

ISSN: 2447-3359

# **REVISTA DE GEOCIÊNCIAS DO NORDESTE**

Northeast Geosciences Journal

v. 10, nº 1 (2024)

https://doi.org/10.21680/2447-3359.2024v10n1ID35184



# Potencial do Granito Valsungana: Fonte de K e Sustentabilidade na Agricultura

Potential of Valsungana Granite: Source of K and Sustainability in Agriculture

## Edson Luiz Avila<sup>1</sup>; Albertina Xavier da Rosa Corrêa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Discente da Universidade do vale do Itajaí (UNIVALI)/Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Itajaí/SC, Brasil. Email:edson.laborgeo@gmail.com ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5168-1390

<sup>2</sup> Docente da Universidade do vale do Itajaí/Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Itajaí /SC, Brasil. Email: acorrea@univali.br

**ORCID:** <u>https://orcid.org/0000-0003-2402-5598</u>

**Resumo:** O Brasil, um dos maiores produtores de alimentos, importa cerca de 93% do cloreto de potássio usado na agricultura. Este estudo explora as rochas silicáticas, especificamente o Granito Valsungana (GV), proveniente de Major Gercino, Nova Trento e Brusque, SC., como fonte alternativa de potássio. O objetivo principal foi avaliar a solubilidade do potássio através de rotas tecnológicas, incluindo cominuição e calcinação a 710°C, com e sem adição de CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. As amostras foram tratadas com soluções aquosas (pH 5,7 e 7,3), ácidos: cítrico, nítrico e oxálico e melich-1. A solubilidade do potássio ocorreu em todas as amostras, sendo a mais efetiva, calcinada com adição do sal, sob a solução do ácido oxálico, seguido do ácido cítrico, melich-1, e soluções aquosas com pH 5,7 e 7,3. A concentração de potássio foi determinada por absorção atômica. A caracterização do granito "in natura" e do calcinado sem e com adição de fundente (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), foram realizadas por difração e fluorescência de raio-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. Os resultados indicaram troca iônica e reações químicas, demonstrando o potencial do GV como fonte de fertilizante de potássio e sugerindo a necessidade de estudos adicionais sobre a disponibilidade de K no solo.

Palavras-chave: Potássio; Agricultura sustentável; Granito Valsungana

**Abstract:** Brazil, one of the largest food producers, imports around 93% of the potassium chloride used in agriculture. This study explores silicate rocks, specifically the Valsungana Granite (GV), from Major Gercino, Nova Trento and Brusque, SC., as an alternative source of potassium. The main objective was to evaluate the solubility of potassium through technological routes, including comminution and calcination at 710°C, with and without the addition of CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. The samples were treated with aquous solutions (pH 5.7 and 7.3), acids: citric, nitric and oxalic and melich-1. Potassium solubility occurred in all samples, the most effective being calcined with the addition of salt, under oxalic acid solution, followed by citric acid, melich-1, and aquous solutions with pH 5.7 and 7.3. Potassium concentration was determined by atomic absorption. The characterization of the "in natura" granite and the calcined granite without and with the addition of flux (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) were carried out using X-ray diffraction and fluorescence, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The results indicated ion exchange and chemical reactions, demonstrating the potential of GV as a source of potassium fertilizer and suggesting the need for further studies on the availability of K in the soil.

Keywords: Potassium; Sustainable agriculture; Valsungana Granite.

Recebido: 26/01/2024; Aceito: 08/04/2024; Publicado: 23/05/2024.

## 1. Introdução

A ONU (Organização das Nações Unidas, 2022) prevê que a população mundial pode chegar até 9 bilhões de pessoas até 2050. Neste contexto, a FAO (2017) estabelece que a produção de alimentos deve crescer 50% para atender à demanda. O aumento populacional pressupõe uma exploração intensiva dos recursos naturais para ampliar a oferta de alimentos, visando promover saúde e qualidade de vida.

O Brasil tem potencial para liderar quase metade da produção mundial de alimentos, o que elevaria significativamente a demanda por insumos (MAPA, 2022). Portanto, práticas agrícolas sustentáveis e medidas mitigadoras são essenciais para conservar a qualidade do solo e da água (WEINZETTEL et al. 2013). Os valores dos fertilizantes alcançaram um pico inédito desde o início do conflito Rússia-Ucrânia, e podem permanecerem altos por um período (SEIXAS, 2022).

O crescimento nos custos destes elementos essenciais afeta adversamente as exportações do setor agrícola brasileiro, reduzindo a competitividade do produto nacional, visto que grande parte do custo de produção provém do valor do fertilizante importado.

A rochagem surge como uma excelente alternativa sustentávelaos fertilizantes agrícolas convencionais, uma vez que o Brasil contém uma geodiversidade excepcional, sendo capaz de prover tipos distintos de rochas com diferentes particularidades em diversos locais do país (BRITO et al. 2019).

Os remineralizadores rejuvenescem solos empobrecidos ou degradados, atuando como um reservatório de nutrientes de baixa solubilidade, disponíveis conforme a demanda das plantas no seu desenvolvimento (THEODORO, et al. 2010).

