

Lorrane Marques Duarte

**EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DA ROCHA VERDETE EMPREGANDO
ÁCIDOS ORGÂNICOS E FUNGOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto de Oliveira Mendes

Coorientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

UBERLÂNDIA

2019

Lorrane Marques Duarte

**EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DA ROCHA VERDETE EMPREGANDO
ÁCIDOS ORGÂNICOS E FUNGOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para obtenção do título de “Mestre”.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2019

Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

UFU

Coorientador

Prof. Dr. Lucas Carvalho Basílio de Azevedo

UFU

Prof. Dr. Lucas Silva de Faria

FUCAMP

Prof. Dr. Gilberto de Oliveira Mendes

Orientador

UBERLÂNDIA

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D812	Duarte, Lorrane Marques, 1992-
2019	Extração de potássio a partir da rocha Verdete empregando ácidos orgânicos e fungos [recurso eletrônico] / Lorrane Marques Duarte. - 2019.
	Orientador: Mendes Gilberto de Oliveira. Coorientador: Neto Cicero Naves de Avila. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Qualidade Ambiental. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2025
	Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.
	1. Desenvolvimento sustentável. I. Gilberto de Oliveira, Mendes, 1983-, (Orient.). II. Cicero Naves de Avila, Neto, 1982-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Qualidade Ambiental. IV. Título. CDU: 502.33

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Gilberto de Oliveira Mendes, por toda a paciência e empenho com que sempre me orientou neste trabalho. Muito obrigada por ter me corrigido quando necessário, sem nunca me desmotivar, por mais difícil que parecesse ser, e ao meu coorientador Cícero Naves de Ávila Neto, por todo apoio para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus pais e irmã que me apoiaram com muito companheirismo e me incentivaram na conclusão de mais um projeto para a vida.

À empresa Serra do Facão Energia por me permitir realizar mais esta conquista.

Aos meus colegas estudantes dos cursos de Agronomia e Engenharia Florestal da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Monte Carmelo, Laura Xavier, Kamila Rossati, Vinícius de Oliveira e à Raquel Schimicoscki, mestrandona em Engenharia Química, cujo apoio foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento, apoio financeiro e consolidação do programa de pós-graduação *stricto sensu* em Qualidade Ambiental e demais programas no Brasil.

Ao Laboratório Multusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, onde parte das análises foram realizadas.

À Universidade Federal de Uberlândia (UFU), à Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP-UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) e ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental – UFU pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento sustentável e ambiental.

A Deus, que me deu forças para alcançar mais esse objetivo.

RESUMO

DUARTE, LORRANE MARQUES. Extração de potássio a partir da rocha Verdete empregando ácidos orgânicos e fungos. 2019. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG¹.

O Brasil importa grande parte do potássio (K) que é aplicado como fertilizante na agricultura. Isso ocorre porque as fontes brasileiras de K de alta solubilidade ainda são subexploradas e as de baixa solubilidade, como o Verdete, requerem o desenvolvimento de tecnologias que viabilizem sua utilização na agricultura. A biossolubilização pode ser uma dessas tecnologias para a produção de fertilizantes potássicos a partir de rochas de baixa solubilidade. Fungos filamentosos produzem, como parte de sua atividade metabólica, ácidos orgânicos capazes de solubilizar minerais e disponibilizar nutrientes. Os ácidos orgânicos solubilizam minerais por meio de acidólise, provocada por prótons liberados de grupos carboxila, e da complexação dos metais presentes na estrutura do mineral. Dessa forma, nesse trabalho avaliou-se a disponibilização do K contido no Verdete por meio de solubilização por ácidos orgânicos ou por micro-organismos produtores desses ácidos. Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 125 mL com 40 mL de solução de ácido cítrico ou oxálico à concentração de 2% (m/v) e 0,4 g de Verdete. Os erlenmeyers foram incubados sob agitação de 100 rpm e amostras destrutivas foram coletadas às 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96 e 120 h, com 3 repetições. Outro experimento realizado foi com as concentrações de ácido oxálico de 2, 4, 6, 8 e 10% para os tempos de 12, 24, 48 e 72 h. As amostras foram filtradas e analisadas quanto à concentração de K solúvel por fotometria de chama. A solubilização de K por fungos foi avaliada em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL do meio Aleksandrov, sendo a fonte de K substituída por 0,2% de Verdete. Foram testados os fungos filamentosos *Penicillium pinophilum*, *Penicillium islandicum*, *Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus niger* e *Eupenicillium ludwigii*. Os erlenmeyers foram incubados em agitador orbital durante 5 dias sob agitação de 150 rpm à temperatura de 30 °C. O ácido oxálico foi mais eficiente na solubilização do K em comparação ao ácido cítrico, liberando até 6,5% do K contido no Verdete, ao passo que com o ácido cítrico foi liberado 2,3% do K. A solubilização com ácido oxálico é dependente da concentração do ácido e do tempo de reação, sendo este último o fator com maior efeito na solubilização. Análises de difração de raios X dos sólidos remanescentes e do material em solução após ataque com ácido oxálico, indicaram que o K é solubilizado partir das micas que compõe o Verdete, formando oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$). A aplicação direta de fungos produtores de ácidos orgânicos para solubilização do Verdete não se mostrou eficiente. O meio de cultura Aleksandrov limitou o crescimento dos fungos por possuir baixa quantidade de glicose e não possuir fonte de N.

Palavras-chave: Verdete. Glauconita. Biossolubilização. Ácidos orgânicos.

¹Comitê orientador: Gilberto de Oliveira Mendes (UFU) e Cícero Naves de Ávila Neto (UFU)

ABSTRACT

DUARTE, LORRANE MARQUES. Extraction of potassium from Verdete rock applying organic acids and fungi. 2019. Dissertation (Master's degree in Environment and Environmental Quality) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG¹

Brazil imports most of the potassium (K) that is applied as fertilizer in agriculture. This happens because Brazilian sources of high solubility K are still underexploited and those of low solubility, such as the Verdete rock, require the development of technologies that make it feasible to use in agriculture. Biosolubilization may be one of these technologies for producing potassic fertilizers from low-solubility rocks. Filamentous fungi produce, as part of their metabolic activity, organic acids capable of solubilizing minerals and make nutrients available. Organic acids solubilize minerals through acidolysis, caused by protons released from carboxyl groups, and by complexation of the metals present in the structure of the mineral. Thus, in this work the extraction of K from Verdete rock was evaluated by means of solubilization by organic acids or by microorganisms producing these acids. The experiments were carried out in 125 mL erlenmeyers with 40 mL of citric acid solution or oxalic acid at a concentration of 2% (w v) and 0.4 g of Verdete. The erlenmeyers were incubated under 100 rpm shaking and destructive samples were collected at 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96 and 120 h with 3 replicates. Another experiment was carried out with oxalic acid concentrations of 2, 4, 6, 8 and 10% incubated for 12, 24, 48 and 72 h with Verdete. Samples were filtered and analyzed for soluble K concentration by flame photometry. The solubilization of K by fungi was evaluated in 250 mL erlenmeyers containing 100 mL of the Aleksandrov medium, with the K source being replaced with 0.2% of Verdete. Filamentous fungi *Penicillium pinophilum*, *Penicillium islandicum*, *Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus niger* and *Eupenicillium ludwigii* were tested. The erlenmeyers were incubated on an orbital shaker for 5 days under shaking at 150 rpm at 30 °C. Oxalic acid was more efficient in the solubilization of K compared to citric acid, releasing up to 6.5% of the K contained in Verdete, whereas citric acid released 2.3% of K. Solubilization with oxalic acid is dependent on the concentration of the acid and the reaction time, the latter being the factor with the greatest effect on the solubilization. X-ray diffraction analysis of the remaining solids and the material in solution after attack with oxalic acid indicated that K is solubilized from the mica component of Verdete, forming potassium oxalate ($K_2C_2O_4$). The direct application of organic acid-producing fungi to Verdete solubilization was not efficient. The culture medium Aleksandrov limited fungal growth due to its low concentration of glucose and absence of a nitrogen source.

Keywords: Verdete. Glauconite. Biosolubilization. Organic acids.

¹ Advisory committee: Gilberto de Oliveira Mendes (UFU) and Cícero Naves de Ávila Neto (UFU)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - UMA NOVA PERSPECTIVA PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES POTÁSSICOS.....	13
2.1. Potássio nas plantas	13
2.2. Potássio no solo	13
2.3. Caracterização e ocorrência de minerais potássicos.....	14
2.4. Reservas de K no Brasil.....	15
2.5. Micro-organismos solubilizadores de K.....	17
2.6. Produção de ácidos orgânicos por micro-organismos	18
3. EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DA ROCHA VERDETE EMPREGANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS E FUNGOS	20
3.1. INTRODUÇÃO	22
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.2.2. Solubilização de Verdete por fungos em meio Aleksandrov.....	25
3.2.3. Solubilização de Verdete com soluções de ácidos orgânicos.....	26
3.2.4. Solubilização de Verdete sob distintas concentrações de ácido oxálico e tempos de reação.....	26
3.3. RESULTADOS.....	27
3.3.1. Solubilização de Verdete por fungos em meio Aleksandrov.....	27
3.3.2. Solubilização de Verdete com soluções de ácidos orgânicos.....	28
3.3.3. Solubilização de Verdete sob distintas concentrações de ácido oxálico e tempos de reação.....	28
3.4. DISCUSSÃO	32
3.5. CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os solos brasileiros são, na sua maioria, caracterizados pelo avançado grau de intemperismo, elevada acidez e baixa disponibilidade de nutrientes (GOEDERT, 1983). Nessas condições, para aumento da produtividade agrícola, há a necessidade de aplicação de corretivos e fertilizantes (MARTINS et al., 2008). Segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), cerca de 70% dos fertilizantes aplicados no Brasil são provenientes de importação, o que evidencia a fragilidade desse setor quanto a variações nos custos de produção, dada a dependência de insumos externos.

O potássio (K) é um dos dez elementos mais comuns na crosta terrestre e um dos macronutrientes mais utilizados pela planta. No entanto, os solos brasileiros apresentam carência desse elemento. Isso se deve à constituição da rocha de origem dos solos, à mineralogia dos solos intemperizados e também porque parte da forma solúvel, além de ser removida pelas culturas, é lixiviada no perfil do solo devido à baixa capacidade de troca catiônica (CTC) da maioria dos solos brasileiros (KIMPARA, 2003).

Considerando essa baixa fertilidade dos solos brasileiros, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), órgão público vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), realizou levantamento de uma série de fontes alternativas de rochas e minerais para a produção de fertilizantes, buscando valorizar as reservas brasileiras (LUZ et al., 2010b). Porém, a exploração dessas fontes requer o desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem sua utilização na agricultura. O emprego de micro-organismos, por exemplo, para solubilização de K, tem demonstrado potencial promissor, já que alguns estudos demonstram possibilidade de solubilização parcial dos minerais em poucos dias (BRANDÃO; LOPES-ASSAD; ANTONINI, 2014; MAURYA; MEENA; MEENA, 2015), processo esse chamado de bioassolubilização.

Existem diversos estudos reportando a bioassolubilização de fósforo (P) por micro-organismos (ALORI; GLICK; BABALOLA, 2017a) e alguns relatam a bioassolubilização de K (SILVA et al., 2015; RAMOS, 2016; BRANDÃO; LOPES-ASSAD; ANTONINI, 2014). A bioassolubilização de P resulta da produção de ácidos orgânicos pelos micro-organismos. Esses ácidos solubilizam os minerais fosfatados por meio de acidólise, provocada por prótons liberados de grupos carboxila que substituem os cátions do mineral, e da complexação dos metais presentes na estrutura do mineral (JONES, 1998). Durante a solubilização, há aumento da concentração de cátions liberados do mineral na solução, tendendo ao equilíbrio e restringindo a solubilização (ROBINSON; SYERS; BOLAN, 1992). Dessa forma, as reações

de complexação também contribuem para a retirada dos cátions da solução, alterando o ponto de saturação da solução e, consequentemente, aumentando a taxa de dissolução (WELCH; TALTON; BANFILED, 2002). Tendo em vista esse modo de ação dos ácidos orgânicos, é provável que minerais potássicos também possam ser solubilizados por micro-organismos solubilizadores de fosfato e/ou por ácidos orgânicos produzidos por estes.

