



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE POTÁSSIO EM PÓ
DE BRITA DERIVADO DE ROCHAS DA SUÍTE INTRUSIVA
TRACUATEUA VIA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por:

WESLEY ACHILLES OLIVEIRA DE SENA

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Raimundo Pinto da Silva (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Marcos André Piedade Gama (UFRA)

**BELÉM - PARÁ
2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE POTÁSSIO EM PÓ
DE BRITA DERIVADO DE ROCHAS DA SUÍTE INTRUSIVA
TRACUATEUA VIA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por:

WESLEY ACHILLES OLIVEIRA DE SENA

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Raimundo Pinto da Silva (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Marcos André Piedade Gama (UFRA)

**BELÉM - PARÁ
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com IPBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S474a Sena, Wesley Achilles Oliveira de
Avaliação da disponibilidade de potássio em pó de brita derivado de rochas da Suíte Intrusiva Tracuateua via tratamento termoquímico / Wesley Achilles Oliveira de Sena. — 2019. xiii, 33 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Evaldo Raimundo Pinto da Silva
Coorientador(a): Prof. Dr. Marcos André Piedade Gama
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.
1. Silicatos potássicos. 2. Calcinação. 3. Cloreto de cálcio.
4. Silvita. I. Título.

CDD 622.7



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Faculdade de Geologia**

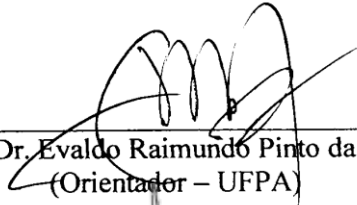
**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE POTÁSSIO EM PÓ
DE BRITA DERIVADO DE ROCHAS DA SUÍTE INTRUSIVA
TRACUATEUA VIA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por
WESLEY ACHILLES OLIVEIRA DE SENA**

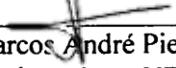
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Bacharel em Geologia.

Data de Aprovação: 03 / 12 / 2019

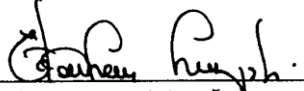
Banca Examinadora:



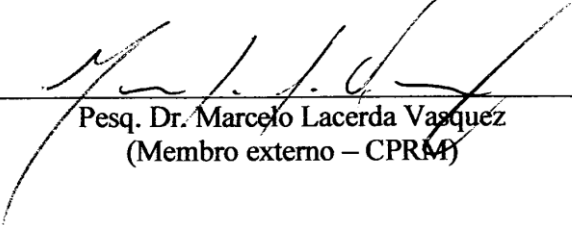
Prof. Dr. Evaldo Raimundo Pinto da Silva
(Orientador – UFPA)



Prof. Dr. Marcos André Piedade Gama
(Coorientador – UFPA)



Prof. Dr. Estanislau Luczynski
(Membro interno – UFPA)



Pesq. Dr. Marcelo Lacerda Vasquez
(Membro externo – CPRM)

*Dedico este trabalho a minha
mãe, Simone Maria, pelo apoio
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço prioritariamente a Deus, por todas as vitórias conquistadas e por ter me dado forças para continuar diante de cada obstáculo surgido, até o presente momento.

À Prof. Dra. Andréia Cardoso Pereira, minha “luz” durante todos os momentos desta pesquisa. Obrigado pela amizade, incentivo, orientação, dedicação, paciência e por sua contribuição incomensurável para a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Evaldo Raimundo Pinto da Silva. Obrigado por todo incentivo, apoio e por ter contribuído com meu processo de aprendizagem.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcos André Piedade Gama pela amizade, apoio e orientação desde os tempos de UFRA até o fechamento deste ciclo.

À Agência Nacional de Mineração, especialmente ao Geólogo José Luiz Bastos Rodrigues, por todo apoio e incentivo ligado ao projeto que deu origem a esta pesquisa.

Agradeço ao Serviço Geológico do Brasil – CPRM, de maneira especial ao meu orientador de estágio Dr. Marcelo Lacerda Vasquez, pelo apoio, incentivo, orientação e todo o suporte para a realização de etapas essenciais deste trabalho.

Ao todos os profissionais da UFPA, especialmente ao Aldemir Sotero, Elma Oliveira e Francisco C. Nascimento Batista (Naná), que colaboraram para a realização de importantes etapas desta pesquisa.

Ao Laboratório de Solos da UFRA, em especial ao Técnico Jefferson Castro Bastos, por todo apoio e suporte para a realização das análises de solubilidade de potássio.

Agradeço aos discentes Lindsey Fialho e Patrick Santos, pelo apoio e dedicação nas etapas iniciais do projeto que deu origem a este trabalho.

A minha mãe, Simone Maria, por todo apoio incondicional durante toda minha trajetória acadêmica.

Ao meu companheiro Ulisses Coroa, pelo apoio e incentivo durante a realização desta pesquisa.

A minha parceira de equipe durante toda Graduação, Eliziane Pinto, por todo esforço e dedicação para que chegássemos com sucesso ao final dessa árdua caminhada.

A todos os amigos e familiares que estiveram presentes, me apoiando e ajudando, tanto em questões acadêmicas, quanto nas dificuldades pessoais.

A todos que contribuíram de maneira direta e/ou indiretamente para a elaboração e conclusão deste trabalho.

RESUMO

O Brasil possui reservas limitadas de minerais solúveis de potássio, as quais não conseguem atender a demanda interna, principalmente para produção de fertilizante agrícola, o que torna o país um grande importador desse bem. Por outro lado, a ampla ocorrência de silicatos potássicos no território nacional, pouco explorados comercialmente, tem estimulado a busca de novas rotas tecnológicas para aumentar a reatividade desses minerais e utilizá-los como fontes alternativas para a obtenção de potássio. Nesse contexto, tratamentos térmicos de silicatos potássicos em meio a um agente de fusão (AF) têm-se mostrado uma técnica eficiente para a extração de K, uma vez que, é capaz de remobilizá-lo e formar novas fases cristalinas e/ou amorfas solúveis ricas desse nutriente. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a calcinação de um pó de brita (PB) rico em silicatos potássicos na presença de diferentes concentrações de um AF, o cloreto de cálcio, para o aumento da disponibilidade de potássio. Foram definidas quatro condições de misturas baseadas nas razões de AF/PB (0/1, 0,1/1, 0,2/1 e 0,3/1) para o processo de calcinação a 800 °C durante 60 minutos. Para caracterizar e investigar as transformações do PB foram realizadas análises de espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX), aquisição de imagens por elétron retro-espalhado (BSE) e análises por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), além da avaliação do teor de potássio solúvel em função de diferentes métodos de extração (água e ácido cítrico a 2%) por Fotometria de Chama. A calcinação do PB na ausência de AF não foi eficaz para aumentar a disponibilidade de potássio. Por outro lado, a calcinação com a adição de AF nas proporções (AF/PB) 0,1/1, 0,2/1 e 0,3/1 promoveu, respectivamente, a extração de 14,9%, 35,5% e 45,1% da quantidade total de K₂O presente no PB após a extração em água e 16,2%, 70,0% e 67,3% após a extração em ácido cítrico a 2%. As análises por DRX e MEV-EDS dos produtos do processo de calcinação com AF indicam que o aumento da disponibilidade de potássio está diretamente relacionado com a formação de silvita a partir da remobilização de K da estrutura dos silicatos potássicos. Portanto, o processo de calcinação de silicatos potássicos na presença de cloreto de cálcio foi eficiente no aumento da disponibilidade de K a partir de uma matéria-prima originalmente de baixa solubilidade. Diante disso, os produtos finais do tratamento termoquímico podem representar uma fonte alternativa para a produção desse bem.

Palavras-chave: Silicatos potássicos. Calcinação. Cloreto de cálcio. Silvita.

ABSTRACT

Brazil has limited reserves of soluble potassium minerals, which cannot meet domestic demand, especially for the production of agricultural fertilizers, which makes the country a major importer of this commodity. On the other hand, a wide occurrence of potassium silicates in the national territory, little explored commercially, has stimulated the search for new technological routes to increase the reactivity of such minerals and to use them as alternative sources to obtain potassium. In this context, heat treatments of potassium silicates in the presence of a fusion agent (FA) have been shown to be an efficient technique for K extraction since it can remobilize it and form new soluble amorphous and/or crystalline phases which are rich in this nutrient. Thus, this study aimed to evaluate the calcination of a K-rich silicate powder gravel (PG) in the presence of different concentrations of an FA, the calcium chloride, for the increase of potassium availability. We defined four mix conditions based in FA/PG ratios (0/1, 0.1/1, 0.2/1 and 0.3/1) for the calcination process at 800 °C for 60 minutes. In order to characterize and investigate the gravel by-product transformations, we performed X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD) analyzes, backscattered electron image acquisition (BSE), and Dispersive Energy Spectrometry (EDS) analysis obtained by Scanning Electron Microscope (SEM). Also, we evaluated the soluble potassium content as a function of different extraction methods (water and 2% citric acid) by Flame Photometry. The calcination of the PG in the absence of FA was not effective to increase potassium availability. On the other hand, calcination with the addition of FA in the (FA/PG) 0.1/1, 0.2/1 and 0.3/1 proportions promoted, respectively, an extraction of 14.9%, 35.5%. and 45.1% of the total amount of K_2O present in the PG after extraction in water and 16.2%, 70.0% and 67.3% after extraction in 2% citric acid. The XRD and SEM-EDS analysis of the products of the FA-calcination process indicate that the increase of potassium availability is directly related to the formation of sylvite by K remobilization of the potassium silicate structure. Therefore, the calcination process of potassium silicates in the presence of calcium chloride was efficient in optimizing the availability of K from a raw material of low solubility. For that reason, the final products of thermochemical treatment may represent an alternative source for the production of this commodity.

Keywords: Potassium silicates. Calcination. Calcium chloride. Sylvite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Mapa geológico de parte da mesorregião nordeste do Pará, situando a localização da SIT e da pedreira Santa Monica. Fonte: Modificado de Vasques *et al.* (2008)..9
- Figura 2 - Sistema de beneficiamento da pedreira Santa Monica utilizado para a produção de brita. Seta no lado direito indica a pilha de subproduto onde foram coletadas as amostras de pó de brita.9
- Figura 3 - Cava da pedreira Santa Monica onde são extraídas as rochas para produção de brita. 10
- Figura 4 - Caracterização granulométrica do PB. A) Pesagem da amostra; B) Peneiramento da amostra sob agitação contínua de um peneirador mecânico; C) Separação das frações granulométricas da amostra após o peneiramento. 10
- Figura 5 - Fotomicrografia da mineralogia e dos aspectos texturais da amostra SM1 coletada na cava da pedreira Santa Monica. Imagem obtida por luz polarizada. Ab = albita, Bt = biotita, Mc = microclínio, Ms = Muscovita e Qtz = quartzo. 15
- Figura 6 - Diagrama modal QAP (Streckeisen 1976) com a classificação das amostras coletadas na cava da pedreira Santa Monica. Q = quartzo, A = feldspato alcalino, P = plagioclásio..... 17
- Figura 7 - Difratoograma de Raios-X do PB *in natura*. Ab = albita, Ant = anatásio, Bt = biotita, Chl = clorita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Qtz = quartzo. 17
- Figura 8 - Aspectos morfológicos do PB *in natura* e após os ensaios de calcinação. Imagens de luz refletida obtidas com ampliação de 20x por estereomicroscópio. A) T0, B) T1, C) T2-1, D) T2-2, E) T2-3..... 19
- Figura 9 - Difratoogramas de Raios-X do PB *in natura* e após os ensaios de calcinação. Ab = albita, Ant = anatásio, Bt = biotita, Hl = halita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Qtz = quartzo, Syl = silvita.20
- Figura 10 - Imagens BSE e análise EDS do tratamento T2-1. A) Imagem BSE da formação de cristais de silvita sobre os grãos do PB, ampliada 500x; B) Imagem BSE da área em destaque na figura A, ilustrando a formação de cristais de silvita sobre a lamela de um grão de muscovita, ampliada 6000x. C) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de silvita indicado na figura B. Ab = albita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Syl = silvita.....23

- Figura 11 - Imagens BSE e análise EDS do tratamento T2-2. A) Imagem BSE da formação de cristais de silvita e halita sobre os grãos do PB, ampliada 500x; B) Imagem BSE da área em destaque na figura A, ilustrando a formação de cristais de silvita e AFR sobre um grão de microclínio, ampliada 2000x. C) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de silvita indicado na figura B. Ab = albita, AFR = agente de fusão residual, Hl = halita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Syl = silvita, Qtz = quartzo.....23
- Figura 12 - Imagens BSE e análises EDS do tratamento T2-3. A) Imagem BSE da formação de cristais de silvita e halita sobre os grãos do PB, ampliada 500x; B) Imagem BSE da área em destaque na figura A, ilustrando a formação de cristais de silvita, halita e AFR sobre um grão do PB, ampliada 2000x. C) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de silvita indicado na figura B.D) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de halita indicado na figura B. Ab = albita, AFR = agente de fusão residual, Hl = halita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Syl = silvita, Qtz = quartzo.24
- Figura 13 - Espectrograma e % elementar de uma análise de EDS representativa da composição do agente de fusão residual (AFR).24
- Figura 14 - Porcentagens de K₂O extraídas das amostras de PB *in natura* e após os ensaios de calcinação em função de diferentes métodos de extração.25