A rochagem, identificada como uma tecnologia inovadora, objetiva reduzir o uso excessivo de insumos químicos, atuando como um método complementar na restauração ou remineralização do solo (VAN STRAATEN, 2002).

Esta abordagem substitui fertilizantes químicos, reconhecidos por seus efeitos negativos no ambiente, posicionando a rochagem como um fertilizante mineral, utilizado de forma econômica e com impacto ambiental reduzido (PEREIRA et al. 2015).

O pó de rocha facilita a remineralização do solo pelo seu rico conteúdo mineral e por sua composição química, adequados para melhorar solos de fertilidade limitada ou para recuperar solos empobrecidos devido à lixiviação (ALOVISI et al. 2020).

O processo de rochagem aumenta a fertilidade do solo, reduzindo os custos de produção e gerando efeitos mais sustentáveis, se comparado com fertilizantes químicos, liberando lentamente uma gama de nutrientes essenciais para o solo e plantas (e.g., K, P, Fe, Mn, Zn, Cu) (AQUINO et al. 2020), além de diversos oligoelementos, que contribuem para melhorar a retenção de água em solos de textura mais grossa (BEERLING et al. 2018).

A eficácia agronômica dos pós de rochas silicáticas depende da geoquímica, mineralogia e granulometria das rochas moídas e das condições edafoclimáticas (MARTINS et al. 2014).

O principal desafio associado à liberação de potássio a partir de silicatos de alumínio potássicos reside no fato de que o íon potássio está fortemente incorporado na estrutura de alumínio-oxigênio-silício (Al-O-Si), levando a uma baixa solubilidade do potássio em soluções aquosas de caráter não agressivo.

Para otimizar a extração de potássio de fontes insolúveis, diversos métodos têm sido explorados, enfocando principalmente tratamentos térmicos e químicos (HASELI et al. 2019). Desta forma, o objetivo geral do estudo foi avaliar a solubilização de íons potássio através da rocha "in natura", calcinada a 710°C, sem e com adição do CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, e as características químicas e mineralógicas das amostras utilizadas nas diferentes rotas tecnológicas e as vantagens ambientais da utilização do Granito Valsungana na agricultura.

#### 2. Metodologia

A amostra foi coletada na mina Nova Descoberta, município de Major Gercino/SC, Brasil, totalizando 100 kg, de diferentes pontos da frente de lavra. Essa amostra é parte da Suíte Valsungana e identificada como sienogranito.

A amostra de 100 kg do minério foi homogeneizada, quarteada e uma fração de 15 kg foi seca a 65 °C, britada, moída, homogeneizada e novamente quarteada. O peneiramento foi realizado em agitador por 10 minutos, a 10 Hz, até passar n a peneira 30 (MESH TYLER), com abertura de 0,6 mm. De acordo com Yuan et al. (2015), a taxa de extração do K está vinculada a temperatura, tempo, taxa de minério e a granulometria do minério.

Oito lâminas delgadas foram preparadas para análise petrográfica, cinco da rocha e três do minério, denominadas GVin (granito in natura), GVc (granito calcinado) e GVcc (granito calcinado com adição de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O).

As amostras GVin, GVc e GVcc foram moídas, homogeneizadas com cera, o ácido bórico para formação da base das pastilhas, e analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX), com dados processados no software Super

Q Manager. As análises difratométricas utilizou um difratômetro SIEMENS-BRUKER-AXS D5000 com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  e radiação K $\alpha$  em tubo de cobre (40 kV, 25 mA), com varredura de 2° a 72° 2 $\theta$ , velocidade de 2 segundos por 0,02°.

As fases cristalinas foram identificadas pelo método de RIETVELD. Para MEV/EDS, fragmentos das amostras foram preparados em *stubs* de cobre e recobertos com prata.

As análises microscópicas foram realizadas com o microscópio eletrônico de varredura Hitachi/TM 3000 e a microssonda Brucker/Quantax 70, ambos operando com elétrons retroespalhados (BSE) a uma tensão de aceleração de 15 kV. As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas pelo método DRIFTS, abrangendo um espectro de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, usando o equipamento IRPrestige-21 da SHIMADZU, com amostras misturadas em KBr(s).

A solubilidade do potássio foi avaliada em laboratório, com as amostras submetidas a calcinação a 710 °C por 60 minutos, seguido de resfriamento rápido. Este processo foi realizado tanto em amostras puras quanto em amostras com adição de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Para preparar as soluções, foram seguidos estes passos: I) Pesagem de 0,01 kg da amostra e adição de 50 ml de solução extratora em um *snap cap*; II) Colocação dos *snap caps* em mesa agitadora a 120 rpm a 25 °C; III) Agitação por períodos variados de 10 a 600 minutos; IV) Uso de extratores variados, incluindo água com pH 5,7 e 7,3, ácidos cítrico, nítrico, oxálico a 0,02 mol/L e Melich-1; V) Repouso das amostras por 18 horas para decantação; VI) As análises envolveram 4 réplicas, 15 tempos, 6 extratores e 1 elemento químico, com os resultados analisados estatisticamente pelo teste de Kruskal-Wallis.

