

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DE ROCHAS PARA A PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NATURAIS COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA A AGRICULTURA NO ESTADO DE SERGIPE

Leonardo O. Esquivel²; Nicolle C. Sampaio²; Silvia V. G. Santos^{2,3}; Joel M. Silva³; Silvânio S. L. Costa³; Rennan G. O. Araujo^{1,4}; Samir H. dos Santos^{1,2}

¹Universidade Federal da Bahia, Inst. Química, Depto de Química Analítica, Salvador, BA, Brazil, 40.170-115.

²Instituto de Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, Aracaju, SE, Brazil, 49020-380.

³Universidade Federal de Sergipe, LTMA, São Cristóvão, SE, Brazil, 40.100-000.

⁴Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente, UFBA, Salvador, BA, Brazil, 40170-290.

Palavras-Chave: Remineralizador de solo, recursos minerais, EDX.

Introdução

A demanda pela produção agrícola cresce a cada ano com o aumento da população mundial, e com isso, torna-se crescente a busca por fertilizantes como nutrientes para aumentar o rendimento na produção de alimentos, tendo como um dos maiores desafios, a sustentabilidade da produção a longo prazo (Singh & Sapkota, 2022; Jones et al., 2021). As culturas dependem de nutrientes para o crescimento e desenvolvimento, onde a reposição insuficiente desses nutrientes pode causar a queda da produtividade (Schueler et al., 2021). O Brasil é conhecido como um dos maiores produtores agrícolas do mundo, com importante destaque na produção principalmente de café, soja, milho, cana-de-açúcar e outros produtos agrícolas (Luchese et al., 2023; Schueler et al., 2021; Ciceri et al., 2017). Com a baixa produção de fertilizantes, o Brasil passou a ser fortemente dependente da importação de fertilizantes minerais, onde mais de 80% são importados. No país, somente a mina comercial de Taquari Vassouras localizada no Estado de Sergipe produz fertilizantes potássicos, onde mais de 90% consumido no Brasil é importado de outros países (Luchese et al., 2023; Schueler et al., 2021). Diante desse agravante, torna-se importante a realização de estudos que investiguem rochas e minerais como fontes alternativas de macro e micronutrientes para o solo.

Dessa forma, diversos tipos de agrominerais têm sido estudados no Brasil e no mundo para suprir as necessidades das indústrias na produção de fertilizantes ou para a utilização direta na agricultura como remineralizadores de solo como fonte alternativa de nutrientes (BICCA et al., 2023; BRASIL, 2010). Diversos tipos de rochas e minerais vem sendo utilizados na forma de pó como remineralizadores de solo, apresentando boa eficiência agrônômica e segurança ambiental, devido a utilização da matéria-prima natural sem passar por processos químicos na sua produção. A utilização da matéria-prima de forma direta no solo se torna uma opção sustentável e ecologicamente segura, já que as rochas e minerais são apenas moídos e depois aplicados no solo (Swoboda et al., 2022; Theodoro et al., 2021; De Medeiros et al., 2021).

No presente estudo, a caracterização dos agrominerais como remineralizadores de solo, coletados com base no mapa geográfico do Estado de Sergipe, terá como base, a Instrução Normativa N° 5/2016, que estabelece como alguns dos parâmetros geoquímicos: A soma das bases (CaO + MgO + K₂O), deve ser igual ou superior a 9% (peso/peso), o teor de óxido de potássio (K₂O), devendo ser igual ou superior a 1% (peso/peso) e os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes nos remineralizadores devem ser inferiores a: 15 ppm para Arsênio (As), 10 ppm para Cádmiio (Cd), 0,1 ppm para Mercúrio (Hg) e 200 ppm para Chumbo (Pb).

Vários estudos mostram que a técnica analítica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) tem sido amplamente utilizada para a determinação da composição elementar de rochas e minerais (Wang et al., 2022; Ramos et al., 2022; De Medeiros et al., 2021; Plata et al., 2021; De Aquino et al., 2020). A técnica de EDXRF pode ser utilizada para a determinação dos macroelementos e microelementos em % (peso/peso) dos óxidos (Ramos et al., 2022; De Medeiros et al., 2021), além disso, essa técnica apresenta algumas vantagens como, análise direta da amostra, procedimento simples de preparo, rápida detecção, obtendo as concentrações elementares ou dados espectrais com mais rapidez, análise multielementar não destrutiva, sendo ecologicamente correta e menor custo em relação aos métodos convencionais (Wang et al., 2022; Chandrasekaran & Ravisankar, 2019).