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Produção mundial de potássio (10^3 t K_2O). Adaptado de Brasil (2018). | 4 |
| Tabela 2 - Importações brasileiras de potássio (na forma de cloreto de potássio, com 60,0% de K_2O). Adaptado de Brasil (2018). | 4 |
| Tabela 3 - Misturas utilizadas para os ensaios de calcinação a 800 °C durante 60 minutos. | 12 |
| Tabela 4 - Resultados da análise granulométrica das amostras do pó de brita (PB). | 14 |
| Tabela 5 - Composição modal das amostras coletadas na cava da pedreira Santa Monica. Valores de QAP recalculados considerando sua somatória como 100%. Q = quartzo, A = Feldspato alcalino, P = Plagioclásio. | 15 |
| Tabela 6 - Resultados da análise química da amostra de PB por Fluorescência de Raios-X. ... | 18 |
| Tabela 7 - Teores de K_2O solúveis em amostras de PB <i>in natura</i> e após os ensaios de calcinação em função de diferentes métodos de extração. | 25 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ab – Albita

AF – Agente de fusão

ANM – Agência Nacional de Mineração

Ant – Anatásio

Bt – Biotita

BSE – Elétron retro-espalhado

Chl – Clorita

CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios-X

Hl – Halita

ICDD-PDF – *International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*

IG – Instituto de Geociências

IUGS – *International Union of Geological Sciences*

LAMIN-BE – Laboratório de Análises Minerais da Superintendência Regional de Belém

LCM – Laboratório de Caracterização Mineral

LOM – *Life-of-mine*

Mc – Microclínio

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

Ms – Muscovita

Mt – milhões de toneladas

PB – Pó de brita

Qtz – Quartzo

SIT – Suíte Intrusiva Tracuateua

Syl – Silvita

t – Tonelada

T0 – PB *in natura*

T1 – AF/PB = 0,1/1

T2-1 – AF/PB = 0,1/1

T2-2 – AF/PB = 0,1/1

T2-3 – AF/PB = 0,1/1

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| DEDICATÓRIA | iv |
| AGRADECIMENTOS | v |
| RESUMO | vi |
| ABSTRACT | vii |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | viii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | xi |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 APRESENTAÇÃO | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS | 2 |
| 1.2.1 Objetivo geral | 2 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 2 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 3 |
| 2.1 IMPORTÂNCIA DO POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA | 3 |
| 2.2 RESERVAS E PRODUÇÃO DE POTÁSSIO | 3 |
| 2.2.1 Oferta mundial | 3 |
| 2.2.2 Panorama nacional | 4 |
| 2.3 FONTES E ROTAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE POTÁSSIO | 5 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 9 |
| 3.1 COLETA DA AMOSTRA | 9 |
| 3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA | 10 |
| 3.3 MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA | 11 |
| 3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) | 11 |
| 3.5 ENSAIOS DE CALCINAÇÃO | 12 |
| 3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) | 12 |
| 3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA | 13 |
| 3.8 ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DO POTÁSSIO | 13 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 14 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA | 14 |
| 4.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA | 14 |
| 4.2.1 Análise Petrográfica | 14 |
| 4.2.2 Difração de Raios-X | 17 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA | 18 |
| 4.4 ENSAIOS DE CALCINAÇÃO..... | 18 |
| 4.4.1 Alterações morfológicas | 18 |
| 4.4.2 Alterações mineralógicas | 20 |
| 4.5 EXTRAÇÕES DE POTÁSSIO | 25 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 27 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 28 |
| REFERÊNCIAS..... | 29 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A baixa disponibilidade de potássio na maioria dos solos brasileiros contrasta com as elevadas exigências desse nutriente essencial pelas culturas agrícolas, o que tem ocasionado grande aumento do consumo de adubos potássicos para atender ao crescimento da agricultura brasileira (Nachtigall & Raij 2005).

Ao lado do nitrogênio, o potássio é um dos elementos mais demandados pelas plantas. Em quantidades adequadas, esse macronutriente desempenha várias funções nas plantas, tais como: controle da turgidez celular, ativação de enzimas envolvidas na respiração e fotossíntese, regulação dos processos de abertura e fechamento de estômatos, transporte de carboidratos, transpiração, resistência à geada, seca, salinidade e às doenças, além de estar diretamente associado à qualidade dos produtos agrícolas (Malavolta 1980, Marschner 1995).

O Brasil possui apenas duas reservas oficiais de sais de potássio conhecidas, localizadas nos estados de Sergipe e do Amazonas. Entretanto, a produção brasileira de potássio não é suficiente para suprir à demanda interna, pois, somente cerca de 5,44% do consumo aparente é atendido. Por conta disso, o Brasil configura-se como um grande importador desse bem, principalmente de países como o Canadá, Bielorrússia, Rússia e Alemanha (Costa *et al.* 2019).

Devido à escassez de depósitos com minerais solúveis de potássio e à crescente demanda por fertilizantes, fontes alternativas que contenham esse elemento tornaram-se mais relevantes. O Brasil possui diversas e grandes reservas de minerais potássicos de baixa solubilidade, principalmente na forma de rochas silicáticas, situadas em posições estratégicas, do ponto de vista geográfico (Martins *et al.* 2010).

Na região nordeste do estado do Pará ocorrem diversos corpos ígneos abundantes em silicatos potássicos com potencial para o fornecimento de potássio, por exemplo, na porção do Cinturão do Gurupi destacam-se os corpos Granito Ney Peixoto, Nefelina Sienito Boca Nova e Granito Ourém, já no domínio do Fragmento Cratônico São Luíz destaca-se a Suíte Intrusiva Tracuateua (Vasquez *et al.* 2008). Atualmente, alguns desses corpos são explorados somente para a produção de brita.

Nesse contexto, a pedreira de Santa Monica, localizada no município de Tracuateua - PA, configura-se como uma das principais produtoras de brita da região, realizando a exploração de rochas graníticas de um corpo ígneo da Suíte Intrusiva Tracuateua (SIT). Este corpo ígneo apresenta variações, geralmente, de muscovita-biotita monzogranito a

sienogranito, constituído essencialmente por quartzo, microclínio, albita, muscovita e biotita. De acordo com Nascimento *et al.* (2008), o potássio pode estar presente em quantidades consideráveis na composição do microclínio (8-15% de K_2O), da biotita (7-12% de K_2O) e da muscovita (7-10% de K_2O). Além disso, durante o processo de beneficiamento da produção de brita são geradas grandes quantidades de subproduto (pó de brita). Portanto, esses fatores são atraentes para a avaliação desse material como uma potencial fonte de potássio, o que contribuiria, por exemplo, com o setor agrícola e florestal do Pará.

Contudo, devido a baixa solubilidade dos minerais silicáticos, para o uso adequado desses materiais como fontes de potássio é necessário o desenvolvimento de rotas tecnológicas de modificação capazes de transformá-los e aumentar a disponibilidade desse nutriente (Lopes *et al.* 1972, Dutra 1980, Faquin 1982, Eichler & Lopes 1983, Leite 1985, Mazumder *et al.* 1993, Peng *et al.* 2003, Duarte 2010, Ribeiro *et al.* 2010, Barbosa 2011, Moretti 2012, Silva *et al.* 2012, Martins 2014, Martins *et al.* 2015, Santos *et al.* 2015, Yuan *et al.* 2015, Santos *et al.* 2016, Santos *et al.* 2017, Haseli *et al.* 2019).

Assim, o presente trabalho avaliou a eficiência do processo de calcinação do pó de brita, oriundo da pedreira Santa Monica, na presença de diferentes concentrações de um agente de fusão, o cloreto de cálcio, para o aumento da disponibilidade de potássio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a disponibilidade de potássio em pó de brita (PB) derivado de rochas da Suíte Intrusiva Tracuateua via processo de calcinação com adição de diferentes concentrações de cloreto de cálcio.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar os teores de potássio solúvel do PB *in natura* e após os tratamentos de calcinação, em função de diferentes meios extratores (água e ácido cítrico a 2%);
- Caracterizar mineralogicamente o PB, antes e depois dos ensaios de calcinação, para avaliar a relação dos minerais nativos e neoformados com os índices de liberação de potássio obtidos pelos processos de extração.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 IMPORTÂNCIA DO POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA

O potássio é um elemento considerado como macronutriente, devido à sua essencialidade e quantidade exigida pelas plantas. Depois do nitrogênio, é o nutriente mais exigido pela maioria das plantas cultivadas. É o cátion com a maior abundância no citoplasma das células vegetais, sendo absorvido da solução do solo em quantidades consideráveis pelas raízes na sua forma iônica K^+ (Malavolta 1976).

Conforme Malavolta (1980) e Raij (1991), as principais funções do potássio nas plantas estão relacionadas à influência no transporte de elétrons durante a fotossíntese, resultando em uma melhor capacidade energética da planta e, conseqüentemente, em maior assimilação de carbono. Além disso, o potássio atua na ativação de cerca de 60 sistemas enzimáticos; na maior síntese de carboidratos, proteínas e lipídeos; na translocação de produtos fotossintetizados nas folhas; no uso mais eficiente da água, devido ao melhor funcionamento dos mecanismos de abertura e fechamento dos estômatos e no aumento da resistência ao ataque de pragas e incidência de doenças.

Por outro lado, na ausência de potássio, pode-se observar a redução na produção de matéria seca das plantas e do crescimento da parte aérea e raiz, uma vez que o nutriente está relacionado à expansão celular e às alterações no balanço de hormônios ligados ao crescimento. Além disso, a falta desse elemento pode interferir em todo o processo de absorção de outros nutrientes pelas plantas (Rubio *et al.* 2009).

2.2 RESERVAS E PRODUÇÃO DE POTÁSSIO

2.2.1 Oferta mundial

Sabe-se que aproximadamente 95% da produção mundial de potássio é utilizada como fertilizante, sendo 90% apresentados na forma de cloreto de potássio (KCl). O restante é consumido pela indústria química (Costa *et al.* 2019).

De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM), o Canadá (23,5%), a Rússia (20,2%) e a Bielorrússia (16,6%) ocupam as três primeiras posições no ranking mundial das reservas de sais de potássio que, juntos, totalizam 60,3% das reservas conhecidas no planeta (Costa *et al.* 2019). Ao longo dos últimos anos, a produção mundial de sais de potássio também vem sendo liderada por esses países (Tabela 1), uma vez que juntos somaram 60,9% do total de potássio produzido no mundo no ano de 2017. O Brasil ocupa a 11ª posição em

relação à produção global, com a participação de apenas 0,73% do total mundial (Brasil 2018).

Tabela 1 - Produção mundial de potássio (10^3 t K_2O).

| País | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | Participação 2017 |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
| Canadá | 11.000 | 11.400 | 10.800 | 12.000 | 28,57% |
| Rússia | 7.380 | 6.990 | 6.480 | 7.200 | 17,14% |
| Bielorrússia | 6.290 | 6.470 | 6.680 | 6.400 | 15,24% |
| China | 4.400 | 6.200 | 6.200 | 6.200 | 14,76% |
| Alemanha | 3.000 | 3.100 | 2.800 | 2.900 | 6,90% |
| Israel | 1.770 | 1.260 | 2.050 | 2.200 | 5,24% |
| Jordânia | 1.260 | 1.410 | 1.200 | 1.300 | 3,10% |
| Chile | 1.200 | 1.200 | 1.200 | 1.200 | 2,86% |
| Estados Unidos | 850 | 740 | 520 | 480 | 1,14% |
| Brasil | 350 | 289 | 300 | 306 | 0,73% |
| Outros | 1.300 | 1.641 | 1.070 | 1.820 | 4,33% |
| Total | 38.800 | 40.700 | 39.300 | 42.000 | 100,01% |

Fonte: Adaptado de Brasil (2018).

2.2.2 Panorama nacional

Em virtude da pequena produção interna comparada à grande demanda pelo produto, o Brasil é considerado como um grande importador de sais de potássio, tendo como os principais fornecedores, no ano de 2016, o Canadá (31,2%), a Bielorrússia (21,3%), a Rússia (16,4%), a Alemanha (13,8%) e Israel (7,3%) (Costa *et al.* 2019). Em 2017, as importações brasileiras de cloreto de potássio totalizaram cerca de 5,8 milhões de toneladas de concentrado de K_2O , o equivalente a quase 19 vezes a quantidade produzida no país no mesmo período, representando um aumento de 11,0% em relação às importações do ano de 2016 (Tabela 2). O valor das importações em 2017 atingiu o montante de aproximadamente US\$ 2,4 bilhões.

Tabela 2 - Importações brasileiras de potássio (na forma de cloreto de potássio, com 60,0% de K_2O).

| 2013 | | 2014 | | 2015 | | 2016 | | 2017 | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| t de K_2O | 10^3 US\$ | t de K_2O | 10^3 US\$ | t de K_2O | 10^3 US\$ | t de K_2O | 10^3 US\$ | t de K_2O | 10^3 US\$ |
| 4.881.507 | 3.324.578 | 5.430.791 | 2.897.140 | 4.692.953 | 2.513.960 | 5.277.956 | 1.990.909 | 5.804.191 | 2.394.045 |

Fonte: Adaptado de Brasil (2018).