Os fungos filamentosos apresentam, como parte de sua atividade metabólica, um potente sistema secretório de ácidos e enzimas capazes de solubilizar materiais e disponibilizar nutrientes (GRIMM et al., 2005; GUEBEL; DARIAS, 2001). Entre os fungos filamentosos ascomicetos, o *Aspergillus niger* tem sido amplamente utilizado em estudos de solubilização de pó de rocha (LOPES-ASSAD et al., 2006, 2010). A biossolubilização promovida por *A. niger* ocorre pela produção e liberação de ácidos orgânicos, tais como ácido cítrico e oxálico, e pela acidificação do meio por extrusão de H⁺ resultante de processos metabólicos (MEHTA; CHITRANGADA; PANDEY, 2010).

O padrão de produção de ácidos orgânicos é uma característica específica de um isolado microbiano e também depende da exposição a diferentes condições de cultivo (ANTOUN; REYES; BERNIER, 1999; CHUANG et al., 2007). Portanto, é razoável supor que estudos sobre mecanismos de solubilização de K a partir de minerais distintos sejam necessários no contexto de estabelecer novas possibilidades para a aplicação destes micro-organismos em processos para produção biotecnológica de fertilizantes potássicos. Nesse cenário, a prospecção de micro-organismos e metabólitos microbianos para biossolubilização de minerais, especialmente fontes alternativas de K, é uma etapa essencial para o desenvolvimento de novos processos e tecnologias para a indústria de fertilizantes no Brasil, uma vez que o manejo racional de fertilizantes possui grande importância para a humanidade no contexto atual.

Para muitas culturas agrícolas, em decorrência das características dos solos, não é possível se obter produtividade ótima sem a adição de fontes de K, pois ele atua em processos metabólicos importantes nas plantas na regulação da água nas plantas, na resistência das culturas à seca, salinidade, calor ou frio, bem como resistência a pragas e patógenos (ZÖRB; SENBAYRAM; PEITER, 2014). Por outro lado, sabe-se também que o K é um recurso não renovável e que as reservas globais podem ser consumidas dentro dos próximos séculos (RESENDE, 2006). Por isso, além de otimizar os métodos de utilização deste bem não-renovável, é necessário propor alternativas mais econômicas e ambientalmente sustentáveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - UMA NOVA PERSPECTIVA PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES POTÁSSICOS

2.1. Potássio nas plantas

O potássio (K) é um elemento essencial para o crescimento das plantas, atuando na ativação de vários sistemas enzimáticos, muitos deles participantes dos processos de fotossíntese e respiração. Atua também na manutenção de água nas plantas por meio da abertura e fechamento dos estômatos, na regulação osmótica e na resistência da planta à incidência de pragas (MARSCHNER, 1995). Desse modo, o K desempenha papel importante na resistência das culturas à seca, salinidade, calor ou frio, bem como resistência a pragas e patógenos (ZÖRB; SENBAYRAM; PEITER, 2014). Após o cálcio, o K é o elemento metálico mais abundante no citoplasma das células das folhas. As plantas fertilizadas podem absorver substancialmente mais do que suas necessidades metabólicas, o que é chamado consumo "de luxo" (LAVELLE; SPAIN, 2008). O K é absorvido da solução do solo em grandes quantidades pelas raízes na forma do íon K⁺ (MEURER, 2003)

No tecido vegetal, o K possui alta redistribuição, portanto, os sintomas de sua deficiência aparecem nas folhas mais velhas (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). O K é redistribuído na planta através do floema e xilema em resposta às mudanças nas exigências metabólicas (MARSCHNER, 1995). No estágio inicial da carência de K, aparecem manchas espalhadas irregularmente por toda a superfície foliar e nos espaços entre as nervuras. Com a evolução dos sintomas, as manchas se unem formando faixas cloróticas ou avermelhadas nas margens das folhas velhas, com posterior necrose dos tecidos (DELL; MALAJACZUK; GROVE, 1995; SILVEIRA; ET, 1999). A deficiência de K diminui a fotossíntese e aumenta a respiração, reduzindo o suprimento de carboidratos e, por conseguinte, o crescimento da planta (ANDRADE; FONSECA; GOMIDE, 2000).

2.2. Potássio no solo

O K é um elemento componente de fertilizantes amplamente utilizado na agricultura. É um dos dez elementos mais comuns na crosta terrestre. No entanto, a maioria dos solos brasileiros apresentam carência desse elemento. Isso se deve à constituição da rocha de origem dos solos e também porque parte da forma solúvel, além de ser removida pelas culturas, é lixiviável no perfil do solo. Outro fato que influiu na retenção de K no solo é a capacidade de

troca catiônica (CTC), considerando que a maioria dos solos brasileiros possuem baixa CTC esses solos também possuem baixa capacidade de armazenamento de K (KIMPARA, 2003).

O K disponível/móvel no solo provém do intemperismo de minerais primários como as micas e feldspatos (FANNING et al., 1989; HUANG, 1989). É o segundo nutriente requerido em maiores quantidades pelas culturas, ficando atrás somente do nitrogênio (RESENDE, 2006). No entanto, ao contrário do N, que pode ser disponibilizado por processos de fixação biológica ou industrial a partir do N₂ atmosférico, não há fontes renováveis de K, de modo que sua disponibilidade às plantas depende essencialmente das reservas do solo e da aplicação de fertilizantes (RESENDE, 2006).

A maioria dos solos agrícolas contém concentrações significativas de K, mas somente uma pequena quantidade está disponível para as plantas durante todo período de seu desenvolvimento. As formas de ocorrência do K no solo são: 1) estrutural - presente nas fases minerais formadoras do solo; 2) entre as camadas lamelares nas principais fases formadoras do solo, como feldspatos; 3) na forma solúvel, em contato com a matéria orgânica ou em minerais de K de alta solubilidade (BEZERRA et al., 2004).

Outro fato importante é que a retirada da cobertura vegetal afeta diretamente a quantidade de K presente no solo, uma vez que o nutriente é muito móvel, podendo levar a maiores perdas por lixiviação (LIKENS; DRISCOLL; USO, 1994). Isso se deve ao K presente na parte aérea de plantas, que permanece quase que totalmente na forma iônica dentro do tecido vegetal (ROSOLEM et al., 2006).

Conforme descrito acima, o K é encontrado em minerais que, ao serem intemperizados, liberam-no para a solução do solo, onde será absorvido pelas plantas (FANNING et al., 1989). Os minerais secundários, produtos da intemperização dos primários, também podem apresentar K na sua estrutura, por esse motivo constituem fontes potenciais de K (MELO; MEURER; PINTO, 2004).

2.3. Caracterização e ocorrência de minerais potássicos

Os silicatos ricos em K, como o feldspato potássico, a muscovita e a leucita, contêm entre 10 e 20% de K₂O equivalente (unidade convencional que expressa o potássio contido na rocha) e são abundantes na crosta. No entanto, não constituem importantes fontes de K, pois não são solúveis em água e suas estruturas não são rompidas com facilidade por meios artificiais (OLIVEIRA, 2008). O aproveitamento de rochas ígneas como fonte de K limita-se a áreas de exploração de outras substâncias, onde o K é obtido como subproduto.

Os depósitos evaporíticos constituem as mais importantes fontes de sais de K, pois os sais derivados desses depósitos são muito solúveis em água e podem ser explorados e processados mais facilmente. Esses depósitos evaporíticos são encontrados em ambientes onde a razão de evaporação excede a razão de precipitação ou outra chegada de água. Tais ambientes podem ser tanto de características continentais como marinhas, desde desertos até mares hipersalinos. Geralmente, ocorrem nas latitudes de 30° N e S, onde os ventos frios descendem. Porém podem ocorrer em áreas tão diversas como na Antártica ou em regiões equatoriais onde o clima é controlado por cinturões orográficos (SILVA; SCHREIBER; SANTOS, 2000).

Os principais compostos evaporíticos de K são: silvita (KCl), contendo 63% de K_2O ; carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), contendo 17% de K_2O ; cainita ($KCl.MgSO_4.3H_2O$), contendo 19% de K_2O ; langbeinita ($K_2SO_4.2MgSO_4$), contendo 23% de K_2O ; polialita ($K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$), contendo 15,6% de K_2O ; schoenita ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$), contendo 23,4% de K_2O e singernita ($K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$), contendo 28% de K_2O (OLIVEIRA, 2008). Dentre esses, em virtude do alto teor de K, o mineral mais importante é a silvita, embora a carnalita, a cainita e a langbeinita sejam também exploradas comercialmente como fonte de K. Nos depósitos evaporíticos ocorre, frequentemente, a mistura silvita e halita, denominada de silvinita ($KCl+NaCl$), constituindo-se no principal minério de K (OLIVEIRA, 2006).

Neste contexto o fertilizante potássico mais produzido e consumido pela agricultura mundial é o cloreto de potássio, o qual provém de minerais potássicos extraídos de jazidas que se encontram em 12 países. O país que detém as maiores reservas de K é o Canadá, seguido da Bielorrússia e Rússia (RODRIGUES; COSTA; BATISTA, 2012; OLIVEIRA, 2006).

2.4. Reservas de K no Brasil

As reservas de K de silvinita e carnalita no Brasil são da ordem de 14,4 bilhões de toneladas de K_2O (OLIVEIRA, 2016). Os depósitos mais explorados encontram-se no estado de Sergipe, os quais foram descobertos em 1963 durante trabalhos de prospecção de petróleo na região (OLIVEIRA, 2006). Esses depósitos encontram-se nas sub-bacias evaporíticas de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, municípios de Rosário do Catete, Carmópolis e Santa Rosa de Lima. Dessas reservas, apenas 112 milhões de toneladas de silvinita se definiram passíveis de serem exploradas após a introdução de índices de abatimento geológico e parâmetros de minerabilidade (OLIVEIRA, 2006).

O estado do Amazonas também possui depósitos de silvinita que foram descobertos em 1955 durante o programa de pesquisa de petróleo pela PETROBRAS. Posteriormente, foram

descobertos ocorrências de depósitos em outras áreas do médio Amazonas, região de Tapajós, de Nhamundá-Trombetas e de Nova Olinda-Maués. De acordo com o Sumário Mineral Brasileiro essas reservas de silvinita descobertas somam um bilhão de toneladas, no entanto, ainda não são exploradas (OLIVEIRA, 2006).

Nesse sentido, a produção de fertilizantes potássicos no Brasil, iniciada em 1985, está restrita ao Complexo Mina/Usina Taquari/Vassouras, no Estado de Sergipe, operado pela Companhia Mosaic Fertilizantes S.A. A produção se dá por lavra subterrânea convencional, sendo o minério silvinita lavrado pelo método câmaras e pilares retangulares, com beneficiamento com flotação (CAVALCANTE; BALTAR; SAMPAIO, 2005).

Outra rocha existente no Brasil que pode ser utilizada como fonte para a produção de fertilizantes potássicos é o glauconito, pertencendo ao grupo das micas. É constituído por metassedimentos pelíticos, como glauconita e quartzo. Essa rocha ocorre na Serra da Saudade, no municípios de Cedro de Abaeté, na região do Alto Paranaíba (MG). A formação é constituída por folhetos intercalados com Verdetes e fosforita, sendo K^+ o cátion interlamelar predominante (VARELLI et al., 1992). Este mineral também está inserido no município de São Gotardo, localizado em Minas Gerais. As ocorrências de pelitos esverdeados dispersam-se pela região em afloramentos contínuos, com espessura média de 70 m (MOREIRA, 2015).