Portanto, a realização de estudos que possibilitem o desenvolvimento futuro de novos fertilizantes naturais se mostra de grande importância para o Estado de Sergipe, pois, a utilização de novos recursos minerais tem sido bastante promissores, apresentando boa eficiência agrônômica, mostrando que a utilização de rochas e minerais em pó apresentam algumas vantagens como, o baixo custo de produção, processamento simples da matéria-prima (apenas redução da granulometria na forma de pó), redução do uso de fertilizantes químicos altamente solúveis, liberação lenta dos nutrientes por longo tempo, baixa disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), ecologicamente mais seguro e com isso ampliando o mercado para pequenos e médios produtores (Curtis et al., 2023; Jones et al., 2020).

Material e Métodos

Foram coletados aproximadamente 5,0 kg de amostras de rochas metassedimentares do Domínio Macururé (em Gararu, Itabi, Canhoba, Aquidabã, Porto da Folha e Monte Alegre/SE) e rochas plutônicas do Domínio Poço Redondo (em Poço Redondo/SE) e Domínio Canindé (em Canindé de São Francisco/SE), totalizando 37 pontos de coleta em afloramentos rochosos, Figura 1. As amostras coletadas foram secas em temperatura ambiente por 72 h, em seguida foram fragmentadas e moídas através de um moinho mecânico e peneiradas em malha de 200 mesh. O preparo das amostras foi realizado através da confecção de pastilhas com 1,5 g de pó de rocha, prensada com auxílio de uma prensa hidráulica com pressão de 12 toneladas, sobreposto em 2,5 g de ácido bórico (H_3BO_3). A análise do pó de rocha foi realizada através da técnica de EDXR. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, incluindo os brancos analíticos da pastilha com ácido bórico sem a amostra, para cada dia de preparo, visando o controle de qualidade.

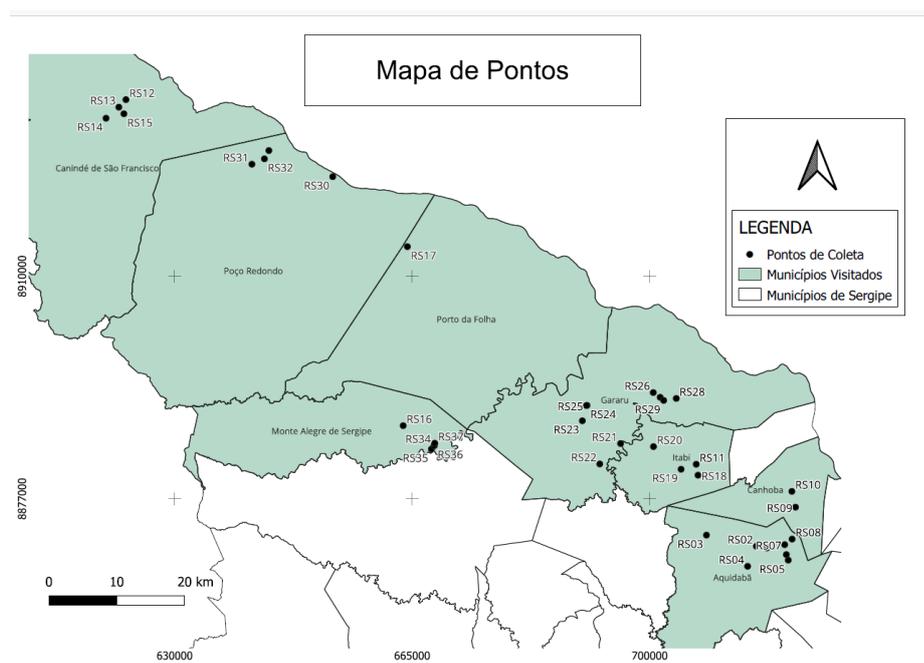


Figura 1. Distribuição dos pontos de coleta das amostras de rochas no Estado de Sergipe.

