

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DE ROCHAS  
SILICATADAS E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL  
AGRICOLA COMO FONTE DE POTASSIO**

**Maria da Natividade Chagas Penha**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientadora:** Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

**São Carlos - SP**  
**2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P399c Penha, Maria da Natividade Chagas  
Caracterização analítica de rochas silicatadas e  
avaliação de seu potencial agrícola como fonte de  
potássio / Maria da Natividade Chagas Penha. -- São  
Carlos : UFSCar, 2016.  
76 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Métodos de extração. 2. Potássio. 3. Rochagem.  
4. Eficiência agrônômica. I. Título.



---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria da Natividade Chagas Penha, realizada em 19/04/2016:

---

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira  
Embrapa

---

Prof. Dr. Heitor Cantarella  
IAC

---

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira  
Embrapa

“Não importa onde você parou...  
em que momento da vida você cansou...  
o que importa é que sempre é possível e  
necessário recomeçar.”

(Carlos Drummond de Andrade)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais João e Raimunda, pelos grandes exemplos de humildade e virtude que me ensinaram ser a pessoa que sou. À minha família e em especial às minhas irmãs Mariana, Nonata e Eugênia. Muito obrigada por tudo e principalmente por cuidarem de mim.

À família Mendonça, em especial as minhas irmãs Karlene e Jacqueline, agradeço por me fazerem parte da família de vocês e por todo carinho e amizade.

À Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira pelas orientações, pela oportunidade no desenvolvimento desse trabalho, pelo carinho e preocupação que somente uma mãe sente.

Aos professores Dr. Edenir Rodrigues e Dr. Joaquim de Araújo Nobrega pelas contribuições nessa pesquisa, orientações, questionamentos e disponibilidade a me ajudar.

Aos meus amigos maranhenses em Sanca: Janilson, Jonas, Thiessa, Thiago, Kellys, Maya, Mayara, Celis, Mitchell, Alexandre, Sinara, Elizama, Waléria, Clayane, Tayane, Domingos, Carlos Alexandre, Luciano, Welma Beatriz, Lia, Cássio e Aline, pelo convívio, badernas, risadas, momentos de questionamentos e companheirismo.

Aos colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA): Aline, Mayumi, Beatriz, Samia, Carlos, Cibeli, Thiago, Amanda, Rodrigo, Lucimar, Jozemir, Alexandra, Ariane, Fernanda, Jeyne, Daniel, Jonas, Michelle, Alex e Clarice, pela amizade, sugestões e momentos alegres.

Agradecimento especial à Dra Elaine pelas orientações e repreensões, obrigada por simplesmente estar por perto. À Carol e à Raquel pela acolhida, meninas vocês são maravilhosas, a vocês: “ o saber dar antes de pedir é uma dádiva”.

Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste: Cidinha, Cristina (Cris), Gilbertinho, Rita, Marcos Rogério (Marcão), Carlos Eduardo (Cadu), Sr. Valdemir (Dedé) e Sr. Emar (Mineiro), Márcio e Carlos Henrique, pela disponibilidade para nos ajudar e atender com a máxima atenção. Aos estagiários Dérick e Juliana pela ajuda no plantio e coleta das forrageiras no experimento de casa de vegetação.

Ao Dr. Alberto Bernardi por toda disponibilidade e pela importante contribuição para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Dr. Gilberto Batista Souza pelas conversas, ensinamentos e sugestões.

Ao Dr. Éder de Souza Martins pela colaboração e pelo fornecimento das amostras de rochas usadas nesta pesquisa.

À Embrapa Instrumentação, em especial a Viviane Soares, pelas análises de MEV e DRX.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de dar continuidade aos estudos e à pesquisa científica.

À Embrapa Pecuária Sudeste pelo espaço e infraestrutura para realização deste trabalho.

Ao Governo do ESTADO DO MARANHÃO pela licença concedida.

## LISTA DE ABREVIATURAS

**CRM** – Material de Referência Certificado (*Certified Reference Material*)

**CTC** – Capacidade de Troca Catiônica

**DRX** – Difração de Raios -x

**FD** – Fator de Diluição

**FRX** – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

**ICP OES** – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

**IN** – Instrução Normativa

**LOD** – Limite de Detecção

**LOQ** – Limite de Quantificação

**MIP OES** – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (*Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*)