A mineralogia do glauconito é composta por quartzo, feldspato potássico, albite, mica branca, glauconita, dando a cor verde à rocha. O Verdete de Abaeté apresenta cerca de, 11,4% de K₂O (EICHLER, 1983). Desta forma, o Verdete desta localidade pode ser considerado uma potencial fonte alternativa de K.

Outra possível fonte de K para a produção de fertilizantes é a rocha fonolito, localizada no município de Poços de Caldas, MG. A rocha tem origem vulcânica e possui na sua composição mineralógica microclina ($KAlSi_3O_8$), ortoclásia ($KAlSi_3O_8$), andesina $[(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8]$ e nefelina $[(Na,K)AlSiO_4]$. O teor de potássio estimado dessa rocha é de cerca de 9% de K₂O (TEIXEIRA et al., 2012).

Apesar de possuir reservas de K, a produção brasileira de fertilizantes potássicos é baixa, suprindo apenas 5% do volume consumido internamente (OLIVEIRA, 2016). Isso deve-se principalmente à ocorrência limitada de reservas de sais de K solúveis, além do alto custo, dificuldades operacionais e riscos ambientais de exploração, como é o caso da carnalita no estado de Sergipe e da silvita no estado do Amazonas (OLIVEIRA; SOUZA, 2001). Esses fatos dificultam a produção comercial no país, uma vez que para os depósitos de minerais de baixa solubilidade não existe tecnologia em escala industrial que viabilize a exploração.

Nesse cenário, a aplicação de micro-organismos para biossolubilização de fontes alternativas de K apresenta-se como possibilidade para o desenvolvimento de novos processos e tecnologias para a indústria de fertilizantes no Brasil, de forma a diminuir a dependência do país de fontes externas.

2.5. Micro-organismos solubilizadores de K

Alguns estudos tem proposto o emprego de micro-organismos para solubilização de K, o que tem demonstrado potencial promissor, já que algumas pesquisas demonstram possibilidade de obtenção de significativa solubilização dos minerais em poucos dias. A tabela 1 apresenta os teores de K solubilizado por algumas espécies de micro-organismos, dentre fungos e bactérias, em estudos realizados com rochas potássicas brasileiras de baixa solubilidade.

Tabela 1: Teores de K biossolubilizado a partir de rochas potássicas brasileiras.

Micro-organismo	Fonte de K	Teor de K (% K ₂ O)	Meio de cultura	% de K solubilizado ^a	Referência
<i>Aspergillus niger</i> - CCT-4355	Fonolito	8,46	MCAN ^c	16,8	(BRANDÃO; LOPES-ASSAD; ANTONINI, 2014)
<i>Penicillium simplicissimum</i> CMSV 947	Verdete	7,1 ^b	MISK ^d	1,14	(RAMOS, 2016)
<i>Penicillium sp</i> CMSV 798	Verdete	7,1 ^b	MISK ^d	0,82	(RAMOS, 2016)
<i>Burkholderia sp</i> B30	Fonolito	8,0	MISK ^d	5,7	(SILVA et al., 2015)
<i>Aspergillus sp</i>	Fonolito	8,0	MISK ^d	2,6	(SILVA et al., 2015)

^a Calculado a partir dos valores de K solubilizado em relação ao total de K adicionado com a rocha.

^b Como os autores não reportaram o teor de K do material utilizado, foi assumido o valor médio reportado na literatura para a rocha Verdete (SANTOS et al., 2015).

^c Meio de cultura líquido adaptado para *A. niger* (4 g L⁻¹ de pó de rocha, 2,85 g L⁻¹ de citrato de sódio, 1 g L⁻¹ de fosfato de amônio, 0,5 g L⁻¹ de sulfato de magnésio, 0,132 g L⁻¹ cloreto de cálcio e 10 g L⁻¹ de glicose e pH ajustado para 7,0 BRANDÃO; LOPES-ASSAD; ANTONINI, 2014)

^d Meio Microrganismos Solubilizadores de K (1 litro: 5,0 mL da solução de NH₄H₂PO₄ 10%; 2 mL CaCl₂.2H₂O 1%; 2 mL MgSO₄.2H₂O 1%; 1 mL FeCl₃ 1%; Na₂MoO₄.2H₂O 0,1% e 1% do pó de rocha como única fonte de K SILVA et al., 2015)

Existem diversos estudos reportando a biossolubilização de fósforo (P) por micro-organismos (ALORI; GLICK; BABALOLA, 2017a), por meio da produção de ácidos orgânicos que solubilizam os minerais fosfatados por meio de acidólise, provocada por prótons liberados

de grupos carboxila, e da complexação dos metais presentes na estrutura do mineral (JONES, 1998). Dessa forma, as reações de complexação também contribuem para a retirada dos cátions da solução, alterando o ponto de saturação da solução e, consequentemente, aumentando a taxa de dissolução (WELCH; TALTON; BANFILED, 2002). Tendo em vista esse modo de ação dos ácidos orgânicos, é provável que minerais potássicos também possam ser solubilizados por micro-organismos solubilizadores de fosfato e/ou por ácidos orgânicos produzidos por estes.

2.6. Produção de ácidos orgânicos por micro-organismos

Uma ampla gama de ácidos orgânicos pode ser produzida durante o metabolismo de fungos e bactérias (ALORI; GLICK; BABALOLA, 2017). Os fungos normalmente se destacam na produção de ácidos orgânicos, liberando elevadas concentrações destes no ambiente circundante. Para estes micro-organismos, a capacidade de acidificar seu ambiente lhes confere uma vantagem competitiva, pois a acidificação inibe o crescimento da maioria das bactérias de rápido crescimento e muitos fungos que não podem crescer em pH abaixo de 3 (MAGNUSON; LASURE, 2004a).

O ácido cítrico, por exemplo, é um dos produtos metabólicos produzidos pela espécie de fungo *A. niger*. Esse ácido possui propriedades quelantes que, em conjunto com o aumento da solubilidade da maioria dos compostos metálicos em pH ácido, podem permitir que o fungo cresça em ambientes onde os metais estão presentes em concentrações muito baixas ou em estado insolúvel (BEHERA; SINGDEVSACHAN; DUTTA, 2014). Outros tipos de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como ácido succínico, fumárico, glicônico, itacônico, láctico, mágico, micofenólico e oxálico, que podem ser produzidos por algumas espécies de fungos, também são efetivos na solubilização de minerais (BEHERA; SINGDEVSACHAN; DUTTA, 2014). Uma maior compreensão dessa capacidade dos fungos em produzir ácidos orgânicos em altas concentrações permitirá uma maior exploração desses organismos em distintos processos biotecnológicos (MAGNUSON; LASURE, 2004).

A biossolubilização de minerais é, sem dúvida, uma promissora área de investigação, com múltiplas possibilidades de aplicação em condições *in situ*, por exemplo, no solo, ou *ex situ*, por exemplo, em uma rota industrial de solubilização de minerais (GADD, 2010; GADD et al., 2014). Nesse cenário, micro-organismos e metabólitos microbianos podem ser utilizados para biossolubilização de minerais, especialmente fontes alternativas de K, é uma etapa essencial para o desenvolvimento de novos processos e tecnologias para a indústria de fertilizantes no Brasil.

Considerando as reservas limitadas de minerais potássicos de alta solubilidade no Brasil e que essas fontes não são renováveis, a busca por fontes e vias alternativas para a produção de fertilizantes K se torna cada vez mais necessária (OLIVEIRA; SOUZA, 2001). O país possui reservas minerais de K de baixa solubilidade como o Verdete de Cedro de Abaeté MG que não podem ser exploradas utilizando as tecnologias atuais. Sendo assim, além de otimizar os métodos de utilização deste bem não renovável, é necessário propor alternativas mais econômicas e ambientalmente sustentáveis (RESENDE, 2006). Os ácidos orgânicos produzidos pelos fungos podem solubilizar os minerais potássicos e se tornar um dessas vias alternativas para a produção de fertilizantes, pois acidificam o meio e liberam o K retido na estrutura do mineral através da solubilização (JONES, 1998).

3. EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DA ROCHA VERDETE EMPREGANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS E FUNGOS

RESUMO

DUARTE, LORRANE MARQUES. Extração de potássio a partir da rocha verdete empregando ácidos orgânicos e fungos. 2019. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

O Brasil importa cerca de 95% dos fertilizantes potássicos empregados na agricultura. Nesse contexto, a busca por fontes e vias alternativas para a produção de fertilizantes potássicos é cada vez maior. Como fonte destaca-se a rocha silicatada Verdete, com teores médios de 10% de K₂O. Nesse trabalho, avaliou-se a disponibilização do K contido no Verdete por meio de solubilização por ácidos orgânicos ou por micro-organismos produtores desses ácidos. Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 125 mL com 40 mL de solução de ácido cítrico ou oxálico à concentração de 2% (m/v) e 0,4 g de Verdete. Os erlenmeyers foram incubados sob agitação de 100 rpm e amostras destrutivas foram coletadas às 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96 e 120 h, com 3 repetições. Outro experimento realizado foi com as concentrações de ácido oxálico de 2, 4, 6, 8 e 10% para os tempos de 12, 24, 48 e 72 h. As amostras foram filtradas e analisadas quanto à concentração de K solúvel por fotometria de chama. A solubilização de K por fungos foi avaliada em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL do meio Aleksandrov, sendo a fonte de K substituída por 0,2% de Verdete. Foram testados os fungos filamentosos *Penicillium pinophilum*, *Penicillium islandicum*, *Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus niger* e *Eupenicillium ludwigii*. Os erlenmeyers foram incubados em agitador orbital durante 5 dias sob agitação de 150 rpm à temperatura de 30 °C. O ácido oxálico se mostrou melhor agente de solubilização do K em comparação ao ácido cítrico, alcançando concentrações de K solúvel 275% superiores. A solubilização com ácido oxálico é dependente da concentração do ácido e do tempo de reação, sendo este último o fator com maior efeito na solubilização. Análises de difração de raios X dos sólidos remanescentes e do material em solução após ataque com ácido oxálico, indicaram que o K é solubilizado partindo das micas que compõe o Verdete, formando oxalato de potássio. Por outro lado, a aplicação direta de fungos produtores de ácidos orgânicos para solubilização do Verdete não se mostrou eficiente, provavelmente por causa de limitações nutricionais do meio de cultura empregado no ensaio.

Palavras-chave: Verdete. Glauconita. Biossolubilização. Ácidos orgânicos.

ABSTRACT

DUARTE, LORRANE MARQUES. Extraction of potassium from Verdete rock applying organic acids and fungi. 2019. Dissertation (Master's degree in Environment and Environmental Quality) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG

Brazil imports about 95% of the potassic fertilizers used in agriculture. In this context, the search for alternative sources and routes for the production of K fertilizers is increasing. As a source, the silicate rock Verdete stands out, with average contents of 10% of K₂O. In this work, it was evaluated the extraction of K from Verdete rock by solubilization with organic acids or by microorganisms producing these acids. The experiments were carried out in 125 mL erlenmeyers with 40 mL of citric or oxalic acid solution at concentration of 2% (w/v) and 0.4 g of Verdete. The erlenmeyers were incubated under 100 rpm shaking and destructive samples were collected at 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96 and 120 h with 3 replicates. Another experiment was carried out with oxalic acid concentrations of 2, 4, 6, 8 and 10% incubated for the 12, 24, 48 and 72 h with Verdete. Samples were filtered and analyzed for soluble K concentration by flame photometry. K solubilization by fungi was evaluated in 250 mL erlenmeyers containing 100 mL of the Aleksandrov medium, with the K source being replaced by 0.2% of Verdete. Filamentous fungi *Penicillium pinophilum*, *Penicillium islandicum*, *Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus niger* and *Eupenicillium ludwigii* were tested. The erlenmeyers were incubated on an orbital shaker for 5 days under shaking at 150 rpm and 30 °C. Oxalic acid was shown to be a better solubilizing agent for K compared to citric acid, reaching concentrations of soluble K up to 275% higher. The solubilization with oxalic acid is dependent on the concentration of the acid and the reaction time, the latter having the greatest effect on the solubilization. X-ray diffraction analyzes of the remaining solids and the material in solution after attack with oxalic acid indicated that K is solubilized from the mica composing the Verdete, forming potassium oxalate as product. On the other hand, the direct application of organic acid-producing fungi to solubilize the Verdete was not efficient, probably because of nutritional limitations of the culture medium used in the assay.