## 3. Resultados e discussões

## 3.1 Granulometria

A granulometria do minério variou, com diferentes frações: areia grossa (2,15%), média (31,08%), fina (22,26%), muito fina (15,85%), silte (11,99%), e argila (16,68%). Quanto menor o tamanho da partícula, maior liberação de minerais (LUZ et al. 2010), essa variação aumenta a área superficial, influenciando a dissolução, liberação de nutrientes, heterogeneidade energética e concentrações de íons adsorvidos, afetando as interações químicas com o solo.

#### 3.2 Caracterização petrográfica e genética

O Granito Valsungana (GV) apresenta textura inequigranular, holocristalina e porfirítica, com fenocristais de até 7 cm em matriz média. Composto principalmente por feldspato alcalino (25%-60%), plagioclásio (20%-30%), quartzo (18%-35%) e biotita (0-8%), inclui acessórios como allanita, titanita, apatita e zircão, e secundários como muscovita, epidoto e clorita, segundo análises petrográficas de amostras de Major Gercino. A Figura 1A mostra quartzo com extinção ondulante e borda lobulada, plagioclásio sercitizado e biotita marrom avermelhada. Em 1B, biotita exibe textura "king bands". Em 1C, feldspato-K pertítico com quartzo em microfraturas. A Figura 1D evidencia feldspato alterado com argilominerais e biotita marrom. A 1E ressalta feldspato-K e plagioclásio maclados. Conforme Caldasso et al. (1995), o GV tem origem genética única, com variações ligadas à evolução magmática e diferenciação em câmara magmática, tipificando-o como granitóide tipo 'S'. As condições de formação do GV, incluindo as térmicas e tectônicas, ocasionaram deformações e defeitos estruturais, tornando-o mais reativo aos ácidos do solo e único entre os granitos catarinenses.



Figura 1 – Aumento 25X:.1A) Quartzo com extinção ondulante; plagioclásio sericitizado; biotita avermelhada.1B) Biotita com textura "king bands". 1C) Feldspato-K pertítico; quartzo recristalizado em microfraturas. 1D) Feldspato alterado com argilominerais; biotita marrom. 1E) Feldspato-K e plagioclásio maclado. Fonte: Autores (2024)

#### 3.3 Microscopia óptica do minério granulado

A figura 2A mostra o GVin com minerais como plagioclásio e biotita. Apresenta variação granulométrica, F-K (microclínio, com pertita), biotita (Bt) e quartzo (Qtz). Na figura 2B, após calcinação a 710°C, há alterações estruturais na biotita e mudanças ópticas no plagioclásio e quartzo (Qtz) com borda reativa (seta amarela), grãos de plagioclásio (Pl) em estágio avançado de seritização, biotita (Bt) em estágio avançado de alteração por oxidação de ferro ocasio nada pela calcinação. A figura 2C, com CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O adicionado pós-calcinação, revela formação de novos minerais, como silicatos de cálcio, indicando transformações minerais e recristalização na GVin, devido a calcinação com adição do CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.



Figura 2 – Aumento de 25x. Microfotografia dos minerais do Granito Valsungana (GV) nas amostras: A) GVin, B) GVc e C) GVcc. Fonte: Autores (2024)

## 3.4 Análise química (FRX)

No teste de calcinação a troca de íons foram inexpressivos (tabela n°1), com os principais óxidos: Na<sub>2</sub>O, MgO, K<sub>2</sub>O e CaO com ganho de massa de 0,0209%, 0,085%, 0,0387% e 0,0862%, respectivamente. A variação de massa foi inexpressiva, pois, nestas condições não ocorre desidroxilação dos feldspatos, as composições químicas permaneceram similares, pois nesta rocha a presença de elementos voláteis é de baixo percentual. Nas mesmas condições de temperatura, porém, com adição do sal como espécie de entrada ocasionou o desequilíbrio nas reações químicas. As taxas de lixiviação foram mais elevadas no Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O devido a afinidade química com o cloreto. A taxa de lixiviação da alumina, que é de 0,35%, indica que a estrutura de Al-O-Si foi rompida e parcialmente lixiviada.

Tabela 1 – Principais óxidos do GVin, GVc e GVcc, em porcentagem								
VALORES EXPRESSOS EM % DE ÓXIDOS, NORMATIZADOS A 100%								
Flormanta (Órida	AMOSTRAS							
Elemento / Oxido	GVin	GVc	GVcc					
Na <sub>2</sub> O	1,40	1,43	1,17					
MgO	0,43	0,47	0,55					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,74	16,73	16,80					
SiO <sub>2</sub>	69,18	69,26	62,08					
P2O5	0,00	0,00	0,00					
SO <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,01					
Cl	0,01	0,01	1,74					
K <sub>2</sub> O	8,68	9,03	8,62					
CaO	0,53	0,58	2,92					
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,24	0,22					
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,03					
MnO	0,03	0,02	0,02					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,79	1,91	1,86					
PF *	1,49	2,06	4,60					

Fonte: Autores (2024) \* Perda ao Fogo

#### 3.5 Difratometria de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X (Figura n°3), evidenciou mudanças composicionais no Granito Valsungana após calcinação GVc e no tratamento com CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O GVcc, em comparação ao estado natural GVin. O GVc mostrou aumento de quartzo para 16,59%, reduzido a 10,79% no GVcc, sugerindo influência do CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O na solubilidade. O microclínio diminuiu para 44,1% no GVcc, apontando mudanças estruturais por ação química. Albita cresceu para 24,77% no GVcc, possivelmente por estabilidade ou decomposição de voláteis. Caulinita caiu para 8,85% no GVcc, refletindo desidratação e alterações estruturais. A ilita aumentou para 12,75% no GVc e decresceu para 11,5% no GV cc, (Tabela n°2) indicando variações na cristalinidade pelo CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Esses resultados alinham-se com Yuan et al. (2015) e Haseli et al. (2019), que estudaram variações minerais em contextos similares.