A partir dos resultados dos constituintes inorgânicos, foi empregada análise multivariada de dados (análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA)) para reconhecimento das áreas com potencial para remineralizador de solo.

O estudo também realizou misturas de pó de rochas que pudessem apresentar resultados de macro e micronutrientes que atendessem aos requisitos mínimos como remineralizadores de solo, seguindo a Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 e comparação com remineralizadores de solo comerciais A e B.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para os constituintes inorgânicos apresentam destaque para 12 pontos distribuídos, em que a soma das bases (K_2O , CaO , MgO) e K_2O encontram-se, respectivamente, nas faixas $> 9\%$ e $> 1\%$, como preconizado pela norma do MAPA, Tabela 1.

A primeira mistura foi feita com duas amostras (31 e 32), a amostra 31, apresentou teor de 17,0 % para MgO , 8,00% para CaO e 0,091 % de K_2O ; já a amostra 32, tem a soma das bases (K_2O , MgO e CaO) menor que 9%; a partir desses valores foram feitos três MIX 1, 2 e 3 com proporções 1:1, 1:2 e 1:3 respectivamente. Além dessas, também foi feita uma outra mistura com duas amostras (17 e 21), na proporção de 1:1 (MIX 4, que individualmente apresentaram potencial para serem remineralizadores de solo. Os resultados adquiridos para os componentes inorgânicos na mistura das amostras 31 e 32 mostraram respostas positivas tanto no valor das somas das bases, nas três proporções, 15,4 % para o mix 1 (1:1), 12,2 % para o mix 2 (1:2) e 10,5 % para o mix 3 (1:3); quanto nos valores de K_2O (2,32, 3,16 e 3,56 %, respectivamente) que se encontram maior do que 1 %, mínimo exigido pelo MAPA.

Na mistura das amostras 17 e 21 (MIX 4) também foram obtidos bons resultados, uma vez que a soma das bases e K_2O encontram-se, respectivamente, 11,4 % e 3,82 %, estando acima do mínimo exigido de 9 e 1 %, respectivamente, pela Instrução Normativa do MAPA. Foi feito um comparativo com dois remineralizadores de solo comercial (A e B) os quais

obedecem a normativa. O remineralizador A apresentou soma das bases de 30,7 % sendo deste valor, 18,1 % para CaO, 10,0 % para MgO e 2,58 % para K₂O, enquanto o remineralizador B possui somatório de 12,6 %, sendo distribuídos em 4,77 % para CaO, 3,58 % para K₂O e 3,93 % para MgO. A partir dos resultados das amostras comerciais foi possível avaliar o potencial das misturas de pó de rocha produzidas. Foi observado que as misturas das rochas coletadas, mix 1, 2, 3 e 4 possui concentrações dos óxidos de Mg, Ca e K semelhantes ao remineralizador A e B.

Tabela 1. Composição média dos principais componentes inorgânicos das rochas coletadas nos municípios do Estado de Sergipe e remineralizadores de solo comerciais por EDXRF.