Keywords: Verdete. Glauconite. Biosolubilization. Organic acids.

3.1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos fertilizantes aplicados na agricultura brasileira é proveniente de importação (Associação Nacional para Difusão de Adubos – ANDA). A situação mais crítica é a dos fertilizantes potássicos, cujas importações representam cerca de 95% do consumo. Em 2015, os principais fornecedores de fertilizantes potássicos foram o Canadá (34%), a Bielorrússia (20%), a Rússia (17%) e a Alemanha (15%), os quais, juntos, forneceram cerca de 4,3 Mt de K₂O, correspondendo a um valor de importação de US\$ 2,16 bilhões (LIMA; NEVES, 2018). Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a exploração de minerais potássicos localizados no território brasileiro pode diminuir a dependência externa e reduzir custos da agricultura.

O Brasil possui reservas de K que compreendem minérios de alta solubilidade, como a silvinita e a carnalita (OLIVEIRA, 2016), e de baixa solubilidade, como o Verdete, que apresenta cerca de 11,4% de K₂O (EICHLER, 1983). O Verdete é uma rocha constituída de glauconita, quartzo, feldspato potássico, albita e mica branca. Os depósitos, estimados em centenas de milhões de toneladas, ocorrem, entre outros, nos municípios de Matutina, Cedro e Cedro do Abaeté, no estado de Minas Gerais (LUZ et al., 2010). Rochas silicatadas, tais como o Verdete, têm sido apontadas como fontes alternativas de nutrientes para a agricultura. Entretanto, a viabilidade de uso dessas rochas depende de pesquisas que investiguem processos físicos, químicos e biológicos para melhorar a disponibilidade de nutrientes, em particular o K (LUZ et al., 2010).

Para viabilizar esses processos, muitos fungos e bactérias têm sido estudados quanto à capacidade de biossolubilização de minerais. Os fungos pertencentes aos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*, por exemplo, estão sendo utilizados em pesquisas e processos que visam a solubilização de rochas ricas em nutrientes para fertilização do solo, devido à sua capacidade de produzir grandes quantidades de ácidos orgânicos (BEHERA; SINGDEVSACHAN; DUTTA, 2014). Dentre os ácidos produzidos por fungos, podem-se citar o ácido cítrico, glicônico, oxálico, dentre outros (JOOSTEN et al., 2008; MAGNUSSON; LASURE, 2004; MENDES et al., 2014).

Os ácidos orgânicos dissolvem minerais por uma ação combinada de complexação e ataque ácido (JONES, 1998). Nas reações de complexação, alguns ácidos orgânicos formam quelatos com os cátions presentes nos minerais, resultando em ligações de alta estabilidade e, assim, possibilitam a solubilização dos componentes do mineral que estavam ligados a esses

cátions (JONES, 1998). Os ácidos orgânicos diferem quanto à eficiência na solubilização de minerais, o que depende das características químicas dos mesmos, como número e posição de grupos carboxila e hidroxila, da constante de estabilidade do complexo ácido orgânico-metal, da concentração do ácido e do tipo de metal em solução, além do pH da solução (BOLAN et al., 1994; JONES, 1998; KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 1994; WHITELAW, 1999). Para minerais fosfatatos, por exemplo, os ácidos oxálico e cítrico têm se destacado na solubilização de rochas de diferentes origens (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 1994; MENDES et al., 2014).

A definição do ácido orgânico e das condições da reação são importantes para o desenvolvimento de esquemas biotecnológicos para a solubilização microbiana de minerais, uma vez que as condições de cultivo podem ser manipuladas para favorecer a produção de ácidos orgânicos com alta eficiência de solubilização (MENDES et al., 2014). Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo avaliar a disponibilização de K contido no Verdete por meio de solubilização por ácidos orgânicos ou por micro-organismos produtores desses ácidos. A hipótese do trabalho é que os fungos filamentosos *Penicillium pinophilum* (FS24), *Penicillium islandicum* (FS41), *Penicillium purpurogenum* (FS55), *Aspergillus niger* (FS1), e *Eupenicillium ludwigii* (FS27) e seus metabólitos possuem capacidade de biossolubilização de minerais potássicos.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

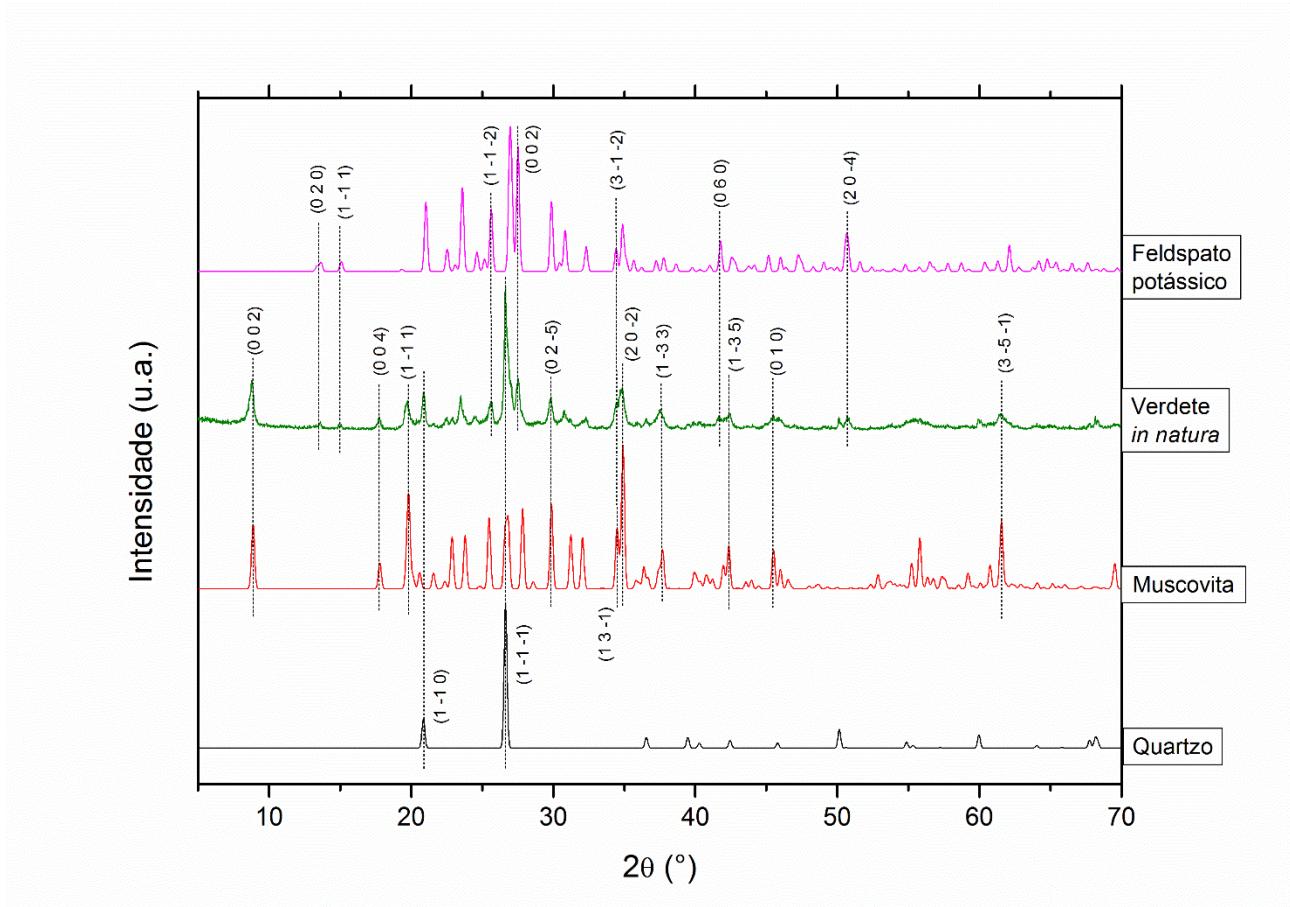
3.2.1. Fonte de potássio

A fonte de K utilizada foi o Verdete coletado no município de Cedro do Abaeté-MG. O material utilizado foi moído e peneirado em peneira de granulometria de 200 mesh. A caracterização química (Tabela 1) foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX) (SAFATLE, 2018). A caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX) indica que o Verdete é composto essencialmente por aluminossilicatos, com picos de difração explicados a partir de planos cristalinos presentes em feldspatos potássicos, em micas (muscovita e glauconita) e em quartzo (Figura 1) (SAFATLE, 2018).

Tabela 1: Composição química do Verdete de Cedro de Abaeté – MG (SAFATLE, 2018)

Componente	Fração mássica %
SiO ₂	60,29
Al ₂ O ₃	16,04
K ₂ O	11,28
Fe ₂ O ₃	7,36
MgO	3,10
Br	1,35
TiO ₂	0,93
V ₂ O ₅	0,12
P ₂ O ₅	0,09
Rb ₂ O	0,06
MnO	0,05
ZrO ₂	0,03
ZnO	0,02
Cr ₂ O ₃	0,02
NiO	0,01

Figura 1: Difratograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté comparado a difratogramas padrão de feldspato potássico, muscovita e quartzo. Os números entre parênteses representam os planos de difração (SAFATLE, 2018).



3.2.2. Solubilização de Verdete por fungos em meio Aleksandrov

As espécies de fungos avaliadas quanto à capacidade de solubilização da fonte de K foram *Penicillium pinophilum* Hedgc, *Penicillium islandicum* Sopp, *Penicillium purpurogenum* Stoll, *Aspergillus niger* Tiegh. e *Eupenicillium ludwigii* Udagawa. Esses fungos são caracterizados como solubilizadores de minerais fosfatados e foram cedidos pelo Laboratório de Ecologia Microbiana, da Universidade Federal de Viçosa. Para preparo do inóculo, os fungos foram mantidos a 25 °C em placas de Petri contendo o meio de cultura batata dextrose ágar (BDA).

A solubilização de K foi avaliada em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL do meio Aleksandrov, composto por 0.5% glicose, 0.05% MgSO₄.7H₂O, 0.0005% FeCl₃, 0.01% CaCO₃ (HU et al., 2006), sendo a fonte de K substituída por 0.2% de Verdete. Cada isolado foi

inoculado nos frascos com cinco discos de micélio de 8 mm de diâmetro e incubado em agitador orbital durante 5 dias sob agitação de 150 rpm, à temperatura de 30 °C. Frascos não inoculados foram usados como controle.

Após a incubação, as culturas foram filtradas através de papel filtro quantitativo (poros 25 µm, 80 g/m²). Nos filtrados foram determinados a concentração de K e o pH. A concentração de K solúvel foi determinada por fotometria de chama.

O experimento foi realizado sob delineamento inteiramente casualizado (DIC) com três repetições. Os dados foram submetidos a análise de variância ($p < 0,05$).

3.2.3. Solubilização de Verdete com soluções de ácidos orgânicos

A solubilização do K contido no Verdete foi avaliada após reação com ácido cítrico ou ácido oxálico, à concentração de 2% (SILVA, 2017a), durante 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96 e 120 h. As reações foram realizadas em erlenmeyers de 125 ml contendo 0,4 g de Verdete e 40 ml de solução do ácido correspondente (10 mg/ml). Os controles foram incubados com água destilada. Os erlenmeyers foram colocados em agitador orbital sob agitação a 100 rpm, à temperatura de 30 °C.

Após decorrido cada tempo, as amostras foram filtradas através de papel filtro quantitativo (poros 25 µm, 80 g/m²). A concentração de K solúvel foi determinada por fotometria de chama. Para cada tempo, amostras destrutivas foram coletadas.