Figura 3 – Difratogramas das amostras A) GVin,B) GVc e C)GVcc. Fonte: Autores (2024)

<b>GVin</b> 14,49	<b>GVc</b>	<b>GVcc</b>
14,49	16 59	10.70
	10,07	10,79
47,30	46,74	44,10
21,05	23,92	24,77
9,17	-	8,85
9,59	12,75	11,50
	47,30 21,05 9,17 9,59	47,30 46,74   21,05 23,92   9,17 -   9,59 12,75

Tabela 2 – Fases	minerais com os	percentuais das amostras G	/in, GVc e GVcc
		F	,

*Fonte: Autores (2024)* 

## 3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados da microscopia eletrônica, figura n<sup>0</sup> 4, evidenciam clivagem no GVin, indicada pela seta azul, além da presença de microfraturas, marcadas pela seta vermelha, na parte superior da imagem. Em contraste, a amostra GVc, ilustrada na figura 4B, exibe clivagens mais evidentes e abertas, decorrência do descolamento em placas ao longo dos

planos de clivagem, um efeito resultante do resfriamento abrupto. A seta vermelha destaca uma textura sinterizada na aglomeração de grãos minerais, consequência do tratamento térmico a 710°C. Este fenômeno é atribuído à retração e descontração dos minerais devido à mudança abrupta de temperatura durante o tratamento. Por fim, a amostra GV cc, figura 4C, exibe um agrupamento de minerais que foram calcinados a 710°C na presença de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A textura do aglomerado, descrita como sacaróide, sugere um rearranjo cristalino resultante do processo térmico e da subsequente interação química.



Figura 4 – Identificação micrográfica do feldspato-K : A) GVin clivagem(seta azul); B) GVc abertura das clivagens (setas azuis) e colamento parcial dos minerais(seta vermelha); C) GVcc processo de fusão do minério. Fonte: Autores (2024)

A micrografia, figura 5A, ilustra a amostra GVin com porosidade irregular antes da calcinação. Em contraste, a figura 5B, representando GVc, exibe poros ampliados após o tratamento térmico. Já a figura 5C, mostra um incremento no número de poros, agora infundidos com CaCl<sub>2</sub> e/ou NaCl, enquanto a figura 5D destaca poros de tamanho aumentado e distribuição desigual. Essas observações evidenciam as alterações morfológicas decorrentes da calcinação com e sem adição de sais.



Figura 5 – As figuras 5A, 5B, 5C e 5D representa as áreas em que o quartzo foi analisado por EDS Fonte: Autores(2024)

#### 3.7 Química do Feldspato-K e do Quartzo - Análises por EDS

A Tabela n°3 apresenta a composição química das amostras GV in, GVc e GVcc. Na GVin, os principais elementos são potássio (K) e oxigênio (O), representando mais de 67% da composição. Também são detectados traços de alumínio (Al), sódio (Na), ferro (Fe) e manganês (Mn). Na GVc, ocorrem mudanças significativas, como aumento de oxigênio (O) e diminuição de potássio (K), com aumento de sódio (Na) e presença de cálcio (Ca) e, na GVc, destacam-se elevações nos níveis de sódio (Na) e detecção de cloro (Cl) na composição. Sugerindo interações químicas induzidas devido aos tratamentos.

Tabela 3 – Composição química do feldspato-K pelo método EDS							
Elementos químicos (wt%)	GVin	GVc	GVcc				
Si	38,64	38,68	38,41				
0	28,65	31,58	32,68				
K	19,84	16,04	10,97				
Al	11,69	11,70	12,23				
Na	0,47	1,50	3,77				
Fe	0,28	0,26	0,19				
Mn	0,24	n.d	0,07				
Ca	n.d	0,24	0,99				
Cl	n.d	n.d	0,69				
Eon	te: Autores (2021)						

Fonte: Autores (2024)

Conforme Tabela n°4, a amostra GVin retrata a composição primária do quartzo, dominada por sílica (Si) e oxigênio (O), com 55.22% e 43.30%, respectivamente, além de vestígios de potássio (K) 1.14%, ferro (Fe) 0.24%, cálcio (Ca) 0.09%, magnésio (Mg) 0.01% e alumínio (Al) 0.01%. A amostra GV(c), após calcinação a 710°C, mostra alterações composicionais: Si cai para 47.77%, enquanto O sobe para 50.98%, com redução nos teores de K, Fe, Ca, Mg e Al em comparação à GVin. A análise do GVcc(b), correspondente à borda do mineral, exibe maiores concentrações de K(1.22%), Fe (0.03%), Ca (2.08%), Al (2.46%) e sódio (Na) (0.10%) do que a GVcc, indicando uma distribuição heterogênea de elementos, mais concentrados na borda do quartzo.