**NIST** – *National Institute of Standard and Technology*

**PFA** – Perfluoroalcóxi

**PTFE** – Politetrafluoretileno

**TFM** – PTFE quimicamente modificado

**USEPA** – Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Identificação das amostras de rochas empregadas neste trabalho, suas características e procedência.....	22
TABELA 4.2 – Programa de aquecimento empregado na decomposição assistida por radiação micro-ondas nas amostras de rochas, utilizando o procedimento 2. ....	25
TABELA 4.3 – Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP OES. ....	26
TABELA 4.4 – Programa de aquecimento empregado na decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em amostras de forrageiras. ....	30
TABELA 5.1 – Concentração de óxidos (%) maiores nas amostras obtida por FRX.	35
TABELA 5.2 – Média dos teores obtidos para o material de referência certificado de Phosphate Rock (NIST 120C). Determinação por ICP OES (n=3).....	38
TABELA 5.3 – Valores dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), faixa linear, comprimento de onda e modo de visão na determinação dos elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn determinados por ICP OES, empregando o método 1 e 2....	40
TABELA 5.4 – Concentrações elementares (%) determinados por ICP OES empregando decomposição com água régia (1 HNO <sub>3</sub> : 3 HCl) nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.....	41
TABELA 5.5 – Concentrações elementares (%) determinados por ICP OES empregando decomposição com água régia invertida + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.....	41
TABELA 5.6 – Resultados obtidos no teste <i>t</i> pareado ( $p < 0,05$ ) para os procedimentos de decomposição 1 e 2. ....	42
TABELA 5.7 – Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), faixa linear, comprimento de onda e modo de visão na determinação dos elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn por ICP OES nos extratos com Mehlich-1.....	45
TABELA 5.8 – Teores (mg kg <sup>-1</sup> ) determinados após extração com a solução de Mehlich-1 para as rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.....	45
TABELA 5.9 – Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) de P, K, Ca e Mg determinada pelo método da resina de troca iônica nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN. ....	46
TABELA 5.10 – Concentrações de Al, Ca, Mg, Mn, Na e Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) determinadas por ICP OES em extratos de ácido acético nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN, em relação ao tempo de extração. ....	50

TABELA 5.11 – Concentrações de Al, Ca, Mg, Mn, Na e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinadas por ICP OES em extratos de ácido fumárico nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN, em relação ao tempo de extração. ....	51
TABELA 5.12 – Quantidade de K (mg) adicionada aos vasos referente as doses 1, 2 e 3 das rochas avaliadas como as fontes de potássio. ....	52
TABELA 5.13 – Média dos teores obtidos para o material de referência certificado de apple leaves (NIST 1515), determinação por ICP OES (n=3). ....	56
TABELA 5.14 – Valores dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), faixa linear, comprimento de onda e modo de visão na determinação dos elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, P e Zn nas amostras de forrageiras por ICP OES. ....	56
TABELA 5.15 – Percentual de potássio (%) extraído pelos diferentes extratores empregados. ....	62

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Disposição do potássio nos solos: relação entre potássio estrutural, não-trocável, trocável e em solução do solo no sistema solo-planta.....	4
FIGURA 3.1 – Estimativa do aumento do consumo mundial de fertilizante potássio entre 2014 – 2018. ....	8
FIGURA 5.1 – Curvas da distribuição granulométrica do tamanho de partículas das rochas TA21 (a); TA20 (b); TA15 (c); EL02 (d); BX (e) e FN (f) .....	32
FIGURA 5.2 – Imagens de MEV, com aumento de 100 x e espectro de EDS para a área analisada da rocha TA21 (a e b); TA20 (c e d); TA15 (e e f); EL02 (g e h); BX (i e j) e FN (k e l).....	34
FIGURA 5.3 – Difrátogramas de raios X das rochas TA21 (A), TA20 (B), TA15 (C), EL02 (D); BX (E) e FN (F). ....	36
FIGURA 5.4 – Percentuais de Al, Ca, K, Mg, Mn e Na obtidos através da correlação entre a concentração de potássio (determinados por ICPOES) empregando decomposição com água régia versus o percentual de K <sub>2</sub> O determinado nas rochas por FRX.....	43
FIGURA 5.5 – Concentração de potássio solúvel em água, em mg kg <sup>-1</sup> , determinado pelo método de fotometria de chama (a) e percentual de K <sub>2</sub> O solúvel em água, em relação a FRX (b) nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN. ....	44
FIGURA 5.6 – Porcentagem de K <sub>2</sub> O obtida através da correlação entre a concentração de potássio determinada por ICP OES em extratos de ácido acético, em diferentes tempos de extração, e o percentual de K <sub>2</sub> O determinado nas rochas por FRX. ....	47
FIGURA 5.7 – Porcentagem de K <sub>2</sub> O obtida através da correlação entre a concentração de potássio determinada por ICP OES em extratos de ácido fumárico, em diferentes tempos de extração, e o percentual de K <sub>2</sub> O determinado nas rochas por FRX. ....	48
FIGURA 5.8 – Produção de matéria seca da parte aérea do milho (corte 1) em função das doses de potássio e diferentes fontes. Desvio padrão (n=3) .....	53
FIGURA 5.9 – Somatória da produção de matéria seca da parte aérea da alfafa dos cortes 2, 3 e 4; em função das doses de potássio e diferentes fontes. Desvio padrão (n=3).....	54
FIGURA 5.10 – Produção de matéria seca da parte aérea do milho (corte 5) em função das doses de potássio e diferentes fontes. Desvio padrão (n=3) .....	55

FIGURA 5.11 – Quantidade de potássio extraído (mg/vaso) no cultivo do milho (corte 1) em função das doses e dos tratamentos estudados. ....	57
FIGURA 5.12 – Quantidade de potássio (mg vaso <sup>-1</sup> ) extraído nos cultivos da alfafa em função das doses e dos tratamentos estudados. ....	58
FIGURA 5.13 – Quantidade de potássio (mg vaso <sup>-1</sup> ) extraído no cultivo do milho (corte 5) em função das doses e dos tratamentos estudados. ....	59
FIGURA 5.14 – Somatória da quantidade de potássio extraído (mg vaso <sup>-1</sup> ) nos dois cultivos de milho e nos três cultivos de alfafa. Desvio padrão (n=3) .....	59
FIGURA 5.15 – Eficiência dos extratores milho e alfafa (somatória dos cultivos) em função da quantidade de potássio adicionada aos vasos, em diferentes fontes e doses. ....	60