Os dados foram submetidos à análise de variância ($p < 0,05$) em esquema fatorial 2 x 9, sendo 2 ácidos e 9 tempos de incubação.

3.2.4. Solubilização de Verdete sob distintas concentrações de ácido oxálico e tempos de reação

A solubilização do K por ácido oxálico foi avaliada para os tempos de contato entre ácido e Verdete de 12, 24, 48 e 72 h, variando-se a concentração do ácido em cada tempo. Foram avaliadas as seguintes concentrações: 2, 4, 6, 8 e 10%. As reações foram realizadas em erlenmeyers de 125 ml contendo 0,4 g de Verdete e 40 ml de solução do ácido oxálico. Os controles foram incubados com água destilada. Os erlenmeyers foram colocados em agitador orbital sob agitação a 100 rpm, à temperatura de 30 °C.

Após decorridos os tempos, as amostras foram filtradas a vácuo através de membrana com poros de 0,45 µm. A fração insolúvel retida na membrana foi coletada e submetida a análise por difração de raios-X (DRX), assim como o Verdete *in natura*. A concentração de K solúvel

foi determinada por fotometria de chama no filtrado. O restante do filtrado foi evaporado em estufa de circulação forçada a 90 °C e o pó resultante foi submetido a análise por DRX. Para as análises de DRX, as amostras de pó das três repetições foram misturadas. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 6000 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e varredura contínua de 5° a 70° com taxa de <41,2° min $^{-1}$. A corrente e a voltagem do tubo de raios X operaram a 30 mA e 40,0 kV, respectivamente. Os difratogramas foram elaborados utilizando o software Origin 2019 Graphin & Analysis.

O experimento foi montando em DIC com três repetições em esquema fatorial 4 x 5, correspondendo a quatro tempos de reação (12, 24, 48 e 72 h) e cinco concentrações de ácido oxálico (2, 4, 6, 8 e 10%). Para cada tempo, amostras destrutivas foram coletadas. Os dados foram submetidos a análise de variância, sendo as médias de tratamentos comparadas pelo teste Tukey ($p < 0,05$). Adicionalmente, foi ajustado modelo de superfície de resposta relacionando o efeito das variáveis tempo e concentração de ácido oxálico sobre a quantidade de K solubilizada. Termos quadráticos ou de interação não significativos ($p > 0,1$) foram removidos, um a um, do modelo, visando obtenção de equação do modelo com apenas termos significativos. O software Minitab 18 foi usado nas análises do modelo de superfície de resposta e para construção dos gráficos de contorno.

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Solubilização de Verdete por fungos em meio Aleksandrov

No meio de cultura Aleksandrov suplementado com a rocha Verdete as concentrações de K solúvel nos meios inoculados com fungos não diferiram do controle não inoculado (Tabela 3). O pH também não diferiu significativamente, apresentando valor médio de 3,6.

Tabela 2: K solúvel em meio Aleksandrov suplementado com Verdete e inoculado com isolados fúngicos

Fungos	K solúvel (mg L $^{-1}$)
<i>Aspergillus niger</i>	6
<i>Penicillium pinophilum</i>	4,7
<i>Eupenicillium ludwigii</i>	4,3

Fungos	K solúvel (mg L ⁻¹)
<i>Penicillium islandicum</i>	4,7
<i>Penicillium purpurogenum</i>	6
Não inoculado	5,7

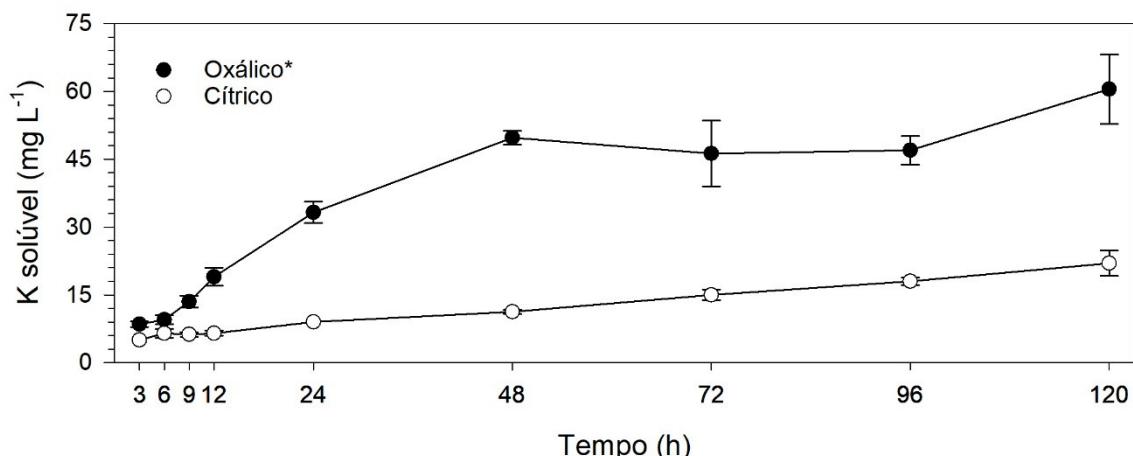
Tratamentos não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$).

3.3.2. Solubilização de Verdete com soluções de ácidos orgânicos

Os maiores níveis de solubilização do Verdete foram alcançados com o ácido oxálico, atingindo 6,5% de liberação do K presente no Verdete (Figura 2). Com ácido cítrico, apenas 2,3% do K contido no Verdete foi extraído.

Figura 2: K solubilizado a partir de Verdete com ácido oxálico ou ácido cítrico à concentração de 2% ao longo de 120 horas. Barras de erros representam o desvio padrão da média ($n = 4$).

*Diferença significativa entre os ácidos orgânicos (teste F, $p < 0,05$).

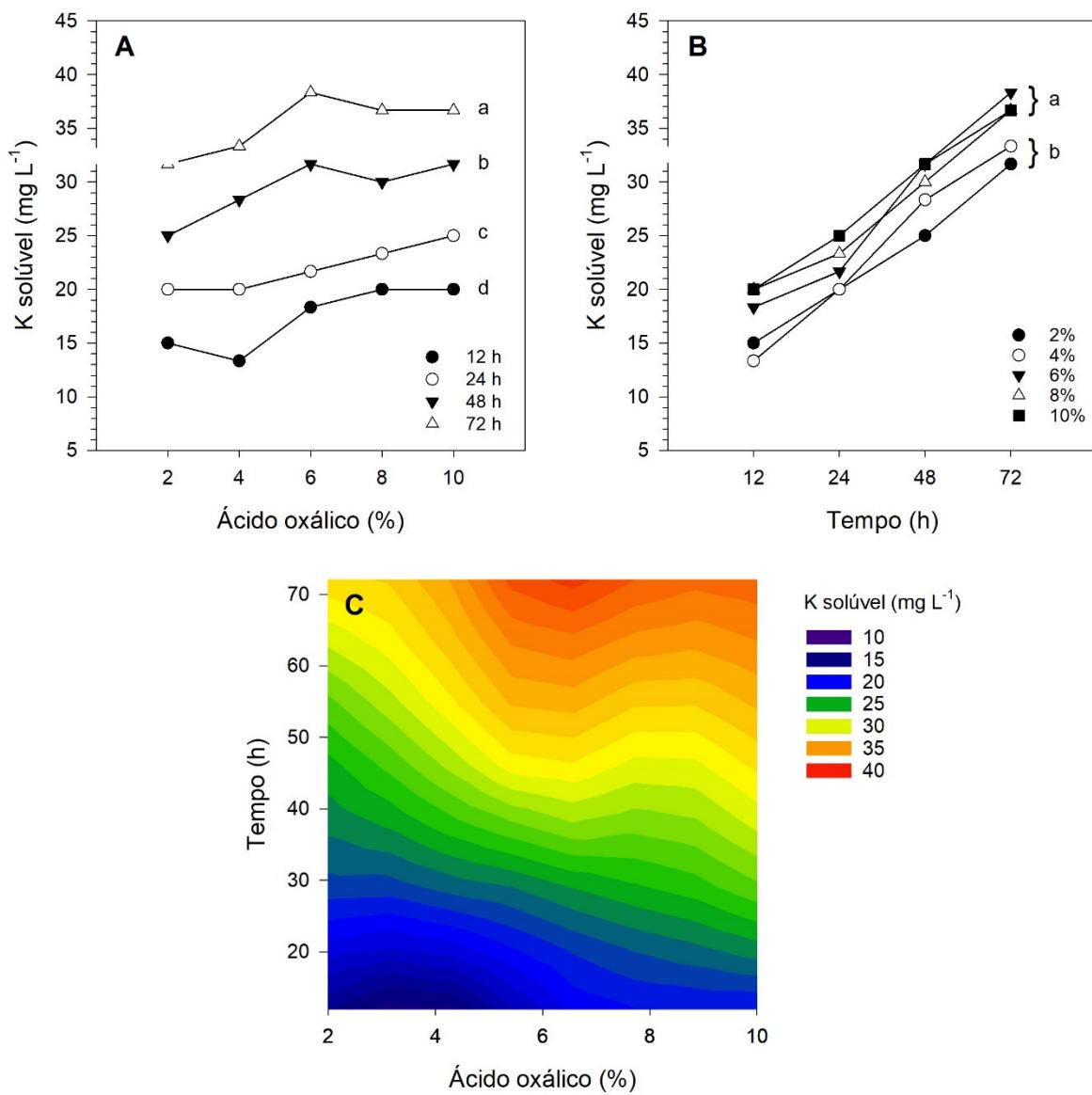


3.3.3. Solubilização de Verdete sob distintas concentrações de ácido oxálico e tempos de reação

O tempo de reação e a concentração de ácido oxálico influem na quantidade de K solubilizado a partir do Verdete, contudo não há interação significativa ($p = 0,73$) entre essas variáveis. O modelo ajustado pela metodologia de superfície de resposta composto por apenas coeficientes significativos, $K = 10,02 + 0,729 \text{ oxalato} + 0,2976 \text{ tempo}$, apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 88,1%. Independentemente da concentração de ácido oxálico, quanto maior é o tempo da reação, maior é a quantidade de K solubilizada (Fig. 3A). Por outro lado, o aumento da concentração de ácido oxálico só é eficiente até 6%, pois a partir desse ponto não

há mais incremento significativo na concentração de K solúvel (Fig. 3B). No gráfico de contorno fica evidente que o tempo de reação tem mais influência na solubilização do K do que a concentração de ácido oxálico (Fig. 3C).

Figura 3: Solubilização de K a partir de Verdete com ácido oxálico sob concentrações e tempos variáveis. Efeito das concentrações de ácido oxálico (A), dos tempos de reação (B) e efeito combinado (C). Em (A) e (B), linhas seguidas de uma mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey ($p < 0,05$).



As figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas de raios X do Verdete *in natura* e dos sólidos remanescentes após ataque de Verdete com ácido oxálico. Dada a semelhança dos

difratogramas entre os diferentes tempos de reação e concentrações de ácido oxálico, os dados da DRX são apresentados apenas para o tempo 72 h e concentração de 10% de ácido oxálico.

O difratograma dos sólidos retidos no filtro após ataque com ácido oxálico é similar ao difratograma do Verdete *in natura*, apresentando diminuição da intensidade dos picos correspondentes a aproximadamente 9, 17.8 e 45.5 ° 2θ (Figura 4). Os picos destacados na figura 5 sugerem a formação de oxalatos, sejam eles de K, Al, Mg ou Fe. Análises de DRX sugerem que o ácido oxálico libera K a partir das micas contidas no Verdete, formando oxalatos com cátions removidos da rocha, dentre eles o K⁺ (Fig. 4 e 5).

Figura 4: Difratograma de raios X de sólidos remanescentes retido em filtro após ataque no Verdete com ácido oxálico à concentração de 10% por 72 h. Os picos em destaque ilustram a diminuição da linha de difração em que o ângulo de difração [2θ (°)] se refere ao pico das micas presentes na linha de difração do Verdete.

