, E. L.; REGO, K. G. Experiências de uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 263-292, 2006.

TOLEDO PIZA, P. A., BERTOLINO, L. C., SILVA, A. A. S., SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B. Verdete da região de Cedro do Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. **Geociências**, v. 30, p. 345-356, 2011.

Torqueti, Sabrina Thereza dos Santos, Boldrin, Karina Volpi Furtini, Nascimento, Ângela Maria Pereira do, Paiva, Patrícia Duarte de Oliveira, Furtini Neto, Antônio Eduardo, & Luz, Iracema Clara Alves. Alternative potassium source for the cultivation of ornamental sunflower. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 40, n. 3, p. 257-264, 2016.

UDOP. **União Nacional da Bioenergia**. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/06/19/fertilizantes-rabobank-importacao-em-2020-deve-ser-3-menor-que-em-2019-a-28-6-milhoes-de-toneladas.html>. Acessado em 23 de julho de 2020.

VAN STRAATEN, P. **Potassium, Agrogeology**: The Use of Rocks for Crops, 1 ed., chapter 5. Guelph Canada: Enviroquest Ltd., 2007.

VIDAL-TORRADO, P. O SiBCS sobre a ótica dos usuários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado, **Anais...** Gramado: SBCS/UFRGS, 2007, CDROM

VILELA, L.; SOUSA, D. M. G. de.; SILVA, J. E. Adubação potássica. In.: SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. (Eds.). **Cerrado**: correção do solo e adubação. 2. ed. Cap. 7. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 169-183.

WILPERT, K.; LUKES, M. Ecochemical effects of phonolite rock powder, dolomite and potassium sulfate in a spruce stand on an acidified glacial loam. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 65, n. 2, p. 115-127, 2003.

WU, W; Yang, Min; Feng, Qibo; McGrouther, Kim; Wang, Hailong; Lu, Haohao; Chen, Yingxu. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 47, p. 268-276, 2012.

ZOCA, S. M. **Avaliação da liberação de potássio por resíduos do benefício de café**. 2012. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrônomicas) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.