## RESUMO

CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DE ROCHAS SILICATADAS E AVALIAÇÃO DE SEU POTENCIAL AGRÍCOLA COMO FONTE DE POTÁSSIO. O presente estudo avaliou a eficiência agrônômica da aplicação de pó de rochas silicatadas como fonte de potássio em cultivos consecutivos de milho e alfaça em casa de vegetação. As rochas Biotita Xisto (BX), Sienito Ceraíma (TA15), Mafurito Acreúna (TA21), Sienito SANW (TA20), Biotita Gnaíse (EL02) e Fonolito Curimbaba (FN) foram aplicadas como fontes de potássio de liberação lenta em três doses de 1,25; 2,50 e 5,0 g de rocha moída por kg de solo. Cloreto de potássio foi utilizado como fertilizante convencional em doses de 0,10; 0,20 e 0,40 g de KCl kg<sup>-1</sup> de solo. O solo utilizado nos experimentos foi um latossolo amarelo distrófico de textura média, com teor de potássio de 1,2 mmolc dm<sup>-3</sup> solo. A rocha TA21 foi testada sem e com correção da acidez do solo. Com a finalidade de observar a dissolução das rochas em um ambiente com plantas foram realizados cinco cultivos consecutivos: (1) milho (62 dias de cultivo); (2), (3) e (4) alfaça (80, 115 e 155 dias de cultivo, respectivamente) e (5) milho, com 80 dias de cultivo. A produção de matéria seca no cultivo da alfaça foi significativamente menor do que o cultivo do milho. As amostras de forrageira foram digeridas e quantificadas empregando o método de decomposição assistida por radiação micro-ondas com HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a determinação do teor de potássio extraído pelas plantas. As amostras de rochas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho das partículas e submetidas a ensaios com solução extratora Mehlich-1, ácido acético e ácido fumárico 0,05mol L<sup>-1</sup>, em diferentes tempos de extração. Todos os extratos foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), sendo determinados os teores de Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn. O método da resina trocadora de íons foi aplicado para todas as amostras de rochas avaliadas, sendo quantificados K, Ca, Mg e P. Potássio solúvel foi determinado por fotometria de chama após extração com água quente, método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Para extração drástica foram avaliados dois métodos de decomposição assistida por radiação micro-ondas: com uso de água régia e água régia invertida com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2 etapas de pré-decomposição. Os elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na e Zn foram quantificados por ICP OES e os resultados obtidos foram comparados por meio do teste *t* pareado, que indicou não haver diferença significativa entre os métodos de decomposição no intervalo de 95% de confiança. A partir das concentrações obtidas nas extrações e da quantidade de potássio extraída nos cultivos foi realizado o cálculo de correlação entre os extratores e as plantas, considerando a eficiência agrônômica. O uso da calagem nos solos que receberam adição da rocha TA21 influenciou significativamente a absorção de potássio, sendo que foi observado efeito relativo à liberação de K apenas quando essa rocha foi adicionada ao solo sem tratamento prévio com a calagem. A ordem decrescente de eficiência de extração de potássio, considerando o total aplicado nos tratamentos e o K extraído pelas plantas foi EL02 > TA21-SC > KCl > FN > BX > TA20 > TA15 > TA21. Os dois métodos de decomposição desenvolvidos apresentaram melhor correlação com o potássio extraído das rochas EL02. O estudo de casa de vegetação corroborou com os ensaios de extração realizados em laboratório, que indicaram que a rocha EL02 é a que possui o maior percentual de liberação de K em relação às demais rochas avaliadas.

**Palavras-chave:** métodos de extração, potássio, rochagem, eficiência agrônômica

## ABSTRACT

ANALYTICAL CHARACTERIZATION OF SILICATE ROCKS AND EVALUATION OF AGRICULTURAL POTENTIAL AS POTASSIUM SUPPLY. This study evaluated the agronomic efficiency of application of powder of silicate rocks as potassium sources in consecutive crops of millet and alfalfa in a greenhouse experiment. The rocks Biotite Schist (BX), Syenite Ceraima (TA15), Mafurito Acreuna (TA21), Syenite SANW (TA20), Biotite Gneiss (EL02), and Phonolite Curimbaba (FN) were applied as slow-released potassium sources in three doses 1.25; 2.50; and 5.0 g kg<sup>-1</sup> of ground rock. Potassium chloride was used as standard fertilizer in doses of 0.10; 0.20; and 0.40 g of KCl kg<sup>-1</sup> of soil. The soil used in the experiments was a Latosol, with 1.2 mmol dm<sup>-3</sup> of potassium content. The TA21 rock was tested with and without soil acidity correction (TA21WL). In order to evaluate the rocks K release, five consecutive crops were performed: (1) millet (62 days of planting); (2), (3) and (4) Alfalfa (80, 115 and 155 days of planting, respectively), and (5) with 80 days of planting. The dry matter yield in the alfalfa was significantly lower than that millet cultivation. The forage samples were HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> microwave assisted digested for K determining content. The samples of rocks were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and particle size distribution. Afterward, extraction experiments with Mehlich 1, and different extraction times of acetic acid and fumaric acid 0.05mol L<sup>-1</sup> were performed. Aluminium, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, and Zn were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) in all the obtained extracts. The method of ion exchange resin was also applied to evaluate the rocks, and K, Ca, Mg, and P were quantified. Potassium soluble was determined by flame photometry after extraction with hot water, according to with the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA) official method. For drastic extraction, two microwave assisted decomposition methods were evaluated: aqua regia and reversed aqua regia with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Aluminium, Ca, K, Mg, Mn, Na, and Zn were quantified by ICP OES and the results, compared by using the paired *t*-test, presented no significant difference between the decomposition methods in the 95% range of confidence. The correlation between the extractors, the nutrients plants amount, and agronomic efficiency was evaluated from the extraction obtained concentrations and the amount of extracted potassium in crops. The use of lime in soils that received the addition of TA21 rock significantly influenced the absorption of potassium and was no effect on the release of K only when this rock was added to the soil without prior liming.treatment. The decreasing order of potassium extraction efficiency, considering the total applied in treatments and K extracted by plants was EL02> TA21-SC> KCl> FN> BX> TA20> TA15> TA21. The two developed decomposition methods showed a better correlation with potassium extracted from the EL02 rocks. The greenhouse study corroborated the extraction tests performed in the laboratory, which indicated that the EL02 rock is the one with the highest percentage of K release compared with the other evaluated rocks.