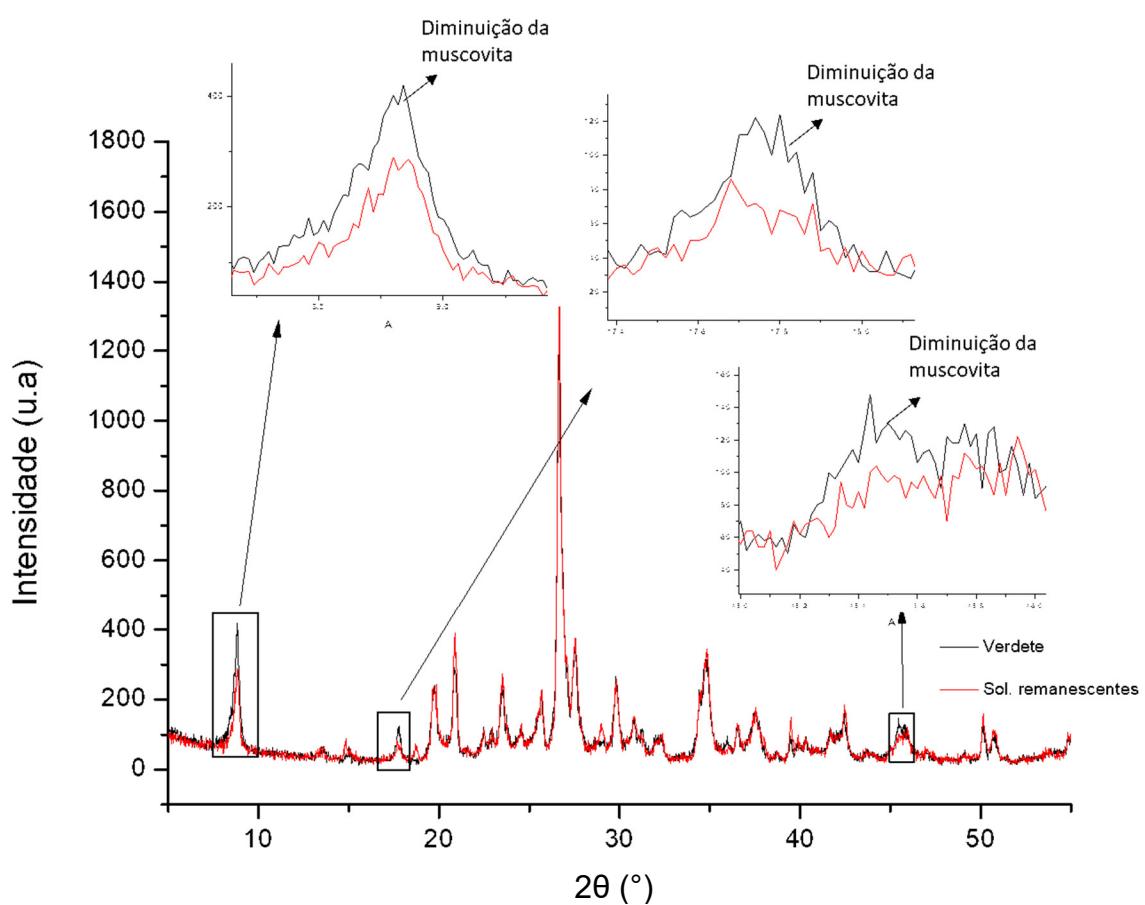
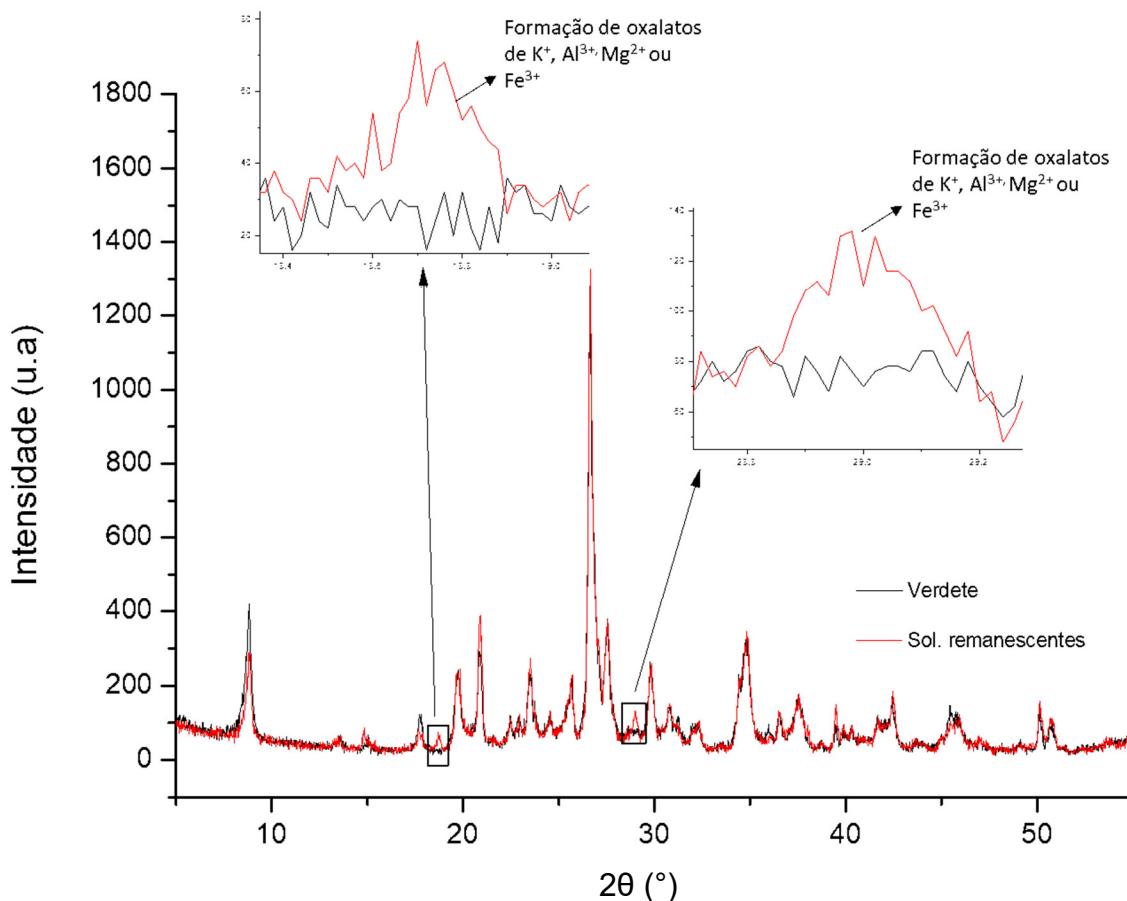
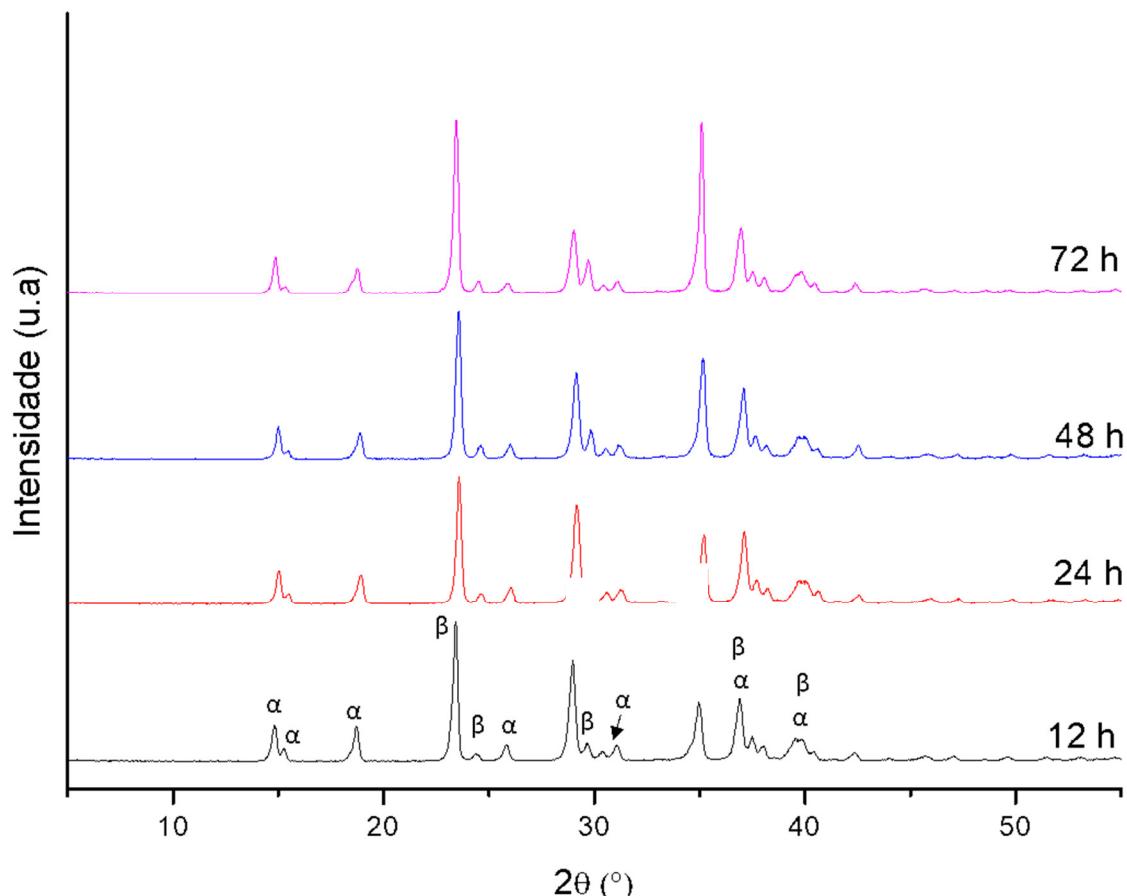


Figura 5: Difratograma de raios X de sólidos remanescentes retidos em filtro após ataque no Verdete com ácido oxálico à concentração de 10% por 72 h. Os picos em destaque ilustram o aumento da linha de difração dos sólidos remanescentes em que o ângulo de difração [2θ ($^{\circ}$)] se refere à formação de oxalatos de K^{+} , Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} .



A figura 6 apresenta os difratogramas de raios X do filtrado resultante do ataque de Verdete com ácido oxálico à concentração de 10% em diferentes tempos de reação. A DRX dos filtrados mostra dois tipos de estruturas cristalinas, representando sais (oxalatos) de algum elemento, como K, Al, Mg ou Fe, e o próprio ácido oxálico cristalizado, completo ou modificado de alguma forma (Figura 6).

Figura 6: Difratogramas de raios X do filtrado resultante do ataque de Verdete com ácido oxálico à concentração de 10% em diferentes tempos de reação. [2θ (°) ângulo de difração]. Picos marcados com α indicam oxalatos de K, Al, Mg ou Fe. Picos marcados com β se referem ao ácido oxálico cristalizado.



3.4. DISCUSSÃO

Micro-organismos que apresentam capacidade de acidificação do meio têm sido propostos como alternativa biotecnológica para biossolubilização de minérios para recuperação de diversos elementos químicos (ALORI; GLICK; BABALOLA, 2017b; FATHOLLAHZADEH et al., 2018; LOPES-ASSAD et al., 2010; QU et al., 2015; VAKILCHAP; MOUSAVI; SHOJAOSADATI, 2016; VASSILEV et al., 2014). Nesse trabalho, ácidos orgânicos comumente produzidos por micro-organismos foram testados quanto à capacidade de solubilização do K presente no Verdete. O ácido oxálico se mostrou melhor

agente de solubilização em comparação ao ácido cítrico, alcançando concentrações de K solúvel 275% superiores (Fig. 2). O ácido oxálico apresenta maior capacidade de complexação que o ácido cítrico em decorrência da proximidade dos grupos carboxila (RAZZAGHE-KARIMI; ROBERT, 1975; SILVA et al., 2014). A estrutura simples do ácido oxálico (COOH_2), composto por dois grupos carboxila adjacentes, facilita a formação de complexos oxalato-metal e, a depender do metal e das condições químicas, a precipitação de oxalatos metálicos (GADD et al., 2014). A maior efetividade de solubilização do ácido oxálico em relação ao ácido cítrico também foi verificada para rochas fosfáticas (KPOMBLEKOU; TABATABAI, 1994).