Segundo Lima & Neves (2018), no Brasil as reservas oficiais de sais de potássio estão restritas aos estados de Sergipe e do Amazonas. Em Sergipe, nas regiões de Taquari/Vassouras e Santa Rosa de Lima, as reservas de silvinita (KCl + NaCl) totalizam cerca de 62,92 milhões de toneladas. Dessas, aproximadamente 55,20 milhões de toneladas de minério *in situ* (teor de 24,26% de K₂O), estão em Santa Rosa de Lima e 7,7 milhões de toneladas estão em Taquari/Vassouras (teor de 14,9% de K₂O). Ainda em Sergipe são conhecidas importantes reservas de carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O). As reservas totais de carnalita, reavaliadas, com o teor médio de 10,40% de KCl, alcançam cerca de 14,4 bilhões de toneladas. No Amazonas, as reservas de sais de potássio (medidas) são da ordem de 860 milhões de toneladas.

A única unidade produtora de fertilizante potássico no Brasil, o Complexo Mina/Usina de Taquari-Vassouras, no Estado de Sergipe, vem sendo operada desde 1991 pela Vale S.A. (atualmente Vale Fertilizantes S.A.). Ainda em Sergipe, há a expectativa de implantação de um projeto de mineração, que objetiva o aproveitamento das reservas de carnalita por processo de dissolução, com produção anual prevista de 1,2 milhões de toneladas de KCl/ano (recursos de 2,5 bilhões de toneladas de KCl *in situ*) e vida útil prevista (LOM) de 40 anos. O projeto de exploração das reservas de silvinita de Santa Rosa de Lima continua pendente de definição, assim como o projeto de o aproveitamento das reservas de silvinita do Estado do Amazonas, referentes a áreas com oito concessões de lavra da Petrobrás (Costa *et al.* 2019).

2.3 FONTES E ROTAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE POTÁSSIO

Dada a carência de minérios solúveis de potássio no Brasil, fontes e rotas alternativas têm sido cada vez mais estudadas, especialmente tratando-se de rochas silicáticas portadoras desse elemento. Ao longo dos anos, diversos testes foram realizados com rochas *in natura*, em misturas e/ou após algum processo biológico, químico ou físico, com o objetivo de aumentar a reatividade e a solubilização desses materiais para uma maior liberação de potássio (Lopes *et al.* 1972, Dutra 1980, Faquin 1982, Eichller & Lopes 1983, Leite 1985, Mazumder *et al.* 1993, Peng *et al.* 2003, Nascimento 2004, Duarte 2010, Ribeiro *et al.* 2010, Barbosa 2011, Moretti 2012, Silva *et al.* 2012, Martins 2014, Martins *et al.* 2015, Santos *et al.* 2015, Yuan *et al.* 2015, Santos *et al.* 2016, Santos *et al.* 2017, Haseli *et al.* 2019).

Atualmente, a técnica que envolve a aplicação de rochas moídas diretamente no solo é oficialmente conhecida como remineralização de solo. De acordo com a Lei 12.890 de 10 de dezembro de 2013, o remineralizador deve ser um material de origem mineral que tenha

sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo (Brasil 2013). Entretanto, a baixa solubilidade da maioria das rochas utilizadas como remineralizadores pode afetar negativamente a eficácia agrônômica das culturas no curto prazo, especialmente em condições de clima temperado (Harley & Gilkes 2000, Van Straaten 2006).

Para aumentar a solubilidade de rochas potássicas pouco solúveis, a introdução de fontes externas de energia vem sendo considerada como um dos métodos mais eficiente, capaz de destruir ou alterar a estrutura cristalina do mineral. Existem diversas opções para gerar esse incremento externo de energia, sendo que os métodos mais conhecidos utilizam técnicas de natureza biológica, química e física, e, em muitos casos, os métodos estão relacionados uns com os outros, de forma direta ou indireta (Dutra 1980, Faquin 1982, Leite 1985, Peng *et al.* 2003, Nascimento 2004, Barbosa 2011, Silva *et al.* 2012, Martins 2014, Martins *et al.* 2015, Santos *et al.* 2015, Yuan *et al.* 2015, Santos *et al.* 2016, Santos *et al.* 2017, Haseli *et al.* 2019).

Os métodos biológicos de solubilização envolvem, geralmente, a introdução de bactérias e fungos que são capazes de acelerar a dissolução de silicatos e aluminossilicatos. Os mecanismos pelos quais eles atuam podem envolver a geração de produtos metabólicos, tais como ácidos orgânicos, que podem agir como acidulantes e/ou ligantes, base na forma de NH_3 e muco capsular especialmente em bactérias. Entre os ácidos, o 2-ceto-glucônico formado por bactérias e ácidos cítrico e oxálico formados por alguns fungos, têm sido muito eficientes na dissolução de silicatos e liberação de nutrientes (Ehrlich 1996).

Entre os vários estudos que contemplam os microrganismos solubilizadores de potássio, Silva *et al.* (2015) avaliaram a biossolubilização de potássio a partir de uma rocha silicática (fonolito) inoculando algumas espécies de fungos e bactérias. Os resultados mostraram que a biodisponibilidade de potássio, após 10 dias de crescimento dos microrganismos, variou significativamente em função dos tratamentos isolados, alcançando incrementos de até 70% de disponibilidade de potássio em relação ao controle não inoculado.

Com relação aos métodos químicos, a acidificação e a alcalinização são as técnicas mais utilizadas e visam solubilizar a rocha por meio da quebra de ligações que formam a estrutura do mineral (Moretti 2012). Como exemplo dos diversos estudos nesse contexto, Santos *et al.* (2016) avaliaram o desenvolvimento de um fertilizante alternativo de potássio, reagindo uma rocha potássica conhecida como verdete (ardósia rica em glauconita) com um

efluente industrial ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}/\text{HCl}$). Os resultados demonstraram que este tipo de tratamento pode modificar a composição de minerais potássicos pouco solúveis para formas altamente solúveis em água, sendo capaz de disponibilizar entorno de 81% do potássio total presente na rocha.

Tratando-se dos métodos físicos, as técnicas térmicas são uma das principais vias empregadas para a introdução de energia capaz de solubilizar silicatos e, entre elas, a calcinação é uma das mais utilizadas. Segundo Moretti (2012), a calcinação pode promover substituições isomórficas e/ou a quebra da estrutura físico-química dos minerais quando sujeitos a elevadas temperaturas. Além disso, a calcinação permite a possibilidade de associação com outras técnicas de solubilização, como, por exemplo, a adição de reagentes químicos fundentes, que caracteriza o processo como um método termoquímico.

Entre as várias pesquisas que abordam a solubilização de rochas potássicas por tratamentos termoquímicos, Santos *et al.* (2017) estudaram o desenvolvimento de um fertilizante potássico a partir da calcinação da rocha verdete com a adição de um agente de fusão, o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, variando as faixas de temperatura e a proporção (m/m) agente de fusão/rocha verdete, objetivando o aumento da disponibilidade de potássio. Os resultados demonstraram que a rocha verdete *in natura* possui baixa solubilidade de potássio em água, entretanto, quando calcinada em condições ótimas de temperatura (850 °C) e proporção de agente de fusão/rocha verdete (1,7/1), é possível extrair em água até 95% do potássio total da rocha.

Analisando uma rota termoquímica semelhante, Yuan *et al.* (2015) estudaram a extração de potássio a partir do mineral microclínio via calcinação com a adição de CaCl_2 . Os resultados demonstraram que foi possível a extração em água de até 91% de potássio do microclínio após a calcinação a 900 °C por 40 minutos utilizando uma proporção de CaCl_2 /microclínio igual a 1,15/1.

Haseli *et al.* (2019) avaliaram a solubilização de potássio de um microssienito ultrapotássico utilizando tratamentos termoquímicos. O trabalho envolveu a calcinação de misturas da rocha com sais de cloreto fundido, NaCl e CaCl_2 , em faixas de tempo, temperatura e proporção (m/m) variadas. Os melhores resultados evidenciaram a solubilização de 90% de potássio da rocha quando foi utilizada a proporção de CaCl_2 /rocha equivalente a 0,8/1 em um tempo e temperatura de reação de 160 minutos e 900 °C, respectivamente. Para as mesmas condições de tempo e temperatura, utilizando a proporção de NaCl /rocha igual a 2,8/1, foi possível solubilizar até 87% de potássio presente na rocha.

Além dos exemplos anteriores, existem diversos outros estudos que comprovam o potencial de solubilização de rochas silicáticas potássicas através de métodos biológicos, químicos e físicos. Todos esses métodos apresentam bom desempenho na solubilização de potássio, entretanto, a calcinação apresenta algumas vantagens como a facilidade operacional, o custo relativamente baixo e a possibilidade de associação simultânea com outras técnicas de solubilização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA DA AMOSTRA

A amostra do pó de brita (PB) foi coletada na pedreira Santa Monica, situada no município de Tracuateua ($46^{\circ}55'27''\text{W} / 01^{\circ}04'07''\text{S}$), nordeste do estado do Pará (Figura 1). A amostragem foi feita diretamente na pilha de subproduto proveniente do processo de britagem (Figura 2). Foram realizadas diversas coletas ao longo da pilha e posteriormente homogeneizadas com o objetivo de obter uma amostra representativa. Além da amostra de PB, foram coletadas amostras de rochas da cava da pedreira (Figura 3) para a realização de estudos petrográficos.

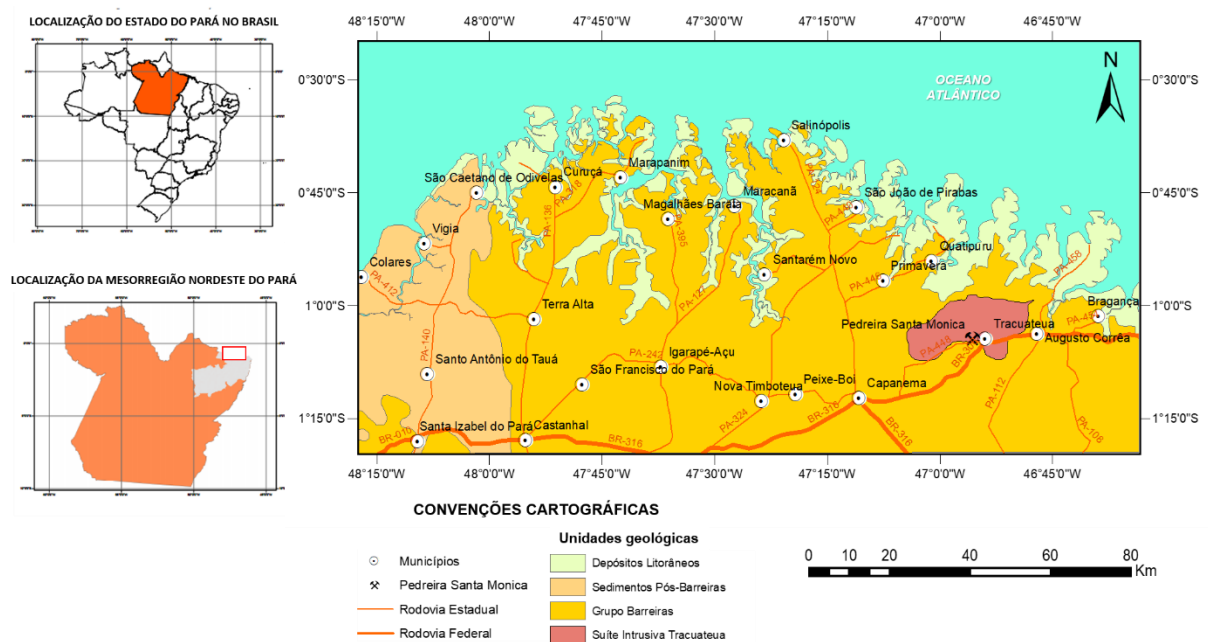


Figura 1 - Mapa geológico de parte da mesorregião nordeste do Pará, situando a localização da SIT e da pedreira Santa Monica. Fonte: Modificado de Vasquez *et al.* (2008).



Figura 2 - Sistema de beneficiamento da pedreira Santa Monica utilizado para a produção de brita. Seta no lado direito indica a pilha de subproduto onde foram coletadas as amostras de pó de brita.



Figura 3 - Cava da pedreira Santa Monica onde são extraídas as rochas para produção de brita.

3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A avaliação granulométrica do PB foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências (IG) na Universidade Federal do Pará (UFPA), com base na quantidade percentual de massa das partículas que ficaram retidas em peneiras de aberturas normatizadas. Assim, após o quarteamento da amostra em pilha longitudinal, realizou-se a pesagem de 1 kg do material que foi introduzido em um conjunto de peneiras com aberturas de 0,500 mm, 0,250 mm, 0,125 mm e 0,063 mm, sob agitação contínua de um peneirador mecânico durante 10 minutos (Figura 4). Ao final do processo, as frações retidas em cada peneira foram separadas e pesadas para o cálculo da distribuição granulométrica.