**Keywords:** methods of extraction, potassium, stonemeal, agronomic efficiency

## SUMÁRIO

1. - INTRODUÇÃO.....	2
2. - OBJETIVOS.....	6
2.1 - Geral .....	6
2.2 - Específicos.....	6
3. - REVISÃO DE LITERATURA.....	8
3.1 - Rochas silicatadas como fonte de potássio .....	8
3.2 - Determinação de potássio em rochas e em solo .....	11
3.3 - Preparo de amostras e métodos analíticos para decomposição de amostras silicatadas.....	17
4. - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	22
4.1 - Materiais e métodos .....	22
4.1.1 - Amostras .....	22
4.1.2 - Reagentes e soluções.....	22
4.1.3 - Equipamentos e acessórios.....	23
4.2 - Caracterização das amostras.....	24
4.2.1 - Difração de raios X .....	24
4.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	24
4.2.3 - Distribuição do tamanho de partícula.....	25
4.3 - Decomposição das amostras de rochas em forno com radiação micro-ondas .	25
4.4 - Método para determinação de potássio em rochas .....	26
4.4.1 - Método por fotometria de chama.....	26
4.4.2 - Determinação do potássio trocável por Mehlich-1 e resina de troca iônica .....	27
4.4.3 - Estudo de extração do potássio por ácidos orgânicos .....	28
4.5 - Montagem do experimento em casa de vegetação.....	28
4.5.1 - Determinação do teor de matéria seca .....	29
4.5.2 - Decomposição das amostras de forrageiras – determinação do potássio extraído...	30
5. - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1 - Caracterização das amostras.....	32

5.1.1 - Distribuição do tamanho de partículas .....	32
5.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura .....	33
5.1.3 - Fluorescência de raios X .....	35
5.1.4 - Difração de raios X .....	36
5.2 - Decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas das amostras de rochas .....	38
5.3 – Determinação de potássio solúvel.....	43
5.4 - Determinação de potássio trocável .....	44
5.5 - Estudo de extração do potássio por ácidos orgânicos .....	46
5.6 - Estudo em casa de vegetação .....	52
6. - CONCLUSÃO .....	64
7. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
APÊNDICE A.....	74

# *Capítulo 1*

## **INTRODUÇÃO**

## 1. - INTRODUÇÃO

O Brasil possui um território composto, na sua maioria, por solos ácidos e pobres em nutrientes. Para torná-los produtivos, são utilizadas quantidades elevadas de fertilizantes, que englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção (TEIXEIRA et al., 2012). Devido às características de elevado intemperismo das áreas agrícolas do país, os insumos que são aplicados na forma de sais solúveis, como no caso dos fertilizantes convencionais, são, em parte, carregados e lixiviados pelas águas de drenagem, o que contribui para o processo de eutrofização dos cursos de água, poluindo águas subterrâneas e de superfícies (LEONARDOS et al., 2000).

O uso de insumos tais como os fertilizantes, tem aumentado consideravelmente para proporcionar a ampliação do rendimento nas produções agrícolas. No Brasil, apenas no ano de 2015, cerca de 28 milhões de toneladas de fertilizantes foram entregues ao consumidor final para o plantio; um aumento de 5 % em relação ao consumo do ano anterior e o mais preocupante é que 70% da demanda brasileira foi atendida através de importações (ANDA, 2015). Portanto, o aumento da produção interna de fertilizantes torna-se necessário, caso contrário o preço dos produtos agrícolas continuará sendo altamente dependente dos preços estabelecidos pelos países exportadores de fertilizantes e/ou matéria-prima.