|--|

		GVin	GVc	GVcc(b)	GVcc
Elemento	Série	Atom.C(at.%)	Atom.C(at.%)	Atom.C(at.%)	Atom.C(at.%)
Sílica	K-Séries	55,22	4,.77	42,59	49,97
Oxigênio	K-Séries	43,30	50,98	49,14	48,57
Potássio	K-Séries	1,14	0,74	1,22	0,08
Ferro	K-Séries	0,24	0,13	0,00	0,03
Cálcio	K-Séries	0,09	0,25	2,08	0,34
Alumínio	K-Séries	0,01	0,04	2,46	0,28
Sódio	K-Séries	0,00	0,00	0,00	0,10
Magnésio	K-Séries	0,01	0,09	-	-
Cloro	K-Séries	-	-	2,51	0,62
Manganês	K-Séries	-	-	0,00	0,00
То	tal	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autores (2024)

## 3.8 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier- (FT-IR)

Realizou-se a análise por espectroscopia no infravermelho para investigar as suspeitas de mudanças potenciais no GV decorrentes do processo de calcinação com e sem sal, conforme ilustrado na Figura 6.



Figura 6 – Espectro no infravermelho das amostras - GVin (verde), GVc (azul) e GVcc (lilaz). Fonte: Autores (2024)

O espectro no infravermelho do granito não tratado GVin exibe uma linha de base estável, demonstrando que a amostra não sofreu alterações prévias. A alta transmitância observada é característica do quartzo, especialmente na extensa faixa de transmissão no infravermelho, que geralmente inclui a região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. A banda de absorção em 3400 cm<sup>-1</sup>, presente no espectro GVin, é geralmente associada à água ou grupos hidroxila dentro da estrutura mineral. A calcinação a 710°C no GVc resultou em desidratação e transformações estruturais; as alterações nos picos de absorção entre 1000 e 1100 cm<sup>-1</sup>, no espectro GVc, podem indicar a reorganização dos silicatos ou a cristalização de novas fases minerais devido às mudanças nas condições de cristalinidade dos constituintes da amostra após a calcinação. Já na amostra GVcc as reações químicas suspeitas de ocorrerem na amostra, devido a calcinação e tratamento, foram evidenciadas pela presença da banda larga próximo a região de 3400 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento de –OH em Ca(OH)<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente, comuns em minerais que contêm água ou grupos hidroxila. Além disso, na faixa de 1800 a 1340 cm<sup>-1</sup>, a presença de múltiplas bandas contrasta com a singularidade que é comumente esperada, o que pode indicar a existência de diversos tipos de ligações de cloreto e interações complexas com as moléculas de água na amostra GVcc.

## 3.9 Solubilidade do potássio

As Tabelas 5A, 5B e 5C mostram a solubilidade do potássio em todas as soluções extratoras testadas, correspondendo às amostras GVin, GVc e GVcc, respectivamente. O teste Kruskal-Wallis rejeitou a hipótese nula de medianas iguais entre os grupos (p = 5.646e-46), indicando diferencas estatisticamente significativas. Os ácidos orgânicos (oxálico e cítrico) foram mais efetivos na extração do potássio, porque, além dos valores do pKa (1,25 e 3,13), respectivamente, apresentaram maiores capacidade de dissociação, fatores como acidólise e complexação, que estão associados com o processo de extração (MATSUYA & MATSUYA, 1994). Os resultados indicaram que a extração com ácido oxálico foi mais eficaz, apresentando concentrações que variaram de 320 a 334,5 mg/kg. Esses dados sugerem que o ácido oxálico é um extrator de potássio (K) mais eficiente. Observou-se que o ácido cítrico demonstrou uma melhora significativa na eficácia de solubilização após o processo de modificação estrutural, evidenciando a influência positiva das mudanças estruturais na capacidade de extração desse ácido. Ao utilizar água com pH 5,7, a solubilidade do potássio apresentou variações notáveis, indo de 22 mg/kg na amostra GVin a 121 mg/kg na amostra GVcc. Por outro lado, com o uso de água com pH 7,3, observou-se que esta foi o extrator de menor capacidade de solubilização, com as concentrações variando de 13,5 mg/kg na amostra GVin a 52,5 mg/kg na amostra GVcc. Essa diferença nas capacidades de solubilização pode ser atribuída aos níveis de concentração de íons H<sup>+</sup> na água. A água com pH 5,7, possui maior concentração de íons H<sup>+</sup>, facilitando uma troca iônica mais eficiente em comparação com a água de pH 7,3. Na extração com a solução de melich-1, o GV<sub>CC</sub> apresentou menor valor de solubilidade do potássio (50mg/Kg), comparado com as amostras GVin e GVc 73 e 62mg/Kg,