A solubilização do Verdete com ácido oxálico é dependente da concentração do ácido e do tempo de reação, sendo este último o fator com maior efeito na solubilização (Fig. 3). A concentração de K solúvel não se estabilizou em 72 h, sugerindo que a solubilização aumentaria com tempo de reação superior. Fato este que também foi verificado em outro estudo envolvendo extração de K do mineral biotita com ácido cítrico e oxálico, em que houve aumento da taxa de liberação de K, silício (Si) e alumínio (Al) em solução de pH igual a 4 após 70 h de contato (LI et al., 2014).

Os melhores resultados de solubilização foram observados a partir da concentração de 6% de ácido oxálico, acima dessa concentração não houve incremento significativo na concentração de K solúvel (Fig. 3). Durante o ataque ácido de rochas, concentrações elevadas do ácido podem ocasionar reações de precipitação na superfície das partículas do mineral, criando uma camada que impede a continuidade da reação de solubilização (HATFIELD, 1964). Esse fenômeno é bem conhecido no processo de produção de fertilizantes fosfatados. Quando concentrações elevadas de ácido sulfúrico são aplicadas na rocha fosfática, a temperatura da reação aumenta, resultando em maior evaporação de água da solução, o que faz com que precipite sulfato de cálcio na superfície do mineral que ainda não reagiu, interrompendo a reação (HATFIELD, 1964). O ácido oxálico forma oxalatos de baixa solubilidade com vários metais, tais como Al, Fe e Mg (O'NEIL, 2013), que correspondem a mais de 26% dos componentes do Verdete (Tabela 1). Os picos observados na DRX dos sólidos remanescentes após ataque com ácido oxálico evidenciam a formação de oxalatos metálicos (Fig. 5). Apesar de não ser possível identificar pela DRX que tipo de oxalato foi formado, esses dados sugerem a formação de precipitados que poderiam interromper a reação a altas concentrações de ácido oxálico, como aquelas maiores que 6%.

O difratograma dos sólidos remanescentes após ataque do Verdete com ácido oxálico é similar ao do Verdete *in natura*, com exceção da diminuição de três picos de difração a 9, 17.8

e $45.5^{\circ}2\theta$ (Fig. 4). Esses picos estão presentes na linha de difração das micas (muscovita e glauconita) (Fig. 5), o que sugere que o K solubilizado pode ter sido proveniente desses minerais. Os produtos formados com o ataque ácido são oxalatos, sejam eles de K, Al, Mg ou Fe (Fig. 5). Diferentemente dos oxalatos de Al, Mg e Fe, o oxalato de K apresenta alta solubilidade em água (O'NEIL, 2013). Assim, os resultados sugerem que o ácido oxálico ataca os cátions presentes na estrutura das micas em reações de complexação que resultam na formação de oxalatos metálicos, fato que também foi reforçado pelos resultados da DRX dos produtos filtrados (Fig. 6).

Nas condições avaliadas no presente trabalho, alcançou-se liberação de 6,5% do K contido no Verdete. Outro estudo utilizou extrações sucessivas com ácido cítrico em rocha Fino de Mica Xisto (FMX) e sienito Ceraíma, liberando, após 20 extrações, 10,2 e 12,1% do K contido no FMX e sienito, respectivamente (SILVA, 2017b). Tendo em vista que os ensaios do presente trabalho foram realizados com amostras destrutivas com uma única extração, é possível que extrações sucessivas com ácido oxálico possam melhorar o desempenho na solubilização de K.

No ensaio em que se aplicou diretamente fungos produtores de ácidos orgânicos não se observou solubilização do Verdete (Tabela 2). Apesar de não ter sido quantificada a biomassa fúngica, observou-se, visualmente, que os fungos apresentaram baixo crescimento. O meio Aleksandrov é bastante limitado quanto à disponibilidade de C orgânico, contendo apenas 5 g L⁻¹ de glicose, fato que pode ter sido responsável pelo baixo desempenho dos fungos. A produção de ácidos orgânicos por fungos requer altas concentrações de açúcares disponíveis (BARROSO; NAHAS, 2008; STRASSER; BURGSTALLER; SCHINNER, 1994; XU et al., 1989). Outro ponto importante que pode ter limitado o crescimento da biomassa fúngica é que o meio Aleksandrov não possui fonte de nitrogênio (N), nutriente que tem participação decisiva na biossíntese e no processo de solubilização de minerais (FILHO; VIDOR, 2001). Apesar dessas limitações, o meio Aleksandrov é frequentemente citado na literatura como meio para estudo da solubilização microbiana de K (HU et al., 2006; PAULA et al., 2013; SCHUELER et al., 2018). Possivelmente, a otimização da composição do meio de cultura poderia melhorar o desempenho de micro-organismos com potencial de solubilização de fontes de K, especialmente fungos produtores de ácido oxálico.

3.5. CONCLUSÕES

1. O ácido oxálico é mais eficiente que o cítrico na liberação de K a partir de Verdete.
2. O tempo de reação possui mais influência na solubilização do K do que a concentração de ácido oxálico.
3. O ácido oxálico extrai cátions metálicos das micas presentes no Verdete formando oxalatos, dentre eles oxalato de K.
4. A aplicação direta de fungos produtores de ácidos orgânicos em meio Aleksandrov não é apropriada para a solubilização de K a partir de Verdete.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALORI, E. T.; GLICK, B. R.; BABALOLA, O. O. Microbial phosphorus solubilization and its potential for use in sustainable agriculture. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, n. 1, p. 971, jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00971>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2017.00971/full>. Acesso em: 09 ago. 2019.
- ANDRADE, A. C.; FONSECA, D. M.; GOMIDE, J. A. Produtividade e valor nutritivo do capim-elefante cv. Napier sob doses crescentes de nitrogênio e potássio. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 29, n. 6, p. 1589-1595, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-3598200000600001>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-3598200000600001. Acesso em: 09 ago. 2019.
- ANTOUN, H.; REYES, I.; BERNIER, L. Effect of nitrogen source on the solubilization of by different inorganic phosphates by an isolate of *Penicillium rugulosum* and two UV-induced mutants. **Microbiology Ecology**, [s.l.], v. 28, Issue 3, p. 281-290, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(98\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(98)00119-6). Disponível em: <https://academic.oup.com/femsec/article/28/3/281/473020>. Acesso em: 09 ago. 2019.
- BARROSO, C. B.; NAHAS, E. P. Solubilização do fosfato de ferro em meio de cultura Solubilization of hardly soluble iron phosphate in culture medium. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 43, n. 1, p. 529-535, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2008000400012>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2008000400012&lng=pt&tlang=pt. Acesso em: 09 ago. 2019.
- BEHERA, B. C.; SINGDEVSACHAN, R. R.; DUTTA, S. K. Diversity, mechanism and biotechnology of phosphate solubilising microorganism in mangrove – a review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [s.l.], v. 3, n. 2, p. 97-110, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2013.09.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878818113001096?via%3Dihub>. Acesso em: 09 ago. 2019.
- BEZERRA, M.; MONTE, M. ; NASCIMENTO, M.; EDUARDO, F.; LOUREIRO, L. Agrominerais: Potássio. In: R. C. Fernandes, Adão B. da Luz, Zuleica C. Castilhos. **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 175-209, 2004. Cap. 8.
- BOLAN, N. S. et al. Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. **Biol Fertil Soils**, [s.l.] , v. 18, n.4, p. 311-319, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00570634>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00570634>. Acesso em: 09 ago. 2019.
- BRANDÃO, J. A.; LOPES-ASSAD, M. L. R.; ANTONINI, R. S. C. Solubilization of diabase and phonolite dust by filamentous fungus. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 61, n. 5, p. 740-745, set./ out. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/0034-737X201461050018>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-737X2014000500018&lmg=en&tlang=en. Acesso em: 09 ago. 2019.

CAVALCANTE, P. M. T.; BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A. **Mica**: rochas minerais industriais. [S.l.]: CETEM, 2005.

CHUANG, C. *et al.* Solubilization of inorganic phosphates and plant growth promotion by *Aspergillus niger*. **Biology and Fertility of Soils**, [s.l.], v. 44, Issue 2, p. 415-416, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00374-007-0236-4>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00374-007-0236-4>. Acesso em: 09 ago. 2019.

DELL, B.; MALAJACZUK, N.; GROVE, T. S. Nutrient Disorders in Plantation Eucalypts. Camberra: Australian Centre for International Agricultural Research, 1995.

EICHLER, V. Disponibilidade do potássio do Verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa. Escola Superior de Agricultura de Lavras, MG, ESAL, V. 1, p. 122 1983. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=wIftZwEACAAJ>. Acesso em: 09 ago. 2019.

FANNING, D. *et al.* Minerals in soil environments. **Soil Science Society of America**, [s.l.], v.1, n. 1, p. 551-634., 1989.

FATHOLLAHZADEH, H. *et al.* Role of microorganisms in bioleaching of rare earth elements from primary and secondary resources. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l.], v.1, n. 1, p. 1-15, 2018.

FILHO, G. N. S.; VIDOR, C. Atividade de microrganismos solubilizadores de fosfatos na presença de nitrogênio, ferro, cálcio e potássio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 36, n. 12, p. 1495-1508, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2001001200007>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2001001200007&lng=pt&tlang=pt.

GADD, G. M. Metals , minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. **Microbiology**, v. 156, p. 609-643, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1099/mic.0.037143-0>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2001001200007&lng=pt&tlang=pt. Acesso em: 09 ago. 2019.

GADD, G. M. *et al.* Oxalate production by fungi: significance in geomycology , biodeterioration and bioremediation. **Fungal Biology Reviews**, [s.l.], v. 28, Issues 2-3, p. 36-55, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbr.2014.05.001>. Acesso em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1749461314000165?via%3Dihub>. Acesso em: 09 ago. 2019.

GOEDERT, W. J. Management of the Cerrado soils of Brazil: a review. **European Journal of Soil Science**, v. 34, n. 3, p. 405-428, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1983.tb01045.x> . Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2389.1983.tb01045.x>. Acesso em: 09 ago. 2019.

GRIMM, L. H. *et al.* Morphology and productivity of filamentous fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 375-38, 2005. DOI:

<https://doi.org/10.1007/s00253-005-0213-5>. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-005-0213-5>. Acesso em: 09 ago. 2019.

GUEBEL, D.; DARIAS, N. Optimisation of citric acid production by *A. niger* through a metabolite flux balance model. **Process Biotechnology**, p. 01-11, 2001. DOI: 10.4067/S0717-34582001000100001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/27793557_Optimization_of_the_citric_acid_production_by_Aspergillus_niger_through_a_metabolic_flux_balance_model. Acesso em: 09 ago. 2019.

HATFIELD, J. D. Normal superphosphate: chemistry. In: UNITED STATES. Department of agriculture. (ed.). **Superphosphate**: its history, chemistry, and manufacture. Washington, DC: USDA, 1964. p. 116-130.

HU, X. *et al.* Two phosphate- and potassium-solubilizing bacteria isolated from Tianmu Mountain , Zhejiang, China. **Microbiology & Biotechnology**, [s.l], v. 22, Issue 9, p. 983-990, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11274-006-9144-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11274-006-9144-2>. Acesso em: 12 ago. 2019.

HUANG, P. M. Feldspars, olivines, pyroxenes, and amphiboles. In WEED. S.B. Minerals in soil environments, United States of America1989. p. 976-977

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere a critical review. **Plant Soil**, [s.l], v. 205, Issue 1, p. 25-44, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004356007312>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1004356007312>. Acesso em: 12 ago. 2019.