Dentre os fertilizantes mais empregados na agricultura estão os fertilizantes potássicos, usados na forma de sais de potássio como o cloreto de potássio (KCl), o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), o sulfato duplo de potássio e magnésio ( $K_2SO_4.MgSO_4$ ) e o nitrato de potássio ( $KNO_3$ ). Considerando que aproximadamente 90% do potássio (K) utilizado como fertilizante no Brasil é importado, é conveniente considerar fontes não convencionais de K que, apesar de menos eficazes do que os sais solúveis podem vir a ser utilizadas como fertilizante (MANNING, 2010). Nesse contexto, pesquisas vêm sendo realizadas sobre o possível aproveitamento de rochas silicatadas para produção e/ou aplicação como fertilizantes potássicos, em uma tentativa de reduzir a lixiviação de nutrientes e diminuir a carência de fertilizante e a dependência externa brasileira.

A importância no estudo de minerais que possam fornecer K se deve ao fato deste nutriente ser um elemento essencial aos processos metabólicos das

plantas, exercendo papel fundamental na fotossíntese, regulando a entrada de dióxido de carbono (através da abertura e fechamento dos estômatos) e atuando na ativação de sistemas enzimáticos. Além disso, o K ativa a maturação e favorece a formação dos grãos, tomando-os mais pesados e volumosos (DALCIN, 2008; SILVA et al., 2010). Doenças e danos causados por insetos também são reduzidos com um suprimento adequado de K.

O K no solo pode ser classificado em quatro categorias: 1) estrutural (mineral); 2) não-trocável ou dificilmente disponível; 3) trocável; e 4) em solução. O somatório dessas formas representa o potássio total do solo (Figura 1.1). O potássio estrutural encontra-se intimamente ligado à estrutura cristalina dos minerais, sendo de difícil liberação, enquanto que o K não-trocável fica retido na estrutura de minerais primários e/ou secundários. Já o K trocável refere-se ao elemento que está fracamente ligado às cargas negativas nas superfícies orgânicas e inorgânicas do solo. O K em solução é o elemento dissolvido na água do solo. As formas de K trocável e em solução do solo são consideradas prontamente disponíveis para as plantas; enquanto que o K mineral e o não-trocável são apenas lentamente ou potencialmente disponíveis (JALALI, 2007; OBORN et al.; 2005). As formas não-trocáveis não são detectadas pelos métodos de rotina, razão pela qual as recomendações de adubação baseiam-se apenas nas formas trocáveis do nutriente, o que pode levar a utilização de quantidade de insumo superior à necessária para o crescimento das culturas; com desperdício de adubo, tem-se o aumento do custo de produção e maior contaminação ambiental (MELO et al., 2003).

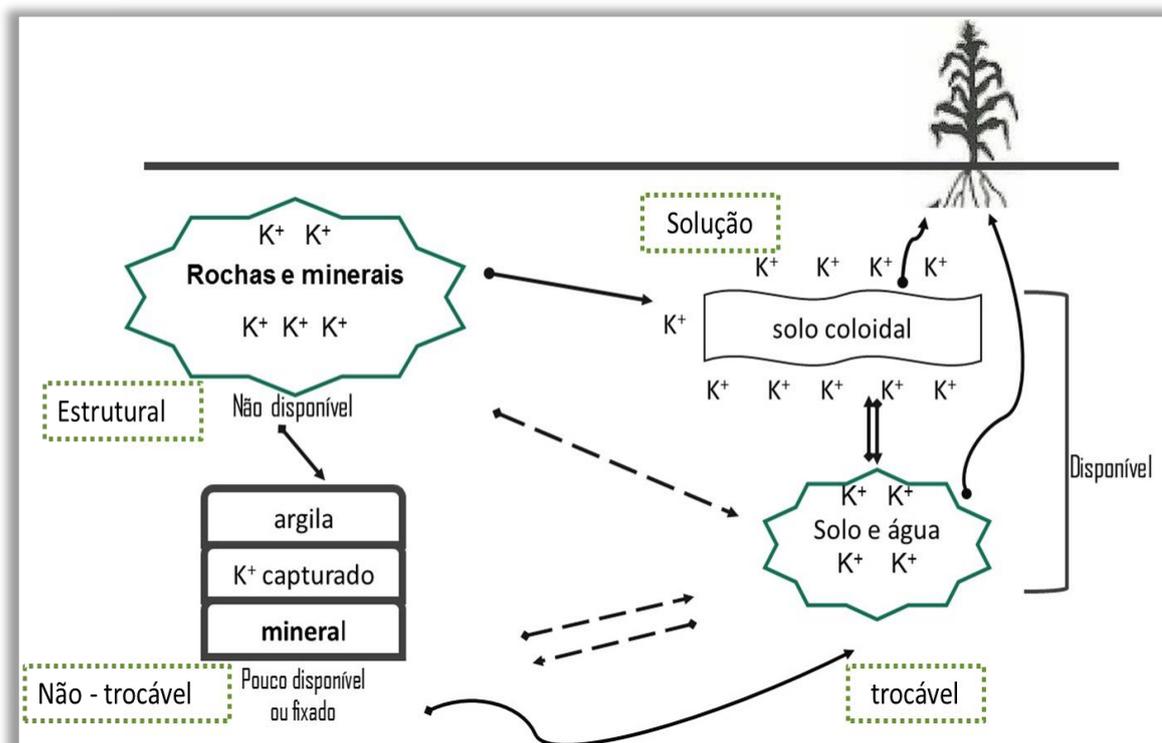


FIGURA 1.1 - Disposição do potássio nos solos: relação entre potássio estrutural, não-trocável, trocável e em solução do solo no sistema solo-planta. Fonte: adaptado de REHM & SCHMITT, 2002 apud LAKUDZALA, 2013.