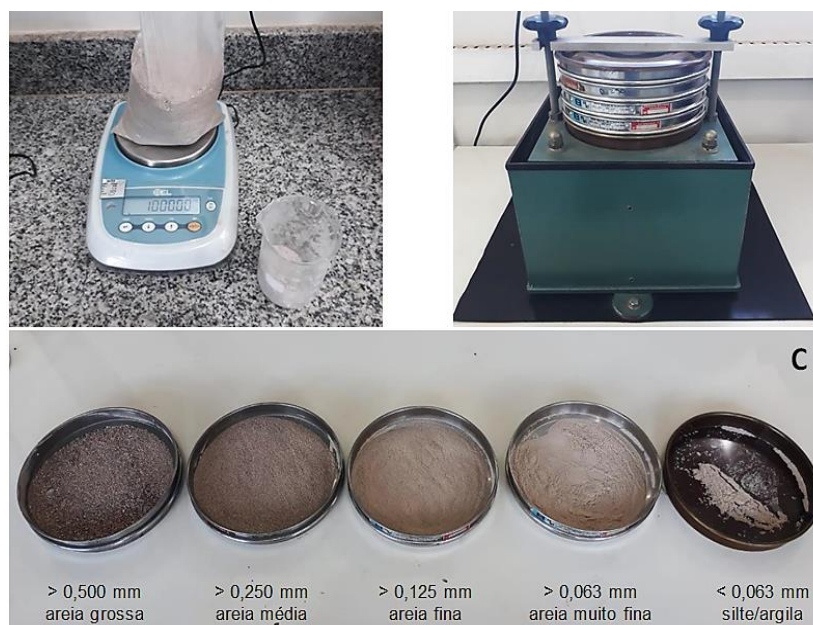


Figura 4 - Caracterização granulométrica do PB. A) Pesagem da amostra; B) Peneiramento da amostra sob agitação contínua de um peneirador mecânico; C) Separação das frações granulométricas da amostra após o peneiramento.

3.3 MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA

Nesta etapa, foi realizado o estudo petrográfico de duas lâminas delgadas (SM-1 e SM-2), confeccionadas no Laboratório de Laminação do IG-UFGA, provenientes de rochas coletadas na cava da pedreira Santa Monica. A análise dessas amostras envolveu a identificação e descrição de minerais, bem como o estudo de texturas, alterações, coloração, granulação, forma, relações de contato, pleocroísmo e maclamento.

A obtenção de fotomicrografias foi realizada no Laboratório de Análises Mineraias da Superintendência Regional de Belém (LAMIN-BE) do Serviço Geológico do Brasil - CPRM, empregando um Microscópio Petrográfico Olympus BX51-P acoplado a um sistema de captura de imagem com o *software Stream Basic*.

A quantificação modal dos minerais foi feita no Laboratório de Petrografia do IG-UFGA, obtida a partir de contagens modais (média de 600 pontos com espaçamento de 2 mm por lâmina) com o auxílio de um contador de pontos manual acoplado a um microscópio petrográfico Leica DM 750P. A classificação das rochas foi estabelecida conforme a proposta recomendada pela *International Union of Geological Sciences - IUGS* (Streckeisen 1976, Le Maitre 2002).

3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A análise química dos teores dos principais óxidos componentes da amostra de PB foi realizada por espectrometria de FRX, no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), localizado no IG-UFGA. Foi utilizado um espectrômetro de dispersão por comprimento de onda, modelo Axios Minerals da PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A amostra foi analisada na forma de pastilha prensada preparada com 1 g de amostra e 0,3 g de aglomerante (cera de parafina) sobre substrato de ácido bórico (H_2BO_3). A mistura foi prensada com uma carga de 25 toneladas e a pastilha obtida apresentou o diâmetro de 33 mm e espessura de 3 mm.

As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do *software SuperQ Manager* da PANalytical. Os teores dos elementos são apresentados em % em peso de óxidos, incluindo o K_2O .

3.5 ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

Para avaliar a reatividade do PB e as alterações na sua mineralogia após a calcinação, foram realizados testes com a amostra *in natura* e com a adição de um agente de fusão (AF), o cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este reagente foi escolhido devido ao seu conhecido desempenho em solubilizar silicatos de potássio (Manzumder *et al.* 1993, Peng *et al.* 2003, Yuan *et al.* 2015, Santos *et al.* 2017, Haseli *et al.* 2019).

O procedimento foi feito no Laboratório de Química do IG-UFGA. Foram definidas quatro condições de misturas baseadas nas razões de AF/PB para o processo de calcinação (Tabela 3). Em triplicatas, as amostras ($> 0,125$ e $< 0,250$ mm) de PB foram misturadas com as respectivas quantidades de AF. Essas misturas (25 g) foram colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas ao aquecimento a 800°C em forno tipo mufla por 60 minutos. Após a calcinação, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente.

Tabela 3 - Misturas utilizadas para os ensaios de calcinação a 800°C durante 60 minutos.

| Condições | Descrição |
|-----------|--------------------------------|
| T0 | PB <i>in natura</i> (controle) |
| T1 | AF/PB = 0/1 |
| T2-1 | AF/PB = 0,1/1 |
| T2-2 | AF/PB = 0,2/1 |
| T2-3 | AF/PB = 0,3/1 |

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises da composição mineralógica das amostras de PB *in natura* e após os ensaios de calcinação foram realizadas por espectrometria de DRX. O procedimento também foi realizado no LCM, utilizando o método analítico do pó em rocha total. As análises por DRX foram realizadas no Difratorômetro de Raios-X modelo Empyrean da PANalytical, com tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro K_{β} de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo *scanning*, com a voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA, tamanho do passo $0,0263^\circ$ em 2θ , varredura de $3,0072^\circ$ a $94,9979^\circ$ em 2θ , tempo/passos de 30,6s, fendas divergente $1/4^\circ$ e anti-espalhamento $1/2^\circ$, máscara de 10 mm.

A aquisição de dados foi feita com o *software X'Pert Data Collector* versão 5.1, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore Plus* versão 3.0, ambos da PANalytical.

A identificação dos minerais foi feita pela comparação do difratograma obtido com os padrões (fichas) do banco de dados do ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*).

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para uma análise mais detalhada das transformações ocorridas após os ensaios de calcinação, as amostras de PB foram imageadas e analisadas quimicamente no microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo LS-15 da Zeiss, no LAMIN-BE da CPRM. Foram obtidas imagens por elétron retro-espalhado (BSE). A composição química dos minerais foi determinada por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) e, a partir dos teores em % dos elementos obtidos nas análises pontuais, foram identificadas as fases minerais.

3.8 ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DO POTÁSSIO

Após a realização dos ensaios de calcinação com o PB, os produtos foram analisados quanto ao teor de potássio solúvel. Foram realizadas extrações do potássio em meio aquoso e também em meio de ácido cítrico a 2% para a quantificação por Fotometria de Chama, de acordo com a metodologia oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2014). Todas as análises foram realizadas em triplicatas. Os procedimentos de extração foram realizados no Laboratório de Química do IG-UFGA e as análises fotométricas do potássio solúvel foram feitas no Laboratório de Análises Químicas de Solo da Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), utilizando um fotômetro de chamas Homis, modelo 400-A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA

De acordo com os resultados da análise granulométrica do PB (Tabela 4), o material é constituído predominantemente por partículas que variam entre as frações areia fina e areia grossa, com a ocorrência de partículas mais finas em menor expressão.

Tabela 4 - Resultados da análise granulométrica das amostras do pó de brita (PB).

| Peneira (MESH) | Abertura (mm) | Massa retida (g) | % Retida |
|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|
| 32 | 0,500 | 233,76 | 23,30 |
| 60 | 0,250 | 309,16 | 31,00 |
| 115 | 0,125 | 279,75 | 28,00 |
| 250 | 0,063 | 160,78 | 16,00 |
| Fundo | < 0,063 | 16,55 | 1,700 |
| Total | | 1000 | 100,0 |

Para a continuidade das demais etapas deste estudo foram selecionadas apenas alíquotas da fração areia fina ($> 0,125$ e $< 0,250$ mm), por se tratar de uma das frações mais abundantes no material com a superfície de contato mais reativa.

4.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

4.2.1 Análise Petrográfica

Com base no estudo petrográfico de duas lâminas delgadas de amostras coletadas na cava da pedreira Santa Monica (amostras SM-1 e SM-2), o PB é gerado a partir da britagem de rochas isotrópicas, com granulação média a grossa, textura granular hipidiomórfica e inequigranular (Figura 5). De acordo com a análise modal (Tabela 5) sua mineralogia é constituída por quartzo (28-25%), microclínio (39-31%), albita (27-20%), muscovita (12-9%) e biotita (5-2%). Como minerais acessórios ocorrem apatita, zircão e opacos. As fases secundárias são a clorita, a sericita e os argilominerais.

O quartzo (Figura 5) ocorre em geral como cristais anédricos, com as dimensões variando entre 0,1 e 2 mm e hábito granular. Apresenta extinção ondulante moderada e contatos retos, suturados e localmente interlobados com o microclínio, albita, muscovita e biotita.

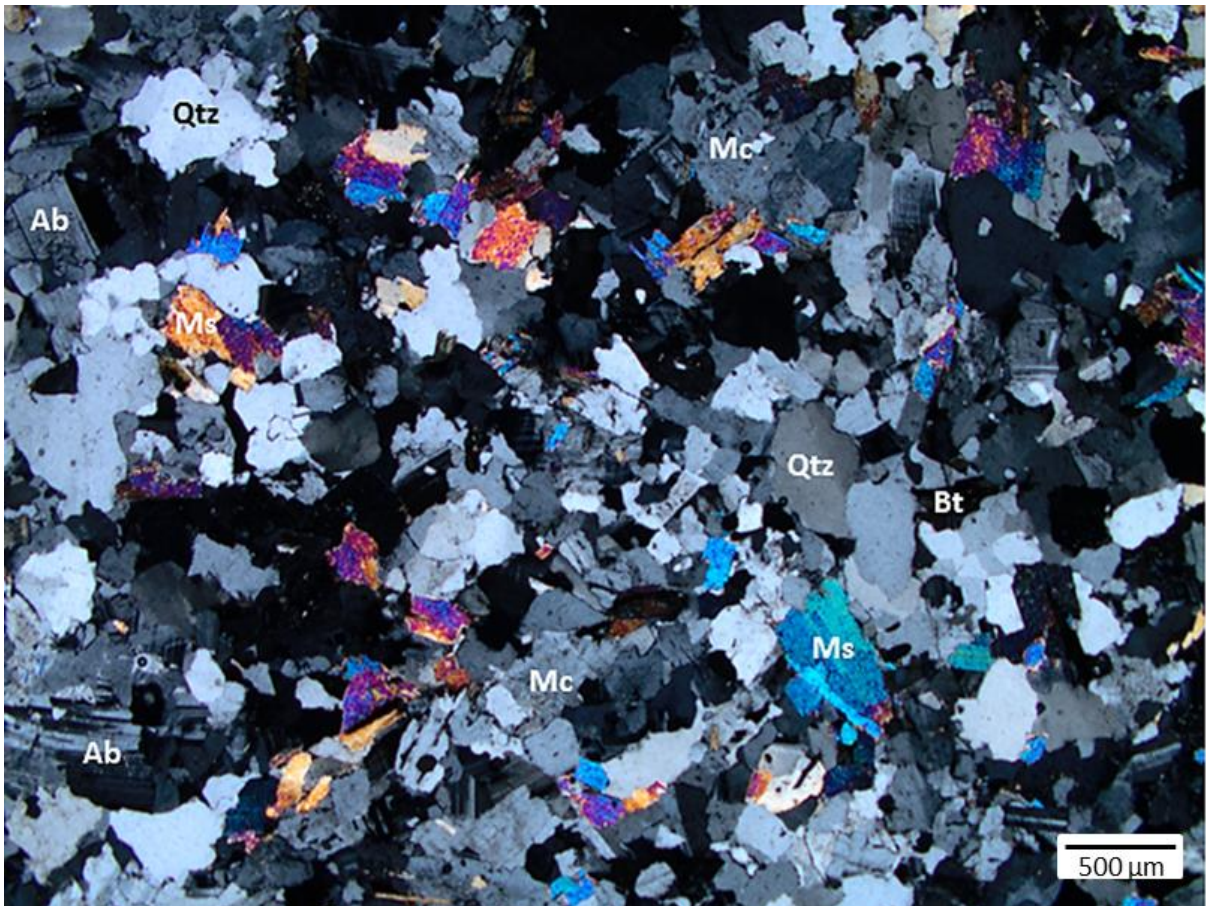


Figura 5 - Fotomicrografia da mineralogia e dos aspectos texturais da amostra SM1 coletada na cava da pedra Santa Monica. Imagem obtida por luz polarizada. Ab = albita, Bt = biotita, Mc = microclínio, Ms = Muscovita e Qtz = quartzo.

Tabela 5 - Composição modal das amostras coletadas na cava da pedra Santa Monica. Valores de QAP recalculados considerando sua somatória como 100%. Q = quartzo, A = Feldspato alcalino, P = Plagioclásio.

| Mineral | SM1 | SM2 |
|-----------------|-------|------|
| Quartzo | 28% | 25% |
| Microclínio | 31% | 39% |
| Albita | 27% | 20% |
| Muscovita | 12% | 9% |
| Biotita | 2% | 5% |
| Apatita | < 1% | < 1% |
| Zircão | < 1% | < 1% |
| Minerais opacos | < 1% | < 1% |
| Q | 32,5% | 30% |
| A | 36% | 46% |
| P | 31,5% | 24% |

O microclínio (Figura 5) exibe cristais tanto anédricos quanto subédricos de hábito prismático, com tamanhos entre 0,2 e 1,5 mm. Apresenta maclamento xadrez e localmente mostra-se com extinção ondulante. Possui contato reto e subordinadamente suturado a interlobado com o quartzo, albita, muscovita e biotita. Os cristais estão de moderado a fortemente alterados para argilominerais.