Pontos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	RSD%	Soma das Bases	pH	Litologia	Município
1	53,1	24,3	10,6	5,64	3,10	1,11	0,242	0,30 – 8,5	9,83	9,4	Xisto	Aquidabã
4	54,0	24,8	8,90	4,64	3,36	1,22	0,272	0,076 – 6,1	9,22	9,3	Xisto	Aquidabã
13	47,1	19,2	13,4	2,24	4,40	7,57	1,22	0,051 – 2,4	14,2	9,5	Granito	Canindé
15	51,0	18,1	11,6	1,73	3,45	8,30	0,943	0,14 – 2,7	13,5	9,6	Granito	Canindé
16	55,2	15,4	9,30	4,16	7,94	5,18	0,593	0,048 – 4,7	17,3	8,8	Monzodiorito	Monte Alegre
17	50,5	15,8	10,7	3,64	7,13	7,22	1,15	0,13 – 5,9	18,0	9,1	Monzodiorito	Porto da Folha
21	56,0	22,5	7,70	4,43	4,20	2,00	0,404	0,18 – 1,8	10,6	8,5	(Granada-) Xisto	Gararu
22	58,7	22,8	6,50	3,84	3,52	2,00	0,408	0,075 – 7,3	9,36	7,3	(Granada-biotita) Xisto	Gararu
31	45,0	19,0	9,93	0,0910	17,0	8,00	N.D.	0,031 – 2,2	25,0	9,4	Anfibolito	Poço Redondo
32	71,0	16,0	3,24	6,14	0,492	0,516	N.D.	0,55 – 7,1	7,14	8,9	Siengranito	Poço Redondo
34	57,3	15,7	8,65	2,88	3,91	6,17	1,18	0,045 – 0,76	13,0	8,4	Granito	Monte Alegre
35	62,4	17,2	4,14	3,58	1,75	5,38	0,860	0,14 – 4,3	10,7	9,3	Granito	Monte Alegre
36	58,8	17,6	8,70	3,69	3,47	4,13	0,638	0,31 – 2,5	11,3	9,0	Monzodiorito	Monte Alegre
37	59,3	19,0	6,82	3,14	2,91	3,42	1,06	0,014 – 7,8	9,46	8,8	Monzodiorito	Monte Alegre
Mistura de pó de rocha												
MIX 1 (1:1)	58,8	17,3	6,18	2,32	8,72	4,33	N.D.	0,076 – 2,1	15,4	9,0		
MIX 2 (1:2)	63,1	17,0	5,02	3,16	5,96	3,12	N.D.	0,047 – 2,5	12,2	9,1		
MIX 3 (1:3)	65,7	16,7	4,30	3,56	4,39	2,51	N.D.	0,21 – 2,1	10,5	8,9		
MIX 4 (1:1)	53,9	18,5	8,84	3,82	5,57	2,00	0,943	0,078 – 4,4	11,4	8,8		
Remineralizador de solo comercial												
A	44,8	14,3	7,58	2,58	10,0	18,1	N.D.	0,12 – 2,3	30,7	8,3		
B	61,4	17,1	5,64	3,58	3,93	4,77	0,398	0,016 – 2,2	12,6	8,0		

Resultados expressos como Média // RSD%: Desvio padrão relativo // (n=3); N.D.: Não determinado; MIX 1,2 e 3: Mistura 31+32 // MIX 4: Mistura 17+21.

Nos gráficos de PCA e HCA, Figuras 2 e 3, foram identificados a formação de três grupos distintos, cor azul, verde e vermelho, sendo organizados conforme características em comum. No grupo azul apenas as amostras 1 e 4 mostraram potencial, em que a variação de K₂O foi de 4,6 a 5,6 %, enquanto CaO variou de 1,1 e 1,2 %, e o MgO de 3,0 e 3,3 %. Já o grupo verde, 10 amostras apresentaram variação de 2,4 a 5,0 % de K₂O; 3,4 a 8,2 % de CaO e 2,9 a 7,9 % de MgO, sendo este o grupo com maior potencial para remineralizador de solo no estado de Sergipe. Entretanto, o grupo vermelho não expôs variações de óxidos mínimos necessários de acordo com a instrução normativa do MAPA. Diante disso, foi observado que as mesmas se encontram nos municípios de Canindé de São Francisco, Poço Redondo, Monte Alegre, Aquidabã e Porto da Folha.