RESENDE e colaboradores (2006) apontam que existem divergências quanto ao melhor método de identificação de K em solos que receberam aplicação direta de rochas, uma vez que a forma como o nutriente se encontra nas rochas implica maior ou menor facilidade de disponibilização para as plantas. Visto que a taxa de liberação de K é determinada principalmente pela natureza, tamanho e concentração dos minerais presentes no solo, o desenvolvimento de métodos analíticos que possam quantificar todas as frações de K presentes e avaliar a disponibilidade do nutriente para plantas é demandado.

Para aplicação segura de pó de rochas como fertilizante alternativo de potássio para a agricultura brasileira é necessário o desenvolvimento de estudos de liberação que possam quantificar o potássio realmente disponível para as culturas. Esse desafio analítico só é possível quando se relacionam as frações determinadas pelos métodos analíticos com a quantidade absorvida pela planta em experimentos em casa de vegetação, onde variáveis como composição do insumo, constituição química do solo e assimilação do nutriente pela cultura são consideradas.

## *Capítulo 2*

### **OBJETIVOS**

## 2. - OBJETIVOS

### 2.1 - Geral

Desenvolver métodos analíticos para determinação de potássio em rochas silicatadas como suporte à regulamentação federal na aplicação deste insumo como fertilizante potássico.

### 2.2 - Específicos

- Caracterizar química e mineralogicamente pó de rochas silicatadas e verificar seu potencial como fonte de potássio de liberação lenta.
- Estudar o efeito da ação de diferentes extratores sobre a solubilização e liberação de K em rochas silicatadas.
- Quantificar Al, Ca, Mg, Mn, Na, P e Zn nos extratos, que podem atuar como micronutrientes e também competidores na solubilização do potássio.
- Avaliar a produtividade com base na matéria seca e eficiência agronômica da aplicação do pó de rocha como fonte de potássio em cultivos consecutivos com milho e alfafa.
- Propor métodos de decomposição de amostras de rochas silicatadas e avaliar a aplicação dos mesmos na estimativa do potássio extraído pelas plantas em ensaios de liberação em casa de vegetação.

## *Capítulo 3*

# REVISÃO DE LITERATURA

### 3. - REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 - Rochas silicatadas como fonte de potássio

Segundo dados da Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), a demanda mundial de fertilizantes potássicos deverá ser 34 500 000 toneladas em 2018, com crescimento de 2,6 % sobre o ano de 2014. A distribuição deste crescimento do consumo em função da demanda de cloreto de potássio, em regiões e sub-regionais do planeta, é apresentada na Figura 3.1. Observa-se que 56% seriam na Ásia, 27 % nas Américas, 11 % na Europa, 6 % na África e 0,4 % por cento na Oceania. Entre os países asiáticos, aproximadamente 23% do crescimento da procura mundial de potássio é esperado na China, 17% na Índia, 7% na Indonésia, de 2% na Malásia e 1% para o resto do resto da Ásia. Nas Américas, a maior parcela do crescimento, cerca de 18%, é projetada para ocorrer no Brasil. Na Europa, cerca de 6% do crescimento da procura mundial de potássio é esperado no Leste europeu e Ásia Central, sendo a Rússia responsável por 3% e a Ucrânia por 2%.