A albita (Figura 5) ocorre como cristais subédricos de hábito prismático, com dimensões que variam entre 0,1 e 1,5 mm. Apresenta, geralmente, os maclamentos albita e albita-carlsbard. Possui contato reto e subordinadamente suturado a interlobado com o quartzo, microclínio, muscovita e biotita. Os cristais estão de fraco a moderadamente alterados para sericita e argilominerais.

A muscovita (Figura 5) exibe cristais anédricos e subédricos de hábito lamelar, com tamanhos variando entre 0,05 e 0,8 mm. Ocorrem como cristais incolores e verdes, levemente pleocróicos. Possui contato reto e subordinadamente suturado a interlobado com o quartzo, microclínio, albita e biotita.

A biotita (Figura 5) apresenta-se como cristais anédricos e subédricos de hábito lamelar, com dimensões variando entre 0,08 e 1 mm. Possui contato reto e subordinadamente suturado a interlobado com o quartzo, microclínio, albita e muscovita, além de ocorrerem como inclusões na albita. Os cristais encontram-se fortemente alterados para clorita.

Entre os minerais acessórios (< 1%), o zircão ocorre como cristais subédricos geralmente inclusos na biotita. A apatita ocorre como cristais de hábito prismático e os opacos ocorrem como cristais subédricos a anédricos.

Conforme a análise petrográfica e a proposta recomendada pela IUGS (Streckeisen 1976, Le Maitre 2002), o PB é gerado a partir de rochas classificadas como muscovita-biotita monzogranito a sienogranito (Figura 6). Esta classificação também está de acordo com os estudos realizados por Palheta *et al.* (2009) para as rochas da SIT.

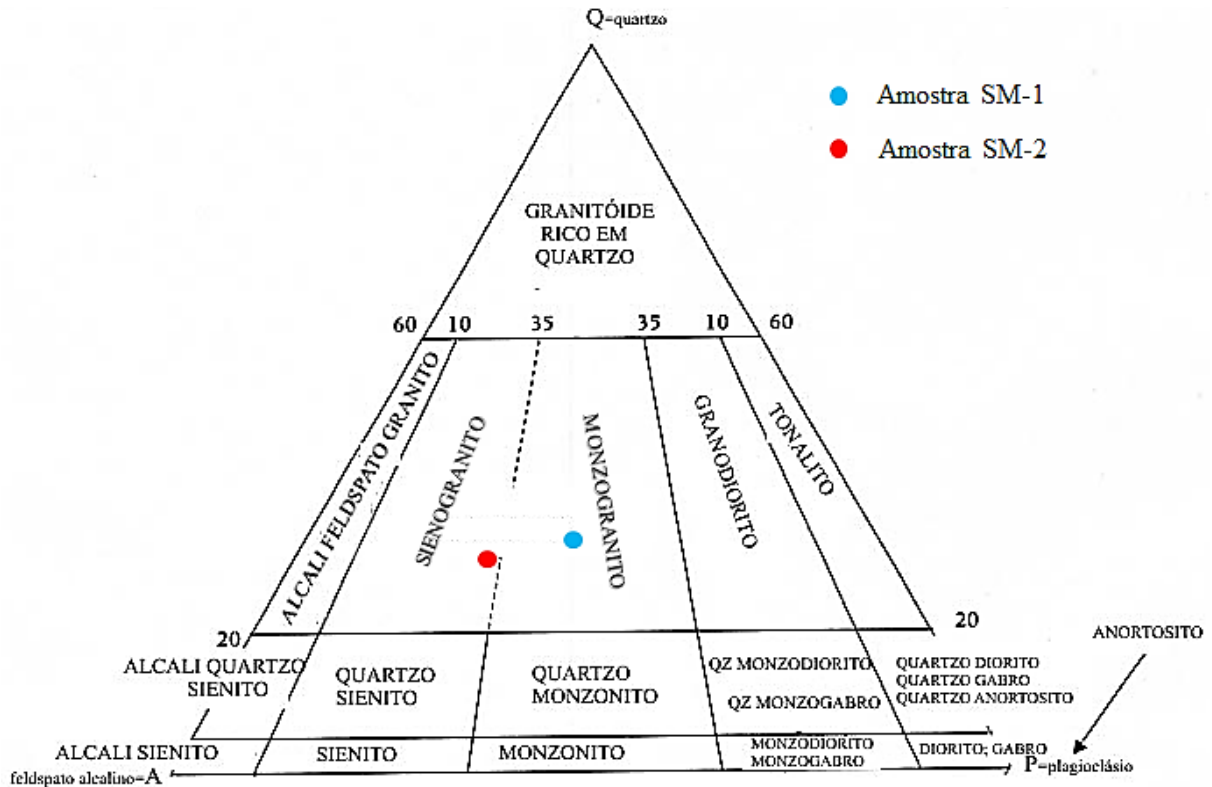


Figura 6 - Diagrama modal QAP (Streckeisen 1976) com a classificação das amostras coletadas na cava da pedreira Santa Monica. Q = quartzo, A = feldspato alcalino, P = plagioclásio.

4.2.2 Difração de Raios-X

O resultado da análise do PB *in natura* por DRX confirmou a ocorrência dos minerais descritos no estudo petrográfico (Figura 7). Além disso, foi identificado um pico correspondente ao mineral anatásio (0,352 nm), que o indica como o principal mineral opaco presente no PB.

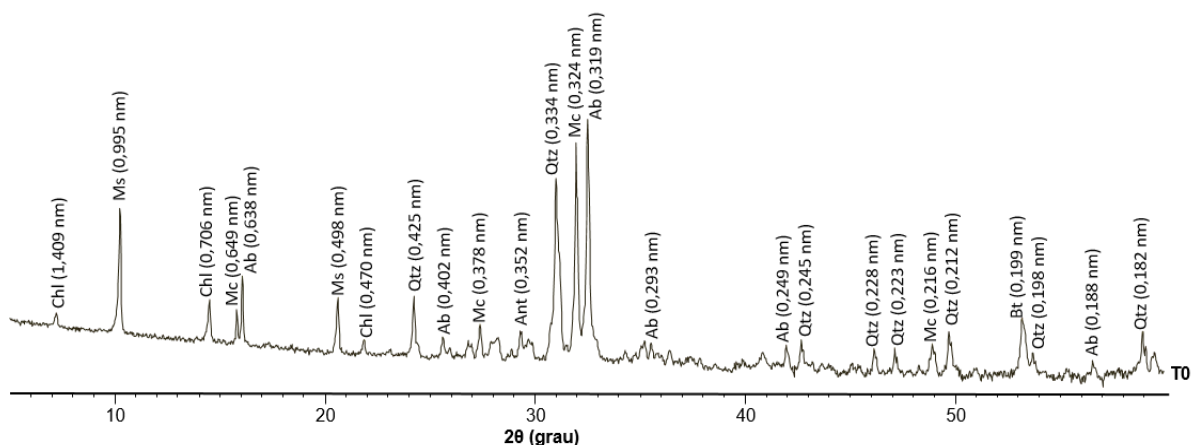


Figura 7 - Difratograma de Raios-X do PB *in natura*. Ab = albita, Ant = anatásio, Bt = biotita, Chl = clorita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Qtz = quartzo.

4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados da análise química do PB por FRX são apresentados na Tabela 6. O teor total de K_2O foi estimado em 6,04%, sendo o terceiro componente mais abundante na constituição do material analisado. De acordo com os resultados da caracterização mineralógica, o potássio presente no PB é proveniente dos minerais microclínio - $KAlSi_3O_8$, muscovita - $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ e biotita - $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$.

Tabela 6 - Resultados da análise química da amostra de PB por Fluorescência de Raios-X.

| COMPONENTE | % m/m |
|--------------------------|--------------|
| SiO_2 | 67,83 |
| Al_2O_3 | 17,29 |
| K_2O | 6,040 |
| Na_2O | 3,150 |
| Fe_2O_3 | 1,920 |
| CaO | 0,880 |
| P_2O_5 | 0,700 |
| MgO | 0,630 |
| TiO_2 | 0,230 |
| PF* | 1,33 |

* PF = Perda ao fogo determinada com a queima de 1g de amostra seca a 1000 °C por 1 h.

Os elevados teores de SiO_2 quantificados na amostra refletem a composição silicática de toda sua mineralogia essencial, enquanto que os altos teores de Al_2O_3 correspondem às quantidades consideráveis de Al presentes na composição do microclínio, albita, muscovita e biotita.

Além da presença do potássio, ocorrem outros elementos essenciais às plantas como o cálcio, magnésio, fósforo, ferro, e também alguns elementos que podem ser benéficos como o sódio e silício (Malavolta 1980), principalmente este último que pode ser avaliado em outros trabalhos, quanto à disponibilidade e efeitos em plantios na região.

4.4 ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

4.4.1 Alterações morfológicas

Após a realização dos ensaios de calcinação com o PB, foi possível observar alterações morfológicas na cor, brilho e higroscopia dos produtos conforme ilustrado na Figura 8.

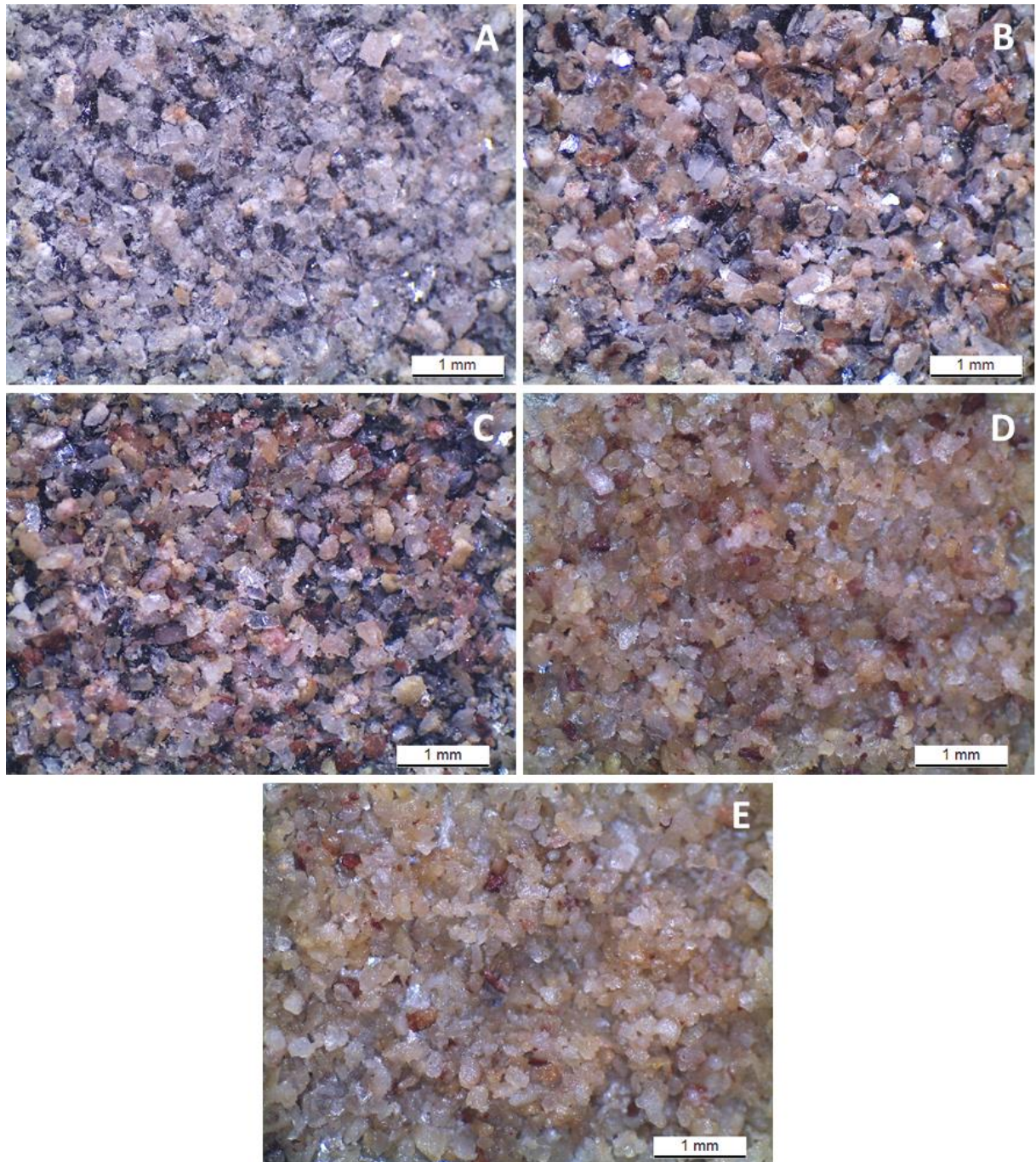


Figura 8 - Aspectos morfológicos do PB *in natura* e após os ensaios de calcinação. Imagens de luz refletida obtidas com ampliação de 20x por estereomicroscópio. A) T0, B) T1, C) T2-1, D) T2-2, E) T2-3.