JOOSTEN, H. *et al.* Hydrolyase within the isocitrate lyase/PEP Identification of fungal oxaloacetate. **Proteins**, [s.l], v. 70, p. 157-166, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/prot.21622>. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/prot.21622>. Acesso em: 12 ago. 2019.

KIMPARA, D. I. **A importância estratégica do potássio para o Brasil**. Planaltina, DF: [s.n.], 2003.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. **Soil Science**, [s.l], v. 158, n. 6, p. 442-453, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1097/00010694-199415860-00006>. Disponível em: <https://insights.ovid.com/crossref?an=00010694-199415860-00006>. Acesso em: 12 ago. 2019.

KPOMBLEKOU, A. K.; TABATABAI, M. A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. **Soil Science**, [s.l], v. 158, p. 442-453, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1097/00010694-199415860-00006>. Disponível em: <https://insights.ovid.com/crossref?an=00010694-199415860-00006>. Acesso em: 12 ago. 2019.

LABELLE, P.; SPAIN, A. V. Soil ecology: What lies beneath. **Nature**, [s.l], v. 455, p. 724-725, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1038/455724a>. Disponível em: <https://www.nature.com/news/2008/081008/full/455724a.html>. Acesso em: 12 ago. 2019.

LI, J. *et al.* Effects of Citrate on the Dissolution and Transformation of Biotite, Analyzed by Chemical and Atomic Force Microscopy. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v.51, p. 101-108, dec. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.10.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292714002339?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2019.

LIKENS, G. E.; DRISCOLL, C. T.; USO, D. C. The biogeochemistry of potassium at Hubbard Brook. **Biogeochemistry**, [s.l.], v. 25, Issue 2, p. 61-125, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00000881>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00000881>. Acesso em: 12 ago. 2019.

LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. Sumário Mineral. **Departamento de Produção Mineral**. V. 36, p 86, 2016.

LOPES-ASSAD, M. L. *et al.* Solubilização de pó de rochapor Aspergillus Niger. **Espaço & Geografia**, [s.l.], v. 9, p. 1-17, 2006.

LOPES-ASSAD, M. L. et al. The solubilization of potassium-bearing rock powder by Aspergillus niger in small-scale batch fermentations. **Canadian Journal of Microbiology**, [s.l.] v. 56, n. 7, p. 598-605, jul. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1139/W10-044>. Disponível em: <https://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/W10-044#.XVFUP-NKgdU>. Acesso em: 12 ago. 2019.

LUZ, A. B. et al. Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos. In: **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap.4, p.61-88.

LUZ, A. B. *et al.* Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de de fertilizantes alternativos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. DA; CASTILHOS, Z. C. (ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010b. p. 61-88.

MAGNUSSON, J. K.; LASURE, L. L. Organic acid production by filamentous fungi. In: Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine. Kluwer Academic, p. 307-340, 2004a. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8859-1_12

MAGNUSSON, J. K.; LASURE, L. L. Organic acid production by filamentous fungi. In: TKACZ, J. S. ; LANGE, L. **Advances in fungal biotechnology for industry, agriculture and medicine**. [S.l. : s.n.], 2004b. p. 307-340. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8859-1_12. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-1-4419-8859-1.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2019.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Potafos, 1997.

MARSCHNER, H. **Mineral Nutrition of Higher Plants**. Academic Press, London, v., n.1995.

MARTINS, E.S.; OLIVERA, C.G.; RESENDE, A.V. & MATOS, S.F. Agrominerais rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: Rochas e Minerais Industriais. **Cetem**. 2. Ed., p. 205 – 223, 2008.

MAURYA, B. R.; MEENA, V. S.; MEENA, O. P. Influence of inceptisol and alfisol ' s Potassium Solubilizing Bacteria (KSB) isolates on release of K from waste mica Influence of inceptisol and alfisol ' s Potassium Solubilizing Bacteria (KSB) isolates on release of K from waste mica. **International journal of plant research**, [s. l.] , v. 27, n.1, p. 181-187, March,2014. DOI: <https://doi.org/10.5958/j.2229-4473.27.1.028>. Disponível em: <http://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:vetas&volume=27&issue=1&article=028>. Acesso em: 12 ago. 2019.

MEHTA, K. D.; CHITRANGADA, D. A. S.; PANDEY, B. D. Leaching of copper, nickel and cobalt from Indian Ocean manganese nodules by Aspergillus niger. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 105, Issue 1-2, p. 89-95, dec. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X10002288?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2019.

MELO, G. W.; MEURER, E. J.; PINTO, L. F. S. Fontes de potássio em solos distroféricos cauliníticos originados de basalto no rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 4, p. 597-603, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832004000400002>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832004000400002&lng=pt&tlang=pt. Acesso em: 12 ago. 2019.

MENDES, G. O. et al. Mechanisms of phosphate solubilization by fungal isolates when exposed to different P sources. **Annals of Microbiology**, [s.l.], v. 64, n. 1, p. 239-249, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13213-013-0656-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13213-013-0656-3>. Acesso em: 12 ago. 2019.

MEURER, E.J. Potássio. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2003. p.281-298.

MOREIRA, D. S. Estratigrafia , petrografia e gênese da (verdetes) do grupo Bambuí na região de São Gotardo , Minas Gerais (verdetes). Geologia. Dissertação de Mestrado Programa de Pós Graduação em Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p 100, 2015.

O'NEIL, M. J. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. The Royal Society of Chemistry. U.S.A. 2013. p. 330-335.

OLIVEIRA, A. M. L. Sumário Mineral. **Departamento de Produção Mineral**, [s.l.], v. 25, n. 79, p. 93-94, 2006.

OLIVEIRA, L. A. M. Potássio. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, [s.l.], v.1, n. 079, p. 569-576, 2008.

OLIVEIRA, L. A. M. Sumário Mineral. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, v. 36, p. 86, 2016.

OLIVEIRA, L. A. M.; SOUZA, A. E. Potássio. In: NEVES, C. A. R. Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, DNPM/SE, 2001. p. 1-17.

PAULA, P. M. et al. Potencial de solubilização de potássio em rochas moídas por bactérias isoladas de área de mata (1). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DOS SOLOS. 1. 2013. Local. **Anais** [...], Florianópolis – SC. 2013. p. 1-4.

QU, Y. et al. Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 81, p. 1-4, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.022>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687515300467?via%3Dihub>. Acesso em: 09 ago. 2019.

R TEAM CORE. A language and environment for statistical computingVienna, AustriaR Foundation for Statistical Computing. 2019. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 09 ago. 2019.

RAMOS, T. C. D. DE A. Identificação e caracterização genética para prospecção do potencial biotecnológico de fungos filamentosos isolados de solos do quadrilátero ferrífero - MG. RAMOS, T. C. A. A. (2016) Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São João Del Rei, Sete Lagoas – MG. 2016.

RAZZAGHE-KARIMI, M.; ROBERT, M. Alteration des micas et geochemistry de aluminium; role de la configuration de la molécule organique sur aptitude à la complexation. **Academy of Sciences Ser**, p. 2645-2648, 1975.

RESENDE, A. V. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas "In Natura" na agricultura brasileira. **Espaço & Geografia**, [s.l.], v. 9, 2006.

ROBINSON, J. S.; SYERS, J. K.; BOLAN, N. S. Importance of proton supply and calcium-sink size in the dissolution of phosphate rock materials of different reactivity in soil. **Journal of Soil Science**, [s.l.], v. 43, p. 447-459, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00151.x>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00151.x>. Acesso em: 09 ago. 2019.

RODRIGUES, C. P.; COSTA, E. R.; BATISTA, G. S. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. [S.l.: s.n.], 2008.

ROSOLEM, C. A. et al. Soil potassium as affected by fertilization over the millet straw and simulated rain. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s.l.], v. 41, n. 6, p. 1033-1040, 2006.

AFATLE, Frederico Amorim. Solubilização de potássio durante lixiviação ácida e básica de siltitos verdes em reatores pressurizados. 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1208>.

SANTOS, W. O. *et al.* Characterization of Verdet rock as a potential. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v 62. n 6. p. 1-10, 2015.

SCHUELER, T. A. et al. Solubilização biológica de potássio oriundo de rocha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22. 2018. **Proceedings** [...]. São Paulo, p. 1-4, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5151/cobeq2018-PT.0860>. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/29249>. Acesso em: 09 ago. 2019.

SILVA, C. C. A. **Avaliação da liberação de potássio de rochas silicáticas por extrações seletivas**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017a.

SILVA, M. A. M.; SCHREIBER, B. C.; SANTOS, C. L. Evaporitos como recursos minerais. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 337-350, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0102-261X2000000300011>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-261X2000000300011&lng=pt&nrm=iso&tlang=pt. Acesso em: 12 ago. 2019.

SILVA, U. C. *et al.* Biossolubilização de potássio in vitro a partir da rocha fonolito por microrganismos do solo. In: EMBRAPA. **Documentos 177**. Brasília: Embrapa Milho e Sorgo, 2015, p. 28.

SILVA, U. D. C. *et al.* Fluoride-tolerant mutants of *Aspergillus niger* show enhanced phosphate solubilization capacity. **PloS one**, [s.l.], v. 9, n. 10, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110246>. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0110246>. Acesso em: 12 ago. 2019.

SILVEIRA, R. L. V. A.; ET, A. Avaliação do Estado Nutricional do Eucalyptus: Diagnose Visual, Foliar e Interpretação (Compact disc). In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZAÇÃO E NUTRIÇÃO FLORESTAL. **n.** 1999. Piraciba. **Anais** [...]. Piracicaba: IPEF/ESALQ/USP, 1999.

STRASSER, H.; BURGSTALLER, W.; SCHINNER, F. High-yield production of oxalic acid for metal leaching processes by *Aspergillus niger*. **FEMS Microbiology Letters**, [s.l.], v. 119, Issue 3. p. 365-370, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1994.tb06914.x>. Disponível em: <https://academic.oup.com/femsle/article/119/3/365/545259>. Acesso em: 12 ago. 2019.

TEIXEIRA, A. M. S. *et al.* Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. Holos, [s.l.], v. 5, 2012. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2012.1102>. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1102>. Acesso em: 12 ago. 2019.

VAKILCHAP, F.; MOUSAVIDI, S. M.; SHOJAOSADATI, S. A. Role of *Aspergillus niger* in recovery enhancement of valuable metals from produced red mud in Bayer process. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 218, p. 991-998, oct. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.059>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416310380?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2019.

VARELLI, J. V. *et al.* Ardósias verde de cedro do abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agronômica. **Academia Brasileira de Ciências**, [s.l.], v 17. n 3. p. 363 - 375, 1992.

VASSILEV, N. *et al.* Biotechnological tools for enhancing microbial solubilization of insoluble inorganic phosphates. **Geomicrobiology Journal**, [s.l.], v. 31, Issue 9, p. 751-763, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/01490451.2013.822615>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01490451.2013.822615>. Acesso em: 12 ago. 2019.

WELCH, S. A.; TALTON, A. E.; BANFILED, J. F. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution. **Geomicrobiology**, [s.l.], v. 19, Issue 3, p. 343-367, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1080/01490450290098414>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01490450290098414>. Acesso em: 12 ago. 2019.

WHITELAW, M. A. Growth Promotion of Plants Inoculated with Phosphate-Solubilizing Fungi. **Advances in Agronomy**, [s.l.], v. 69, p. 99-151, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60948-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60948-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065211308609487?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2019.

XU, D.-B. *et al.* The influence of type and concentration of the carbon source on production of citric acid by *Aspergillus niger*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l.], v. 30, n. 6, p. 553-558, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00255358>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00255358>. Acesso em: 12 ago. 2019.

ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M.; PEITER, E. Potassium in Agriculture - Status and Perspectives. **Journal of Plant Physiology**, [s.l.], v. 171, Issue 9, p. 656-669, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.08.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0176161713003611?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2019.