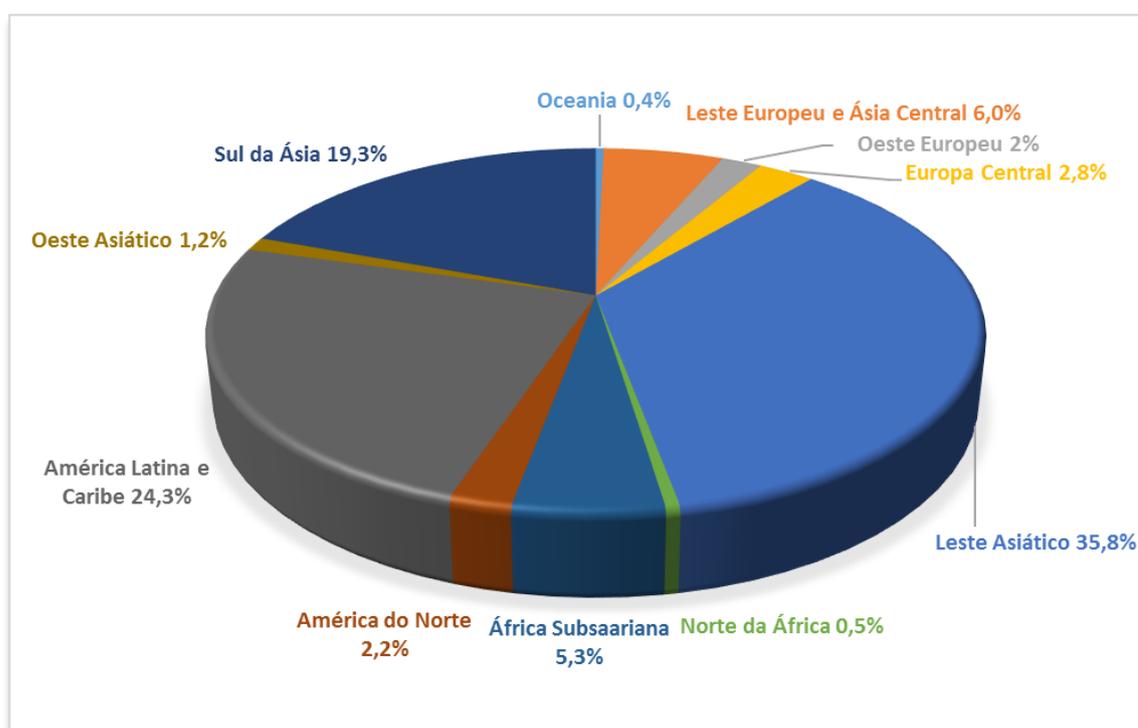


FIGURA 3.1 – Estimativa do aumento do consumo mundial de fertilizante potássio entre 2014 – 2018. Fonte: Adaptado de FAO (2015, p. 13).

Os minerais de potássio mais explorados como fontes de fertilizantes 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  $K_2O$ ; e langbeinita ( $K_2SO_4.2MgSO_4$ ), contendo 23% de  $K_2O$ ; uma vez que os sais derivados destes depósitos são solúveis em água, podem ser extraídos e processados com mais facilidade (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). A oferta limitada de fontes de K solúveis e a demanda crescente por esse nutriente tem se tornado uma preocupação constante para os países com intensa atividade agrícola, como é o caso do Brasil, em que o problema é agravado pelo fato dos solos serem pobres em minerais contendo K e apresentarem baixa capacidade de retenção de cátions, favorecendo a lixiviação do K para fora da zona de crescimento radicular (VILELA et al., 2004; CURI et al., 2005).

Depois do nitrogênio, o K é o nutriente requerido em maiores quantidades pelas culturas. Porém, diferente do N, que pode ser disponibilizado por processos de fixação biológica, não existem fontes renováveis de K, de modo que sua disponibilidade depende exclusivamente da aplicação de fertilizantes e das reservas do solo. A maior parte do K do solo (90-98%) está incorporada na estrutura cristalina dos minerais e, assim, não está diretamente disponível para absorção pelas plantas. A disponibilidade de K difere grandemente com o tipo de solo e é afetada por propriedades físico-químicas do solo (ZÖRB et al., 2014). O teor de K nas plantas é tipicamente entre 1 e 5%, sendo absorvido na forma de  $K^+$  (não formando complexos orgânicos na mesma), embora ocorra de várias outras formas no solo. Ao contrário do nitrogênio, enxofre e fósforo, o K não se combina com outros elementos para formar protoplasma, gorduras e celulose, sendo sua função principal catalítica por natureza (MELAMED et al., 2007).

O potássio ocorre como um componente essencial dentro dos feldspatos e minerais grupos feldspatóides. Em ambos os grupos, a estrutura mineral é uma rede tridimensional de silicatos tetraédricos, em que a substituição de Al por Si conduz a uma deficiência de carga que é equilibrada pela presença de  $Na^+$ ,  $K^+$  ou de  $Ca^{2+}$  (MANNING, 2010). Os minerais classificados no grupo das micas são silicatos de alumínio hidratados com substituições isomórficas de íons K, Na, Mg e Fe; estas

substituições resultam na geração de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas para uma ampla variedade de aplicações industriais (LUZ e LINS, 2005).

O uso de rochas silicatadas adicionadas diretamente ao solo, técnica conhecida como rochagem, é uma via amplamente estudada como estratégia para diminuição dos custos com a importação de insumos e minimização da dependência de fertilizantes potássicos industriais. Por ter uma solubilidade mais lenta que os fertilizantes comerciais, o pó de rocha se constitui em fonte de nutrientes para as plantas cultivadas durante longos períodos, pois promove o aumento da capacidade de troca catiônica dos solos, uma vez que novos minerais de argila são formados durante o processo de alteração da rocha (MELAMED et al., 2007). Esse modelo é uma alternativa economicamente viável devido ao baixo custo do processo de beneficiamento, visto que envolve unicamente a moagem da rocha. Além disso, proporciona a liberação lenta do nutriente de interesse, diminuindo as perdas por lixiviação e favorecendo o processo em longo prazo. Em alguns casos, as rochas podem também apresentar efeitos alcalinizantes, atuando como condicionadores de solo (LOPES-ASSAD et al., 2006; SILVA et al., 2012).

No solo, as rochas decompõem-se em partículas de areia, silte e argila, fazendo com que o K e outros elementos sejam liberados, tornando-os disponíveis para as plantas. Tanto a quantidade total de K quanto a taxa de liberação desse nutriente são igualmente importantes para o crescimento das culturas, requerendo atenção especial ao usar fontes de nutrientes de baixa solubilidade, que podem fornecer uma quantidade adequada de K, mas não a um ritmo suficientemente rápido para atender períodos de pico como os de crescimento das plantas (MIKKELSEN, 2007).

Os minerais mais comuns relacionados como fonte de potássio são as micas e os feldspatos, que possuem a maior parte do potássio em sua rede cristalina (K estrutural). Esta fração é considerada naturalmente insolúvel e o processo de dissolução só é possível a partir de forte ataque químico acompanhado de tratamento térmico (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). Esses minerais mostraram significativa liberação de  $K^+$  em testes de laboratório e em solos incubados, sendo apontados como fontes alternativas de potássio para o uso agrícola, atuando, dessa forma, como um fertilizante não convencional de liberação lenta (SOUZA, 2013; MARTINS et al., 2008).