respectivamente. Estes valores estão relacionados com os cátions trocáveis, adsorvidos nas superfícies dos grãos. O ácido nítrico não foi eficaz como as demais soluções, devido à variação do tamanho das faixas granulométricas aplicadas ao estudo, que interferiram no processo de extração, dificultando as reações mais internas dos minerais e a solução ácida. O extrator água (pH 5,7) apresenta baixo potencial de dissociação, se comparado com os demais extratores utilizados nesta pesquisa, entretanto, foi mais efetivo na solubilização do potássio do que o ácido cítrico, que apresenta a constante de dissociação ácida (pKa) de -1.4. Santos et al. (2015) avaliaram a dissolução química do verdete, após tratamento térmico, utilizando quantidades crescentes de ácidos ou bases em diferentes temperaturas e tempos de reação. Foram utilizados como agentes de fluxo o LiCl, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaCl. Os sais de CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> e Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> foram ineficazes. Ainda, de acordo com os autores, a dissolução do potássio com NaOH foi mais eficiente do que com ácidos, e foi possível solubilizar até 60% de K de verdete com 4,0 mol/L de NaOH, a 150°C, durante 120min. O ácido H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi o mais eficiente,

promoveu a solubilização de até 42% do potássio com 4,0 mol/L de  $H_3PO_4$ , a 225°C, durante 120 minutos. Yunan et al. (2015) estudaram a extração de potássio do feldspato através da calcinação, utilizando o cloreto de cálcio hidratado como fundente. A reação de conversão começou a, aproximadamente, 600°C e acelerou com o aumento da temperatura. Quando a temperatura subiu, acima de 900°C, a extração de potássio diminuiu gradualmente devido à volatilização do produto, KCl. Cerca de 41% do potássio foi volatilizado, em 40 min, a 1100°C. A relação mássica de minério CaCl<sub>2</sub> /feldspato-K afetou significativamente a extração.

Tempo (min.)	GVin H <sub>2</sub> O (pH5,7)	GVin H <sub>2</sub> O (7,3)	GVin Ac. Cítrico	GVin Mehlich-1	GVin Ac. Nítrico	GVin Ac. Oxálico
10	20,0	17,5	73,0	62,0	37,5	264,0
20	26,5	9,5	76,0	61,5	39,7	325,5
30	21,0	11,5	78,0	62,0	38,3	326,5
40	20,0	11,0	74,5	61,5	38,9	325,5
50	19,5	11,0	79,0	61,5	37,7	320,0
60	19,5	10,0	76,0	61,5	37,8	325,0
120	22,0	16,0	83,0	61,5	39,8	325,0
180	22,0	12,5	84,0	73,5	39,3	320,5
240	22,0	13,5	84,0	73,5	37,7	319,5
300	23,5	20,0	86,0	73,5	39,4	318,5
360	21,0	13,5	84,5	73,0	38,0	301,5
420	24,5	12,5	90,5	73,0	38,2	307,5
480	24,5	38,5	94,0	73,0	37,6	320,0
540	24,0	18,5	96,0	73,0	40,0	305,5
600	26,5	21,5	97,5	73,0	39,5	320,0

Tabela 5A – Solubilidade de K (mg/L) em GVin por tempo e extrator

Fonte: Autores (2024)

Tabela 5B – Solubilidade de K(mg/L) em GVc por tempo e extrator

Tempo (min.)	GVc H <sub>2</sub> O (pH5,7)	GVc H <sub>2</sub> O (7,3)	GVc Ac. Cítrico	GVc Mehlich-1	GVc Ac. Nítrico	GVc Ac. Oxálico
10	33,5	19,5	62,0	61,5	31,0	320,5
20	38,0	16,5	75,0	61,0	35,3	321,5
30	43,5	17,5	73,0	61,5	36,0	321,5
40	38,0	17,5	72,0	61,0	37,5	323,5
50	40,5	18,0	77,0	61,5	36,0	324,5
60	41,0	20,5	79,5	61,5	33,8	324,0
120	48,5	33,5	93,5	62,0	36,2	323,5
180	36,5	29,5	87,0	65,5	37,1	323,0
240	38,0	23,5	79,0	65,0	37,6	324,0
300	51,5	26,5	95,5	65,0	37,3	324,0
360	61,0	30,0	98,5	65,0	37,8	323,5

420	41,0	24,5	89,5	65,0	39,0	323,0
480	43,0	25,0	90,0	65,0	37,2	324,0
540	49,5	24,5	91,0	62,5	37,7	323,5
600	46,5	25,0	95,8	60,0	39,2	323,0

#### Fonte: Autores (2024)

Tempo (min.)	GVcc H <sub>2</sub> O (pH5,7)	GVcc H <sub>2</sub> O (7,3)	GVcc Ac. Cítrico	GVcc Mehlich-1	GVcc Ac. Nítrico	GVcc Ac. Oxálico
10	120,5	53,0	84,0	49,5	40,3	334,0
20	120,5	52,0	90,0	49,5	40,5	334,5
30	212,0	52,0	89,0	51,0	37,6	335,0
40	121,0	52,0	100,0	49,5	39,4	327,0
50	120,5	53,0	102,0	65,6	38,7	334,0
60	120,0	53,5	102,0	49,5	38,2	334,5
120	120,0	52,5	103,0	65,5	40,4	326,5
180	121,0	53,0	123,0	50,5	38,5	340,5
240	121,0	53,0	111,0	50,0	38,5	430,5
300	121,0	52,0	117,0	50,0	38,5	433,0
360	121,0	53,5	125,0	50,0	38,3	328,0
420	120,0	51,5	130,0	50,0	38,4	309,5
480	121,0	52,5	129,0	50,0	38,2	327,5
540	121,0	52,5	132,0	50,0	38,8	338,5
600	120,5	51,5	125,0	50,0	38,0	359,5