O PB *in natura* (T0) apresentou-se com uma coloração original acinzentada, brilho fosco e uma baixa capacidade higroscópica. As alterações mais expressivas foram observadas nos tratamentos T2-2 e T2-3, que apresentaram um padrão de cor branco amarelado, brilho translúcido a untuoso e uma alta capacidade higroscópica. Por outro lado, os tratamentos T1 e T2-1 apresentaram alterações pouco expressivas com relação a T0, apresentando apenas uma transformação na cor para um padrão mais avermelhado.

4.4.2 Alterações mineralógicas

As análises dos produtos de calcinação do PB por DRX revelaram importantes alterações mineralógicas no material conforme pode ser observado nos difratogramas apresentados na Figura 9.

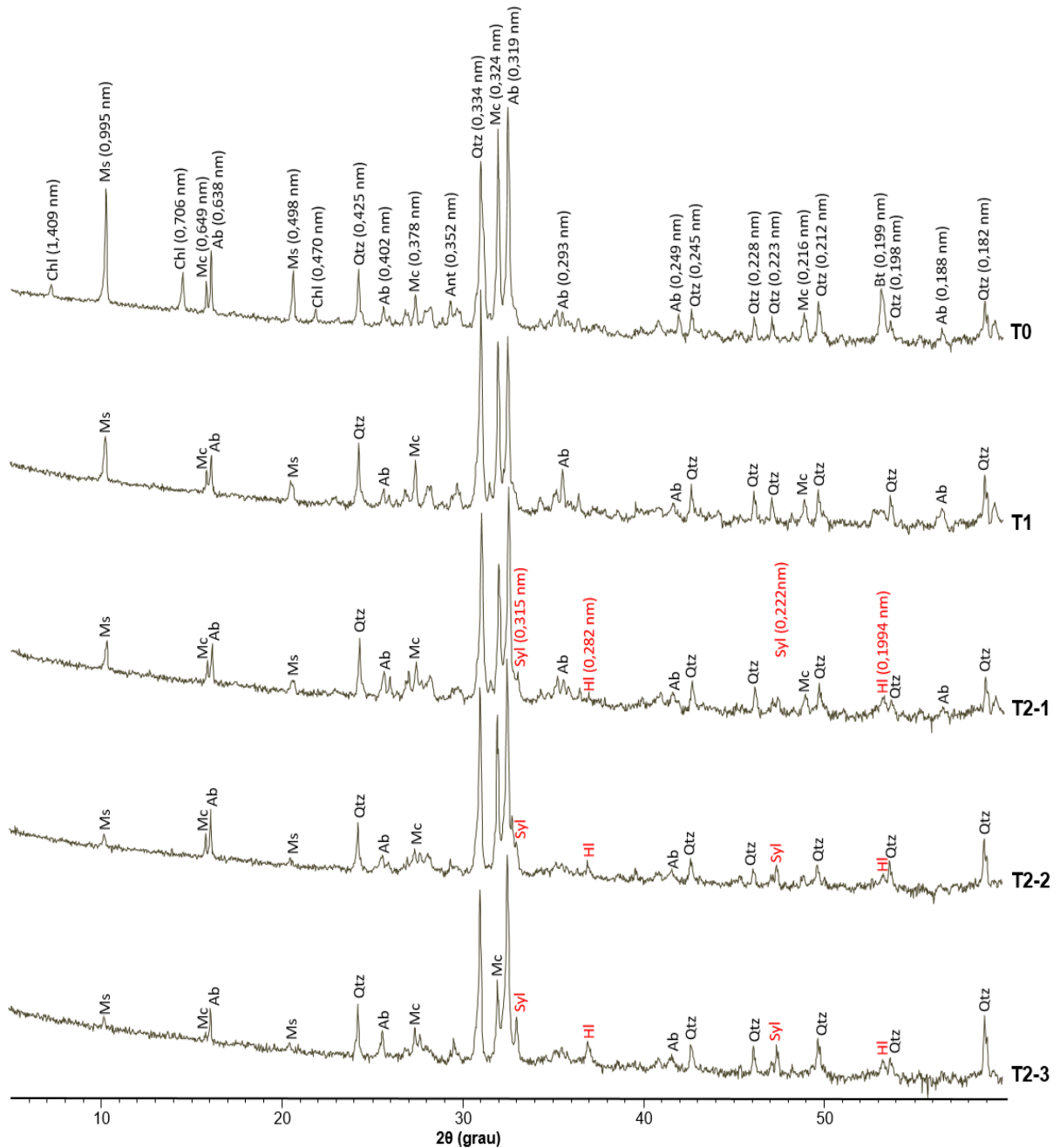


Figura 9 - Difratogramas de Raios-X do PB *in natura* e após os ensaios de calcinação. Ab = albita, Ant = anatásio, Bt = biotita, HI = halita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Qtz = quartzo, Syl = silvita.

A calcinação na ausência de AF (T1) ocasionou apenas o desaparecimento dos picos da clorita (1,409, 0,706 e 0,470 nm) e uma leve a moderada redução nos picos da muscovita

(0,995 e 0,498 nm) e biotita (0,1994 nm). Nos tratamentos de calcinação do PB na presença de AF (T2-1, T2-2 e T2-3) ocorreram uma forte redução dos picos de intensidade da muscovita (0,995 e 0,498 nm), biotita (0,1994 nm), microclínio (0,649, 0,378, 0,324 e 0,216 nm) e albita (0,293 nm, 0,249 nm e 0,188 nm), proporcionalmente ao aumento da razão de massa AF/PB.

Outra alteração mineralógica observada na análise dos difratogramas (Figura 9) foi o surgimento de picos de intensidade relativos a duas novas fases minerais nos tratamentos T2-1, T2-2 e T2-3. Ocorreu a formação da silvita (KCl), identificada nos picos de intensidade nos comprimentos de onda 0,315 nm e 0,222 nm, e a formação da halita (NaCl), identificada nos picos 0,282 nm e 0,1994 nm. Observa-se que ocorreu um incremento na intensidade dos picos da silvita em função do aumento da razão de massa AF/PB.

A silvita, fase mineral de interesse neste trabalho, é um halogeneto facilmente solúvel em água, de hábito cúbico e octaédrico, geralmente incolor a branca e também com tons de amarelo devido às impurezas. Apresenta brilho translúcido a untuoso, possui alta capacidade higroscópica e é composta em média por 52,4% de K e 47,6% de Cl (Klein & Dutrow 2012).

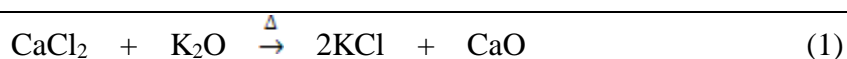
Os resultados mostraram a eficácia do cloreto de cálcio como agente de fusão, atuando na alteração da estrutura cristalina dos silicatos potássicos e promovendo a saída do K para a formação da silvita sob a influência da temperatura e tempo de calcinação. Além disso, a redução de alguns picos de intensidade da albita simultaneamente com o surgimento dos picos da halita na presença do cloreto de cálcio, indica que este reagente também foi capaz de atuar na saída do sódio da estrutura da albita para a formação da halita.

A formação da silvita a partir da calcinação de silicatos potássicos na presença de cloreto de cálcio também foi observada em outros trabalhos reportados na literatura. Santos *et al.* (2017) avaliaram a extração de potássio via calcinação de uma rocha rica em glauconita e microclínio com a adição de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na proporção de 1:1 em quatro temperaturas: 500, 700, 900 e 1100 °C. Os resultados das análises de DRX evidenciaram a redução dos picos de intensidade da glauconita e microclínio com a formação dos picos da silvita quando calcinados na faixa de temperatura entre 700 e 900 °C.

Yang *et al.* (2015) analisaram a extração de potássio do microclínio por processo de calcinação a 900 °C durante 40 minutos, na presença de CaCl_2 . Os dados das análises de DRX mostraram a redução dos picos de intensidade do microclínio concomitantemente com o surgimento dos picos da silvita.

Conforme os estudos de Peng *et al.* (2003), o processo de extração de K a partir de um silicato potássico na presença de cloreto de cálcio é considerado uma reação sólido-líquida.

Todo o processo é controlado pela difusão de Ca^{2+} no interior do mineral (difusão interna), sob a influência de condições favoráveis (temperatura e tempo de reação, proporção de cloreto de cálcio e tamanho de partícula mineral), capaz de superar a barreira (ligação química) gerada por íons negativos adjacentes e remobilizar o K^+ que será atraído pelo Cl^- devido a sua grande afinidade eletrônica. A equação química que descreve a reação de calcinação de um silicato de potássio com o cloreto de cálcio para formar a silvita e o óxido de cálcio pode ser expressa da seguinte forma:



As imagens BSE e as análises EDS no MEV confirmam a formação da silvita nos tratamentos T2-1, T2-2 e T2-3 (Figuras 10, 11 e 12). Os cristais apresentaram, geralmente, formas cúbicas e octaédricas, frequentemente em combinação, e foram localizados na superfície dos minerais e descontinuidades das lamelas das micas. Os teores de K (51-54%) e Cl (46-48%) determinados por EDS são semelhantes aos teores informados para silvita na literatura (Klein & Dutrow 2012).

No tratamento T2-1, os cristais de silvita ocorreram individualizados com uma baixa concentração e apresentaram-se pouco desenvolvidos em relação aos cristais dos demais tratamentos (Figura 10). Nos ensaios T2-2 e T2-3 os cristais ocorreram frequentemente aglomerados em uma maior quantidade e geralmente foram estruturalmente bem desenvolvidos (Figura 11 e 12).

Outro aspecto importante observado nas amostras oriundas dos tratamentos T2-2 e T2-3 foi a ocorrência de agente de fusão residual (AFR). Esse resíduo ocorreu como uma espécie de “crosta” amorfa na superfície dos grãos do PB e era composto essencialmente por Ca e Cl enriquecido por outros elementos como O, Al, Si, K e Fe (Figura 13). No ensaio T2-2 o AFR ocorreu ocupando parcialmente a superfície de alguns grãos conforme ilustrado na Figura 11B. Já no tratamento T2-3 o AFR ocorreu em maior proporção, chegando a envolver totalmente a superfície de alguns grãos como no exemplo da Figura 12B. Com base nessas observações, foi possível definir que o aumento da concentração de AFR foi proporcional ao aumento da razão AF/PB.

A formação de altas concentrações de cristais de silvita e AFR sobre a superfície dos grãos de PB explica as alterações morfológicas dos tratamentos T2-2 e T2-3 observadas nas Figuras 8D e 8E, respectivamente.

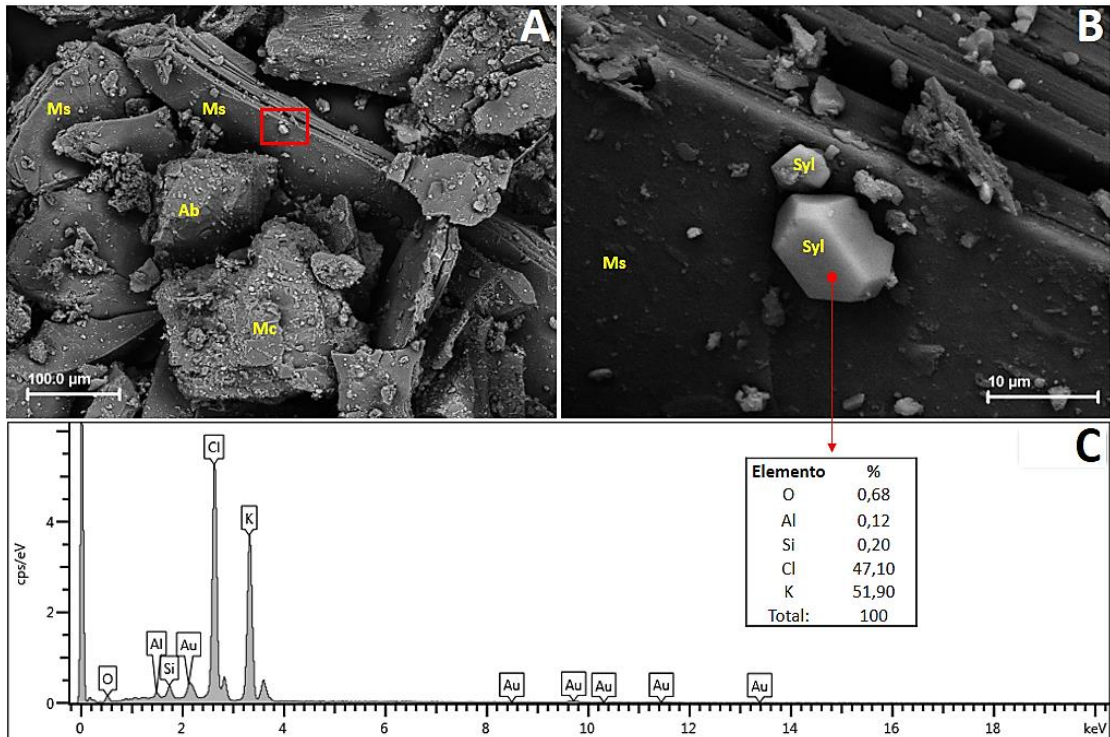


Figura 10 - Imagens BSE e análise EDS do tratamento T2-1. A) Imagem BSE da formação de cristais de silvita sobre os grãos do PB, ampliada 500x; B) Imagem BSE da área em destaque na figura A, ilustrando a formação de cristais de silvita sobre a lamela de um grão de muscovita, ampliada 6000x. C) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de silvita indicado na figura B. Ab = albita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Syl = silvita.