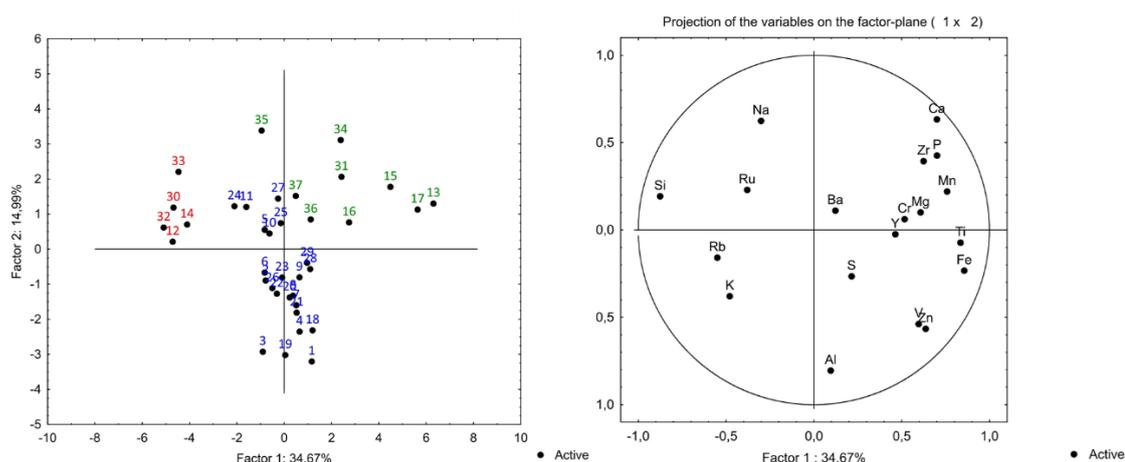


Figura 2. Gráfico de pesos e scores para a PC1 versus PC2 para as concentrações dos elementos das amostras de pó de rocha.

A Figura 3 mostra o dendrograma da HCA obtido das concentrações das amostras de pó de rocha, confirmando a formação dos grupos das amostras em azul, verde e vermelho com maior similaridade. É possível observar que o grupo em vermelho possui pequenos percentuais de distâncias de ligação entre as amostras se separando dos demais grupos por uma maior distância de ligação.

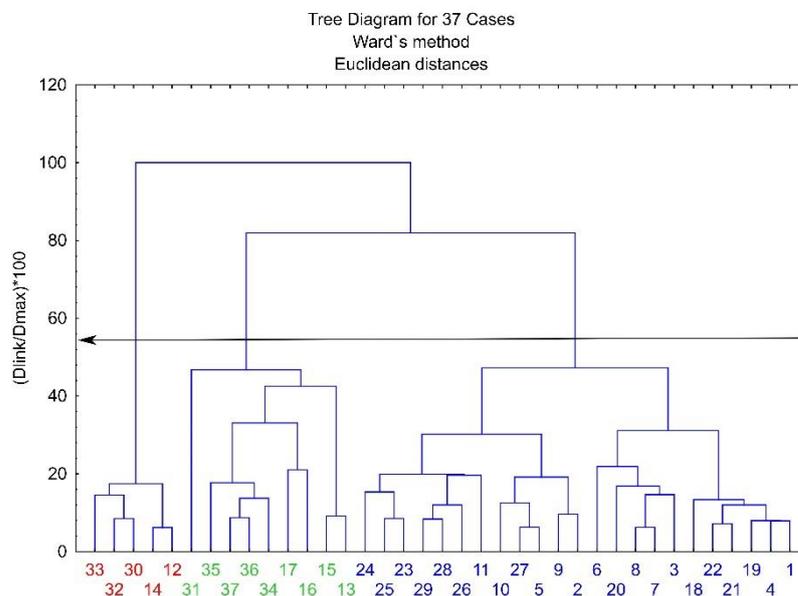


Figura 3. Dendrograma das variáveis do sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's, aplicados nas amostras de pó de rocha.

Os grupos formados pelas amostras na cor azul e verde, foram amostras com maiores variabilidades da contribuição das concentrações dos elementos químicos, influenciando para maior dispersão entre as amostras de pó de rocha. Dessa forma, a PCA e HCA mostraram as tendências e similaridades entre amostras e variáveis.

Conclusões

Avaliar a qualidade das rochas como matéria-prima e identificar as áreas de amostragem, se torna importante para fornecer produtos naturais como fontes de nutrientes alternativos, conhecidos como remineralizadores de solo, agregando valor a novas fontes de insumos do Estado de Sergipe e ajudando a reduzir a utilização de fertilizantes químicos altamente solúveis. Além disso, com a utilização direta do pó de rochas e minerais nas culturas, a produção desses fertilizantes alternativos se torna mais simples com apenas a redução da granulometria de um tipo de mineral ou misturas. É importante destacar que, com o processo de produção simples, o custo na produção é mais baixo e por consequência, podendo aumentar o interesse por pequenos, médios e grandes produtores de fertilizantes no Estado de Sergipe. Este estudo abre portas para novas pesquisas futuras no Estado, possibilitando o crescimento no desenvolvimento de projetos voltados para a produção de agrominerais e produção agrícola.