Tabela 5C – Solubilidade de K (mg/L) em GVcc por tempo e extrator

Fonte: Autores (2024)

#### 3.10 Vantagens ambientais do uso do Granito Valsungana na agricultura

Os remineralizadores, como o Granito Valsungana, oferecem significativos benefícios ambientais quando aplicados na agricultura. Eles enriquecem o solo com macro e micronutrientes essenciais, melhorando sua fertilidade e estrutura, conforme demonstrado por Leonardos et al. (1976). Estudos sobre a solubilidade, salientados por Van Straaten (2010), indicam que estes minerais são eficientes em liberar cátions necessários para o solo. A aplicação de granito favorece a recuperação da saúde do solo, com a vantagem adicional de promover o crescimento de plantas livres de deficiências nutricionais e toxicidade por elementos traço, como observado por Barral et al. (2013). Além disso, a utilização de remineralizadores como o granito contribui para o sequestro de carbono, um processo essencial para a mitigação das mudanças climáticas. A prática está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (2015), especialmente no que tange à proteção da vida terrestre e à luta contra as alterações globais do clima. Em termos ecológicos, o granito, ao ser empregado em práticas agrícolas e projetos de restauração ambiental, apoia a biodiversidade e a sustentabilidade dos ecossistemas, destacando papel vital desses minerais na promoção de um futuro agrícola mais verde.

#### 4. Considerações finais

O estudo mostrou formas de mobilização, extração e obtenção do K para diversos fins, entre eles a finalidade agrícola. O GV demonstrou ser uma promissora fonte de potássio, um nutriente essencial para o crescimento das plantas. A calcinação a 710°C, tanto com ou sem a adição de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, liberou potássio das rochas, sendo uma fonte potencial desse nutriente para a agricultura. A calcinação a 710°C teve um impacto significativo na modificação das características das amostras de GV, afetando a estrutura cristalina dos minerais presentes nas rochas. A adição de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O durante a calcinação resultou em interações químicas que afetaram os teores de sódio e cloro nas amostras. A análise granulométrica revelou variações na distribuição de tamanhos de partículas nas amostras, o que pode influenciar na dissolução e liber ação de nutrientes no solo. O uso do GV como fonte de potássio na agricultura pode ser uma alternativa sustentável aos fertilizantes químicos tradicionais, contribuindo para a redução dos custos de produção, melhoria da fertilidade do solo e diminuição do impacto ambiental. Os resultados deste estudo destacamo potencial do Granito Valsungana como fonte de potássio na agricultura, especialmente após a calcinação. No entanto, são necessárias pesquisas adicionais para compreender completamente os mecanismos envolvidos na liberação de potássio e como essas rochas podemser mais bem utilizadas na agricultura de forma sustentável. Essa abordagem pode contribuir para a redução dos custos de produção agrícola e a preservação dos recursos naturais, atendendo às demandas de aumento da produção de alimentos para a crescente população mundial. Para comprovar os resultados obtidos em laboratório, é essencial realizar estudos de eficiência agronômica em casa de vegetação e em campo, que possam validar a aplicabilidade e eficácia do Granito Valsungana como remineralizador no ambiente agrícola real.

#### Agradecimentos

Agradecemos à equipe do laboratório LABORGEO pelo atendimento, discussões técnicas e apoio dos profissionais competentes e dedicados. Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e tecnologia Ambiental -Univali.