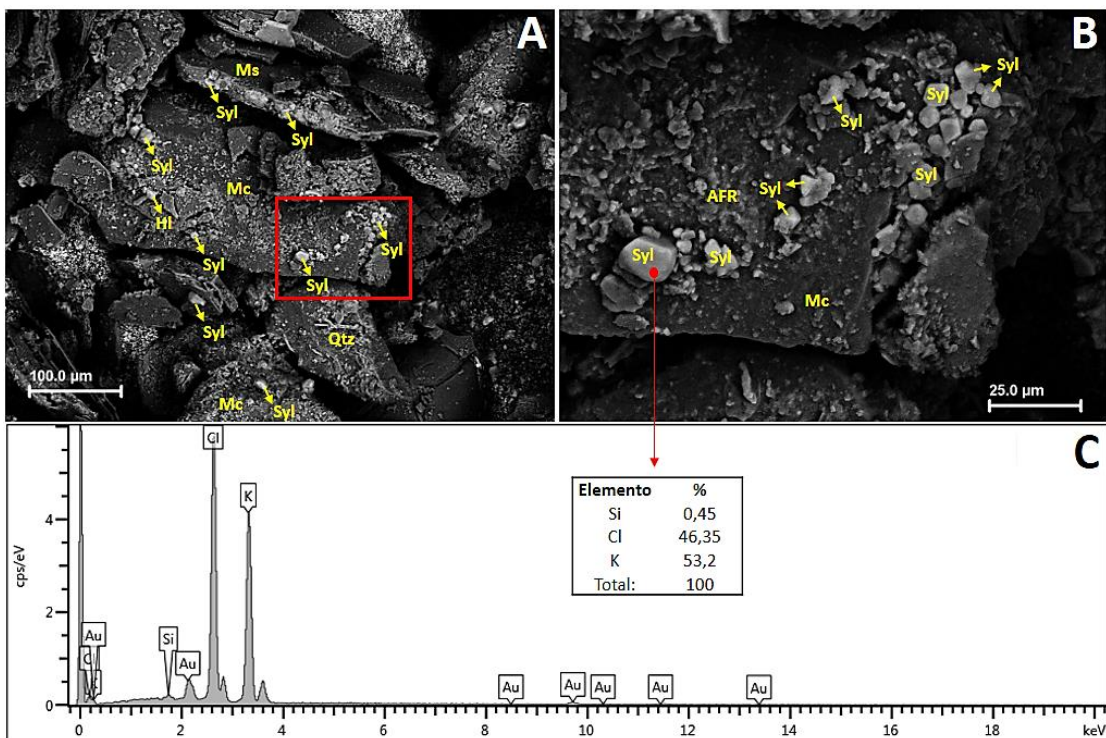


Figura 11 - Imagens BSE e análise EDS do tratamento T2-2. A) Imagem BSE da formação de cristais de silvita e halita sobre os grãos do PB, ampliada 500x; B) Imagem BSE da área em destaque na figura A, ilustrando a formação de cristais de silvita e AFR sobre um grão de microclínio, ampliada 2000x. C) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de silvita indicado na figura B. Ab = albita, AFR = agente de fusão residual, Hl = halita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Syl = silvita, Qtz = quartzo.

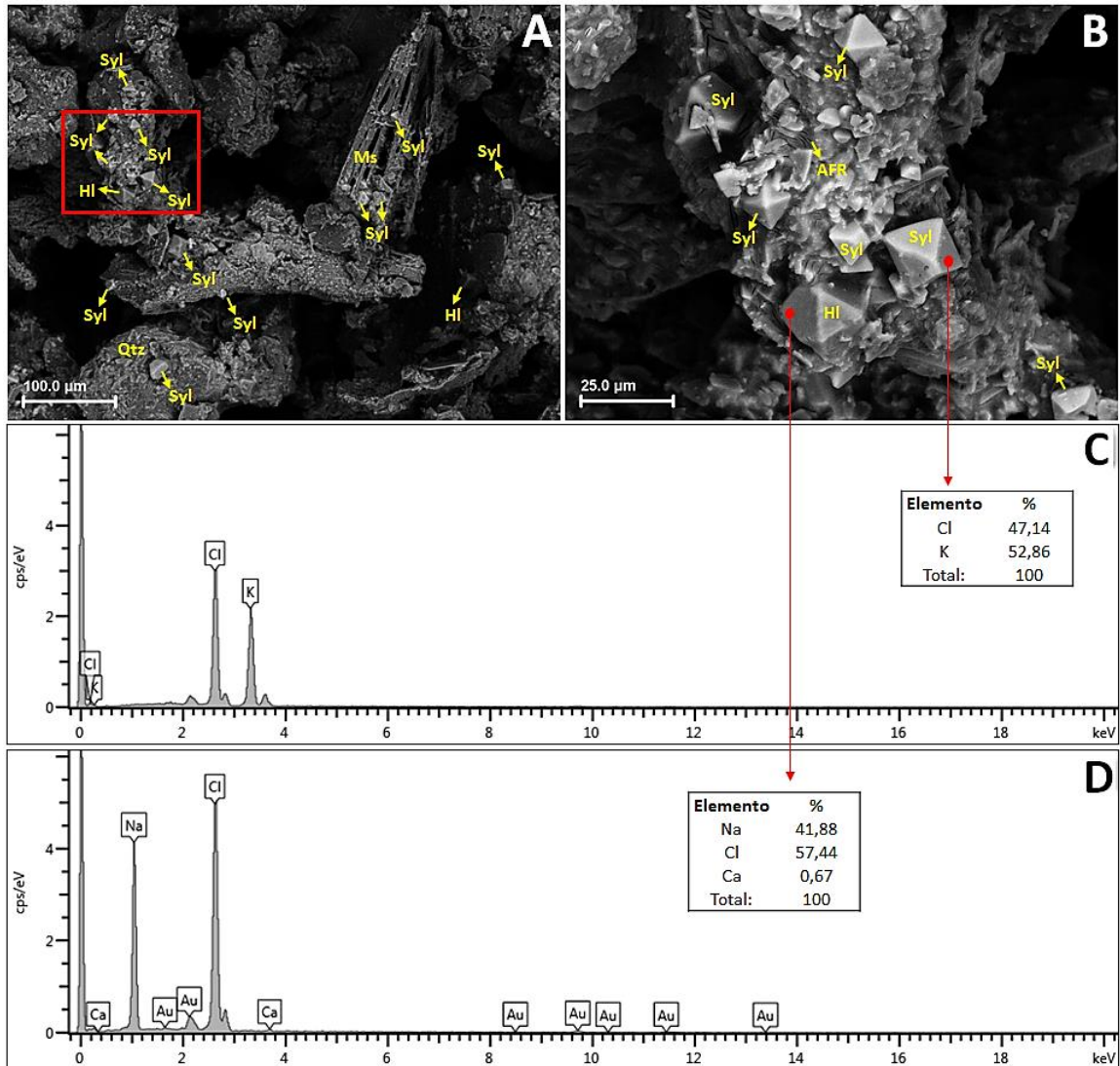


Figura 12 - Imagens BSE e análises EDS do tratamento T2-3. A) Imagem BSE da formação de cristais de silvita e halita sobre os grãos do PB, ampliada 500x; B) Imagem BSE da área em destaque na figura A, ilustrando a formação de cristais de silvita, halita e AFR sobre um grão do PB, ampliada 2000x. C) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de silvita indicado na figura B. D) Espectrograma e % elementar de uma análise pontual de EDS em um cristal de halita indicado na figura B. Ab = albíta, AFR = agente de fusão residual, HI = halita, Mc = microclínio, Ms = muscovita, Syl = silvita, Qtz = quartzo.

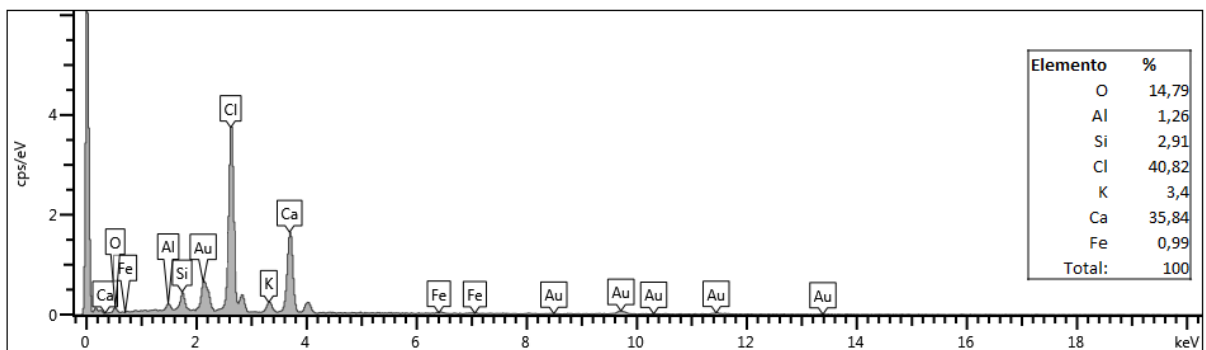


Figura 13 - Espectrograma e % elementar de uma análise de EDS representativa da composição do agente de fusão residual (AFR).

4.5 EXTRAÇÕES DE POTÁSSIO

Os resultados da solubilidade e da porcentagem de extração do K_2O a partir do PB *in natura* e após os ensaios de calcinação encontram-se na Tabela 7 e na Figura 14, respectivamente.

Tabela 7 - Teores de K_2O solúveis em amostras de PB *in natura* e após os ensaios de calcinação em função de diferentes métodos de extração.

| Condições | Solubilidade em água | Solubilidade em ácido cítrico a 2% |
|-----------|----------------------|------------------------------------|
| | % K_2O (m/m) | |
| T0 | 0,008% ± 0,002 | 0,03% ± 0,0005 |
| T1 | 0,003% ± 0 | 0,03% ± 0,0009 |
| T2-1 | 0,90% ± 0,05 | 0,98% ± 0,04 |
| T2-2 | 2,15% ± 0,88 | 4,23% ± 0,47 |
| T2-3 | 2,73% ± 0,10 | 4,07% ± 0,93 |

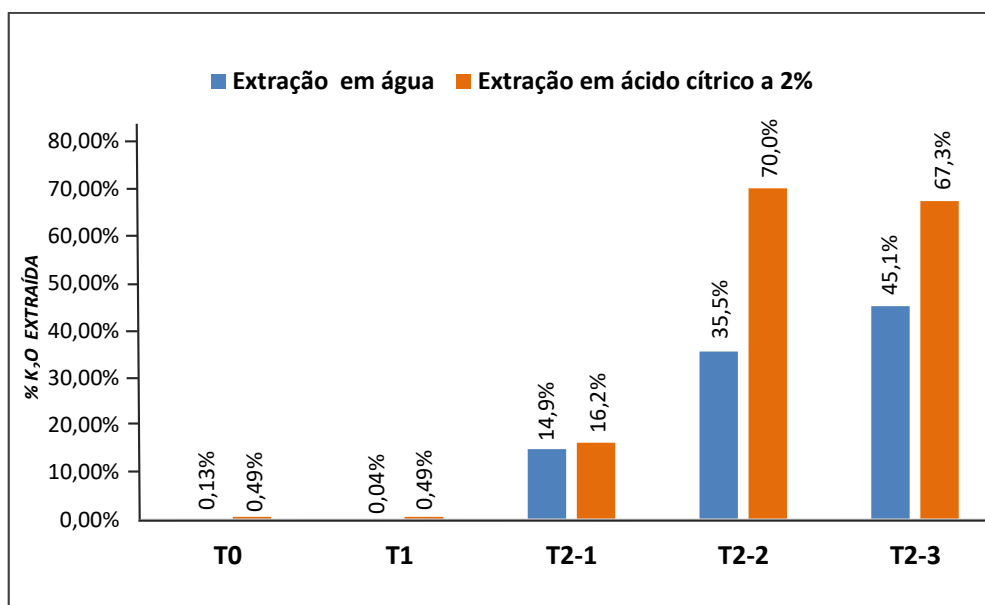


Figura 14 - Porcentagens de K_2O extraídas das amostras de PB *in natura* e após os ensaios de calcinação em função de diferentes métodos de extração.

O PB *in natura* apresentou baixíssimos teores de K_2O solúveis em água e em ácido cítrico a 2% devido sua composição essencialmente silicática. Somente 0,13% da quantidade total de K_2O contida no PB ficou disponível após a extração em água e 0,49% após a extração em ácido cítrico a 2%.

O tratamento T1 também apresentou baixos teores de K_2O disponíveis em água e em ácido cítrico a 2%, próximos aos valores encontrados para T0. Apesar da análise de DRX

indicar a ocorrência de alterações na estrutura cristalina da muscovita e biotita após a aplicação apenas do tratamento térmico, os resultados da disponibilidade de potássio evidenciaram que somente a calcinação do PB sem a adição de um agente de fusão não é uma técnica eficaz para a extração desse elemento nas condições analisadas. A ineficácia da calcinação de silicatos para a extração de potássio na ausência de um agente de fusão também foi verificada em outros estudos como de Silva *et al.* (2012), Martins *et al.* (2015) e Santos *et al.* (2017).