Agradecimentos

ITPS, CODISE, FAPITEC, LTMA/UFS, UFBA

Referências

- BICCA, J. M.; ARDUIN, R. L. N.; PINTO, L. F. S.; BAMBERG, A. L.; MIGUEL, P.; STUMPF, L. Clay stabilization and recovery of soil functions of a degraded solodic planosol through incorporation of agrominerals: A case study in southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 122, p. 104177, 2023.
- BRASIL, 2010. Ministério de Ciência e Tecnologia. Centro de Tecnologia Mineral. Agrominerais para o Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- CHANDRASEKARAN, A.; RAVISANKAR, R. Potential ecological risk assessment in soils of Yelagiri hill, Tamil Nadu using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 147, p. 76-82, 2019.
- CICERI, D.; DE OLIVEIRA, M.; STOKES, R. M.; SKORINA, T.; ALLANORE, A. Characterization of potassium agrominerals: Correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. *Minerals Engineering*, v. 102, p. 42-57, 2017.
- CURTIS, J. C. D.; LUCHESE, A. V.; MISSIO, R. F. Application of soil remineralizer to poultry litter as an efficient and sustainable alternative for fertilizing maize crop. *Journal of Plant Nutrition*, v. 46, p. 423-438, 2023.
- DE AQUINO, J. M.; TANIGUCHI, C. A.K.; MAGINI, C.; BERNI, G. V. The potential of alkaline rocks from the Fortaleza volcanic province (Brazil) as natural fertilizers. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 103, p. 102800, 2020.
- DE MEDEIROS, D. S.; SANCHOTENE, D. M.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, L. F. S.; SAMPAIO, C. H.; KAUTZMANN, R. M. Soybean crops cultivated with dacite rock by-product: A proof of a cleaner technology to soil remineralization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 106742, 2021.
- JONES, J. M. C.; GUINEL, F. C.; ANTUNES, P. M. Carbonatite rock can enhance plant growth and nutrition depending on crop traits. *Plant Soil*, v. 465, p. 334-347, 2021.
- LUCHESE, A. V.; LEITE, I. J. G. C.; GIARETTA, A. P. S.; ALVES, M. L.; PIVETTA, L. A.; MISSIO, R. F. Use of quarry waste basalt rock powder as a soil remineralizer to grow soybean and maize. *Heliyon*, v. 9, e14050, 2023.
- PLATA, L. G.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. S. Release kinetics of multi-nutrients from volcanic rock mining byproducts: Evidences for their use as a soil remineralizer. *Journal of Cleaner Production*, v. 279, p. 123668, 2021.
- RAMOS, C. G.; HOWER, J. C.; BLANCO, E.; OLIVEIRA, M. L. S.; THEODORO, S. H. Possibilities of using silicate rock powder: An overview. *Geoscience Frontiers*, v. 13, p. 101185, 2022.
- SCHUELER, T. A.; DOURADO, M. L.; VIDEIRA, S. S.; DA CUNHA, C. D.; RIZZO, A. C. L. Biosolubilization of verdete: An alternative potassium source for agriculture fertilizer. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 34, p. 102031, 2021.
- SINGH, B.; SAPKOTA, T. B. The effects of adequate and excessive application of mineral fertilizers on the soil. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, 2022, ISBN 9780124095489, <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00051-3>>.



SWOBODA, P.; DORING, T. F.; HAMER, M. Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review. *Science of the Total Environment*, v. 807, p. 150976, 2022.

THEODORO, S. H.; MEDEIROS, F. P.; IANNIRUBERTO, M.; JACOBSON, T. K. B. Soil remineralization and recovery of degraded areas: An experience in the tropical region. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 107, p. 103014, 2021.

WANG, M.; GU, Y.; LU, H.; GE, L.; ZHANG, Q.; ZENG, G. Matrix effect correction method based on the main spectral parameters for rock samples in an in situ energy dispersive X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 193, p. 106438, 2022.