#### Referências

- ALOVISI, A. M. T.; TAQUES, M. M.; ALOVISI, A. A.; TOKURA, L. K.; DA SILVA, J. A. M.; CASSOL, C. J. Rochagem como alternativa sustentável para a fertilização de solos. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, Florianópolis, v.9, n. esp., p. 918-932, mai/2020. Disponível em: <u>https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao\_ambiental/article/view/9218/5118</u>. Acesso em 17/03/2023.
- AQUINO, J. M.; TANIGUCHI, C. A.; MAGINI, C.; BERNI, G. V. The potential of alkaline rocks from the Fortaleza volcanic province (Brazil) as naturais fertilizers. Journal of South American Earth Sciences 103 (2020) 102800. <u>Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0895981120303436</u>. Acesso em 17/03/2023.
- BEERLING, D. J.; LEAKE, J. R.; LONG, S. P.; SCHOLES, J. D.; TON, J.; NELSON, P. N.; BIRD, M.; KANTZAS, E.; TAYLOR, L. L.; SARKAR, B.; KELLAND, M.; DELUCIA, E.; KANTOLA, I.; MÜLLER, C.; RAU, G.; HANSEN, J. Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security. Nature Plants v. 4, p. 138–147. 2018. <u>https://doi.org/10.1038/s41477-018-0108-y</u>. Acesso em: 05/03/2023.
- BRITO, R. S; BATISTA, J. F.; MOREIRA, J. G.V.;MORAES, K. N. O.; SILVA,S.O. Rochagem na agricultura: importância e vantagens para adubação suplementar. SAJEBTT, Rio Branco, UFAC. South American Journal of Basic Education, Technical and Technological, Rio Branco, v.6, n.1, p. 528-540, 2019.
- CALDASSO, A. L. S; KREBS, A. S. J.; SILVA, M. A. S.; CAMOZZATO, E.; RANGRAB, G. E. 1995. Brusque: folha SG.22-Z-D-II-I: estado de Santa Catarina. Brasília: CPRM. Escala 1:50.000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB; Projeto de Mapeamento Geológico e Metalogenético. (Brusque: folha SG.22-Z-D-II-I).
- FAO. The State or Food Security and Nutrition in the World. 2017. 117p. Disponível em: https://www.fao.org/3/I7695e/I7695e.pdf. Acesso em: 08/03/2023.
- 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: <u>https://sci-hub.se/10.1021/acs.iecr.8b06328</u>. Acesso em: 21.09.2022.
- LEONARDOS, O.H, FYFE, W.S AND KRONBERG, B.I. 1976. Rochagem: O método de aumento da fertilidade em solos lixiviados e arenosos. Anais 29 Cong. Brasil. Geol., BH/MG, pp.: 137-145
- LUZ, A. B.; Lins, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, A.B.; Sampaio, J. A.; França, S.C.A. Tratamento de Minérios. CETEM/MCT: 2010
- MARTINS, E. S.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L.; MARTINAZZO, R.; BERGMANN, M.; ANGÉLICA, R. S. 2014. Silicate agrominerals as nutrient sources and as soil conditioners for tropical agriculture. In: World Fertilizer Congress, v. 16, p. 138.

- MATSUYA S. & MATSUYA Y. Dissolution of dental zinc phosphate cement in organic acid solutions. Journal of the Ceramic Society of Japan, 102:414-418, 1994. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj1988/102/1185/102\_1185\_414/\_pdf/-char/en. Acesso em: 07/02/2023.
- ONU. **Organização das Nações Unidas**. 2015. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentávelno Brasil. Disponível em: <u>https://brasil.un.org/pt-br/sdgs</u>. Acesso em:26.01.2024.
- ONU. Organização das Nações Unidas. 2022. Disponível em: <u>https://population.un.org/dataportal/home</u>. Acesso em:08.03.2023.
- PEREIRA.F. T; MEDEIROS, V; PEREIRA, M; DANTAS, A. J; MARINI, F. Importância do Pó de Rocha para os Sistemas de Produção Agroecológica. Cadernos de Agroecologia – ISSN 2236-7934 – Vol 10, Nº 3. Belém do Para. 2015. Disponível em: <u>https://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/cad/article/view/18588/14210</u>. Acesso em: 02/12/2022.
- SANTOS, W. O.; MARTTIELLO, E. M.; DA COSTA, L. M.; ABRAHÃO, W. A. P.; DE NOVAIS, R.F.; CANTARUTTI, R. B. Solubilização térmica e química de verdete para uso como fertilizante potássico. International Journal of Mineral Processing (2015), 140 (), 72-78. Disponível em: <u>https://pubs-acs-org.ez119.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/acs.iecr.8b06328</u>. Acesso em: 22/12/2022.
- SEIXAS, M.A. 2022. A Crise dos Fertilizantes e o Aumento da Insegurança Alimentar Global. Impactos do Conflito Rússia-Ucrânia no Mercado de Commodities Agrícolas. Série Diálogos Estratégicos – Mercados Internacionais (NT 43).
- THEODORO, S.H.; LEONARDOS, O.H.; REGO, K.G.; ROCHA, E. L. Stonemeal technology: changing the poverty scenario in Brazil In: VAN STRAATEN, P.; ORAN, N. Proceedings of the Second International Rocks for Crops Conference. Nairobi and Kisumo, Kenya. p. 145- 170, 2009.
- VAN STRAATEN, P. 2002. Rocks for Crops: Agrominerals of sub-Saharan Africa. ICRAF, Nairobi, Kenya, 338pp.
- VAN STRAATEN, P. 2010. Rochas e minerais como fertilizantes alternativos na agricultura: uma experiência internacional. IN: Agrominerais para o Brasil/Eds. Francisco et. al. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, PP 235 264.
- WEINZETTEL, J.; HERTWICH, E.G.; PETER, G.P.; STEEN-OLSEN, K. 2013. Affluence drives the global displacement of land use. Global Environmental Change 23:433-438.
- YUAN, Bo, Li, Chun, Liang,Bin, Lü,Li, Yue,Hairong, Sheng,Haoyi, Ye,Longpo, Xie,Heping. Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl2 calcination route. ("Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl<sub>2</sub> calcination route ...") Chinese Journal of Chemical Engineering, v.23, p.1557-1564, 2015. Disponível em: <u>https://wwwperiodicos-capes-gov-br.ez119.periodicos.capes.gov.br/index.php/busc.ador-primo.html</u>. Acesso em 27/01/2023