Para os tratamentos com calcinação do PB na presença de AF houve aumentos consideráveis dos teores de K_2O disponíveis. O tratamento T2-1 proporcionou a disponibilidade de 14,9% da quantidade total de K_2O contida no PB após a extração em água e de 16,2% após a extração em ácido cítrico a 2%, que equivale a um aumento de 114 vezes da taxa de extração em água e 33 vezes da taxa de extração em ácido cítrico a 2% quando comparados à extração do PB *in natura*.

A mistura correspondente ao tratamento T2-2 promoveu as disponibilidades de 35,5% e 70,0% da totalidade de K_2O presente no PB após a extração em água e em ácido cítrico a 2%, respectivamente. Esses dados equivalem a um aumento de 273 vezes da taxa de extração em água e 142 vezes da taxa de extração em ácido cítrico a 2% quando comparados aos valores da extração do PB *in natura*.

Já o tratamento T2-3 proporcionou a disponibilidade de 45,1% da quantidade total de K_2O existente no PB após a extração em água e 67,3% após a extração em ácido cítrico a 2%. Esses resultados equivalem a um aumento de 347 vezes da taxa de extração em água e 137 vezes da taxa de extração em ácido cítrico a 2% quando comparados à extração do PB *in natura*.

Com base nesses resultados, a máxima proporção de AF/PB (0,3/1) estudada para o processo de calcinação promoveu a maior taxa de disponibilidade de potássio após a extração em água. Entranto, para a extração em ácido cítrico a 2%, a maior taxa de disponibilidade de potássio foi alcançada utilizando a razão intermediária de AF/PB (0,2/1), ocorrendo um pequeno decréscimo (2,7%) quando o PB foi calcinado nas condições máximas de proporção.

Extratores ácidos podem ser mais indicados para quantificar a taxa de liberação de potássio nos minerais. O ácido cítrico é um dos principais ácidos orgânicos exsudados pela rizosfera das plantas e atua no intemperismo químico dos minerais para a solubilização de nutrientes (Pires *et al.* 2007, Silva *et al.* 2001). Nesse contexto, a utilização dessas mesmas substâncias como extratores para determinar o teor disponível de um determinado elemento pode ser mais adequada.

5 CONCLUSÕES

O processo de calcinação na presença de cloreto de cálcio empregado em pó de brita derivado de rochas graníticas ricas em silicatos potássicos foi eficiente no aumento da disponibilidade de potássio a partir de uma matéria-prima originalmente de baixa solubilidade. Diante disso, os produtos finais do tratamento termoquímico podem representar uma fonte alternativa para a produção de potássio.

A calcinação do PB na ausência de AF não foi eficaz no aumento da disponibilidade de potássio, independentemente do método de extração utilizado. Por outro lado, a calcinação do PB com a adição de AF nas proporções (AF/PB) 0,1/1, 0,2/1 e 0,3/1 promoveu, respectivamente, a extração de 14,9%, 35,5% e 45,1% da quantidade total de K_2O presente no PB após a extração em água e 16,2%, 70,0% e 67,3% após a extração em ácido cítrico.

O extrator ácido cítrico a 2% apresentou maior capacidade de solubilização de potássio do que a água.

As análises por DRX e MEV-EDS dos produtos do processo de calcinação indicaram que o aumento da disponibilidade de potássio está diretamente relacionado com a formação de silvita a partir da remobilização de K da estrutura do microclínio, muscovita e biotita.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É recomendada a avaliação do PB sob a influência de outros fatores como variações do tempo e temperatura de calcinação, outras proporções de AF/PB bem como testes com outros agentes de fusão e variações do tamanho da partícula de PB. Além disso, estudos adicionais sobre a viabilidade econômica, separação e concentração de potássio devem ser explorados para fornecer uma melhor avaliação dos produtos finais. Também são necessários testes agronômicos para avaliar a absorção de K proveniente destes materiais tratados pelas plantas, comparando com as fontes tradicionais de fertilizantes fornecedores desse nutriente.

REFERÊNCIAS

- Barbosa L.O. 2011. *Avaliação da biossolubilização de potássio a partir de agrominerais empregando fungos filamentosos*. MS Dissertation, Escola de Química, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 60 p. Disponível em: <http://186.202.79.107/download/biossolubilizacao-de-potassio-a-partir-de-agrominerais.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2019.
- Brasil. Lei n. 12.890, de 10 de dezembro de 2013. 2013. Altera a Lei nº 6.894/1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 11 set. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/CCIVIL_03/_Ato2011-2014/2013/Lei/L12890.htm. Acesso em: 10 set. 2019.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2014. *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*. Brasília, DF, 220 p. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual_in-5_analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf. Acesso em: 14 jun. 2019.
- Brasil. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 2018. *Anuário estatístico: Setor de transformação de não metálicos*. Brasília, DF, 85 p.
- Costa M.M.D., Medeiros K.A., Lima T.M. (eds.). 2019. *Sumário mineral*. Brasília, DF, Agência Nacional de Mineração, v. 37, 201 p.
- Duarte W.M. 2010. *Potencial das rochas flogopitito, granito e sienito na disponibilização de potássio em solos*. MS Dissertation, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC. 43p. Disponível em: https://www.udesc.br/arquivos/cav/id_cpmenu/1461/dissertacao_william_marques_duarte_15688940855722_1461.pdf. Acesso em: 14 ago. 2019
- Dutra L.G. 1980. *Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (Zeamays L.) em casa de vegetação*. PhD Thesis, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 83p.
- Ehrlich H.L. 1996. How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chemical Geology*, **132**: 5-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009254196000356>. Acesso em: 03 ago. 2019
- Eichler V. & Lopes A.S. 1983. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (Zeamays L.), em solo de textura argilosa. *Ciência e Prática*, **7**:136-146.
- Faquin V. 1982. *Efeito do tratamento térmico do sienitonefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (Zeamays L.), em casa de vegetação*. MS Dissertation, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo,

Piracicaba, SP. 115p. Disponível em: <http://bdpi.usp.br/item/000712036>. Acesso em 17 ago. 2019.

Harley A.D. & Gilkes R.J. 2000. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. **56**: 11-36. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/227101054_Factors_influencing_the_release_of_plant_nutrient_elements_from_silicate_rock_powders_A_geochemical_overview. Acesso em: 10 jun. 2019.

Haseli P., Majewski P., Christo F., Hammond B., Bruno F. 2019. Thermochemical and experimental kinetic analysis of potassium extraction from ultrapotassic syenite using molten chloride salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **58**(17): 7397-7407. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b06328>. Acesso em: 21 set. 2019.

Klein C. & Dutrow B. 2012. *Manual de ciência dos minerais*. Porto Alegre, RS, Bookman, 716 p.

Le Maitre R.W. 2002. *A classification of igneous rocks and glossary of terms*. 2nd Edition, London, 193 p.

Leite P.C. 1985. *Efeito de tratamentos térmicos em misturas de Verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnésiano, na mistura de potássio e fósforo*. MS Dissertation, Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, MG. 146 p.

Lima T.M. & Neves C.A.R. (ed.). 2018. *Sumário mineral*. Brasília, DF, Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 36, 131 p.

Lopes A.S., Freire J.C., Aquino L.H., Felipe M.P. 1972. Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glaucionita) para fins agrícolas. *Agros*, **2**:32-42.

Malavolta E. (ed.). 1976. *Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo*. Piracicaba, SP, Agronômica Ceres, 528 p.

Malavolta E. (ed.). 1980. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo, SP, Agronômica Ceres, 251p.

Malavolta E., Vitti G.C., Oliveira S.A. (ed.). 1997. *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. Piracicaba, SP, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 319 p.

Marschner H. (ed.). 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. London, Academic Press, 889p.

Martins E.S., Resende A.V., Oliveira C.G., Furtini Neto A.D. 2010. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: Fernandes F.R.C., Luz A.B., Castilhos Z.C. (ed.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro, RJ, Cetem, p. 89-104.

Martins C.C. 2014. *Potássio: fontes alternativas, tratamentos térmicos e disponibilidade para plantas de milho (Zeamays L.)*. MS Dissertation, Universidade Federal do Espírito Santo,

Alegre, ES. 85 p. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/1451>. Acesso em 10 jun. 2019.

Martins V., Gonçalves A.S.F., Marchi G., Guilherme L.R.G., Martins É.S. 2015. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, **45**: 66-72. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/120676/1/34500.pdf>. Acesso em 10 jun. 2019.

Mazumder A., Sharma T., Rao T. 1993. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by the roast-leach method. *Int. J. Miner. Process.* **38**: 111-123. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/030175169390068L>. Acesso em: 03 mai. 2019.

Moretti B.S. 2012. *Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio*. MS Dissertation, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 75 p. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/4732>. Acesso em: 10 jun. 2019.

Nascimento M. 2004. *Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico*. PhD Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 113 p.

Nascimento M., Monte M.B.M., Loureiro F.E.L. 2008. Agrominerais – Potássio. In: Luz A.B., Lins F.A.F. (ed.). *Rochas e minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro, RJ, CETEM/MCTI, p. 175-203.

Nachtigall G.R. & Raij B.van. 2005. Análise e interpretação de potássio no solo. In: Yamada T. & Roberts T.L. (eds.). *Potássio na agricultura brasileira*. Piracicaba, Assoc. Bras. Pesq. Da Potassa e do Fosfato, p. 93-118.

Palheta E.S.M, Abreu F.A.M, Moura C.A.V. 2009. Granitoides proterozoicos como marcadores da evolução geotectônica da região Nordeste do Pará, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **39**(4): 647-657. Disponível em: <http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/7722>. Acesso em: 10 mai. 2019.

Peng Q.J., Peng L., Zou X.Y., Huang C. 2003. Study on the extracting potassium from potash feldspar Ores with calcium chloride. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, **17**(2), 185-189. Disponível em: http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-GXHX200302012.htm. Acesso em: 27 out. 2019.

Pires A.M.M., Marchi G., Mattiazzo M.E., Guilherme L.R.G. 2007. Ácidos orgânicos na rizosfera e fitodisponibilidade de elementos-traço originários de lodo de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, **42**(7): 917-924. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/pab/v42n7/02.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2019.

Raij B.V. (ed.). 1991. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba, SP, Ceres, 343 p.

Ribeiro L.S., Santos A.R., Souza L.F.S., Souza J.S. 2010. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*,

Campinas, SP, **34**(3): 891-897. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v34n3/30.pdf>. Acesso em: 11 mai. 2019.

Rubio J.S., García-Sánchez F., Rubio F., Martínez V. 2009. Yield, blossom-end rot incidence, and fruit quality in pepper plants under moderate salinity are affected by K^+ and Ca^{2+} fertilization. *Scientia Horticulturae*, **119**: 79-87. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423808002719>. Acesso em 14 jul. 2019.

Santos W.O., Mattiello E.M., Costa L.M., Abrahão W.A.P., Novais R.F., Cantarutti R.B. 2015. Thermal and chemical solubilization of verdete for use as potassium fertilizer. *Int J Miner Process*, **140**: 72-78. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751615001155>. Acesso em: 24 jul. 2019.

Santos W.O., Mattiello E.M., Vergutz L., Costa R.F. 2016. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **179**(4): 547-556. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jpln.201500484>. Acesso em: 17 jun. 2019.

Santos W.O., Mattiello E.M., Pacheco A.A., Vergutz L., Silva Souza-Filho L.F., Abdala D.B. 2017. Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms. *Int. J. Miner. Process.*, **159**: 16-21. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751616302721>. Acesso em: 17 jun. 2019.

Silva F.A.M., Nogueira F.D., Ribeiro L.L., Godinho A., Guimarães P.T.G. 2001. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. *Planta Daninha*, Viçosa, MG, **19**(2) 193-196. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/pd/v19n2/06.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2019.

Silva A.A.S., Medeiros M.E., Sampaio J.A., Garrido F.M.S. 2012. Verdete de cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Revista Matéria*, **17**(3): 1062 – 1074. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v17n3/04.pdf>. Acesso em: 07 mai. 2019.

Silva U.C., Marriel I.E., Paiva C.A.O., Gomes E.A., Resende A.V., Lana U.G.P. 2015. Biossolubilização de potássio in vitro a partir da rocha fonolito por microrganismos do solo. *Embrapa Milho e Sorgo*. Sete Lagoas, MG, 28 p. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/40916/1/Biossolubilizacao-fonolito.PDF>. Acesso em: 02 ago. 2019.

Streckeisen A.L. 1976. To each plutonic rock its proper name. *Earth Science Review*, **12**:1 -33.

Van Straaten P. 2006. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, **78**(4): 731-747. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/aabc/v78n4/a09v78n4.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2019.

Vasquez M.L., Sousa C.S., Carvalho J.M.A. (orgs.). 2008. *Mapa geológico e de recursos minerais do estado do Pará, escala 1:1.000.000*. Programa Geologia do Brasil (PGB), CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belém, PA.

Yuan B., Li C., Liang B., Lü L., Yue H., Sheng H., Ye L., Xie H. 2015. Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl_2 calcination route. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **23**(9): 1557-1564. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954115002189>. Acesso em: 14 out. 2019.