As rochas silicatadas que contêm quantidades razoáveis de biotita ou flogopita são as mais promissoras para a aplicação direta no solo, uma vez que tendem a solubilizar e liberar o potássio com relativa facilidade (RESENDE et al., 2006). Além do potássio, em sua composição química existem outros nutrientes necessários para as plantas como cálcio, magnésio e ferro.

Alguns minerais são inadequados como fontes de potássio para a nutrição de plantas devido à sua solubilidade limitada e à sua natureza volumosa e densa, enquanto outros podem ter valor durante longos períodos de tempo. Em geral, tamanho de partícula menor representa uma maior área superficial, maior reatividade e maior taxa de desgaste, sendo necessários estudos em casa de vegetação para aumentar a compreensão da contribuição de todas as frações do mineral na liberação de potássio (MIKKELSEN, 2007).

Minerais compostos por feldspato, muscovita, plagioclásio, biotita, glauconita e nefelina foram avaliados por BAKKEN e colaboradores (2000) como fonte de liberação lenta de potássio. O teor de K solúvel em ácido nítrico foi determinado após decomposição em meio  $\text{HNO}_3$  ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ), aquecimento por 30 min à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e quantificado por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). A quantidade de rochas, minerais ou de resíduos a ser adicionada ao solo no experimento em casa de vegetação foi calculada com base no teor total de K obtido por fluorescência de raios X. O K presente nas frações de carbonatos e na biotita foram os mais disponíveis para as plantas do que o K presente nos feldspatos.

### 3.2 - Determinação de potássio em rochas e em solo

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio da instrução normativa nº 28 de 27 de julho de 2007, definiu e aprovou os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos destinados à agricultura. Uma versão reformulada do manual de métodos, publicada em 2014, apresenta na íntegra os métodos para as análises físicas e físico-químicas de fertilizantes e corretivos adotados nos controles oficiais dos principais insumos agrícolas consumidos no país. Os métodos reunidos estão em conformidade com o

Decreto 4.954 de 14.01.2004 e atualizações do Decreto n. 8.059, de 26 de julho de 2013, sendo adotados pelos laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios, incluindo os Lanagros (Laboratórios Nacionais Agropecuários do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) e Laboratórios credenciados pela Coordenação Geral de Apoio Laboratorial – CGAL, da Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA (BRASIL, 2014). Os métodos recomendados para a determinação de potássio em fertilizantes são: o *método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)* e o *método por fotometria de chama*. Ainda, de acordo com essa resolução, o procedimento de extração do K é a solubilização em água quente, ou seja, apenas o potássio prontamente disponível é quantificado. Dessa forma, em fertilizantes minerais, onde o potássio não-trocável é liberado a longo prazo no solo, este método não apresenta resultados satisfatórios quanto ao que de fato é disponibilizado para as culturas.

A avaliação da disponibilidade de potássio em rochas de baixa solubilidade está sendo um entrave para sua recomendação como fertilizante, visto que não existe um método definido para a determinação do K para esse tipo de insumo (MEDEIROS et al., 2010). A taxa de liberação do K a partir de minerais é influenciada por fatores tais como o pH do solo, temperatura, umidade, atividade microbiana, área superficial reativa e tipo de vegetação. Portanto, um mineral que é eficaz como uma fonte de K em uma condição, pode ser ineficaz para outro ambiente (MIKKELSEN, 2007). A dificuldade em determinar a contribuição do K proveniente dos minerais é principalmente devido à falta de conhecimento dos processos envolvidos na decomposição de minerais no ambiente do solo. As estimativas da taxa de intemperismo e quantificação da liberação de K são muitas vezes baseadas em estudos laboratoriais, bem como na hipótese de dissolução congruente (OBORN et al., 2005).

Algumas metodologias podem subestimar ou superestimar o real teor disponível do nutriente. MARTINS e colaboradores (2004) relatam que a definição de métodos mais adequados para estimar a disponibilidade de K do solo para o cultivo de plantas possibilita um melhor manejo de fertilizantes, evitando perdas na qualidade e produtividade das culturas.

Vários são os métodos disponíveis para a análise de K em solos e muitos dos extratores utilizados nas análises de rotina são multielementares, em geral

desenvolvidos para outros nutrientes, sendo usados para o potássio em razão de sua fração trocável ser facilmente extraída. O teor de K extraído do solo é dependente da natureza de ação do extrator; entre os diversos extratores já estudados, a solução de acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 7,0 é uma das mais utilizadas para extrair o K trocável, por envolver o mecanismo de troca de cátions entre o  $\text{K}^+$  e o  $\text{NH}_4^+$  (NACHTIGALL e RAIJ, 2005 apud MEDEIROS et al., 2010). Para os solos brasileiros, processos de extração que utilizam ácidos diluídos e resina trocadora de íons fornecem resultados semelhantes aos do acetato de amônio, permitindo que os extratores usados para fósforo (P) em laboratórios de rotina também o sejam para potássio.

No Brasil, o método Mehlich-1 (M1) e a resina de troca iônica são os extratores de potássio mais utilizados por laboratórios que realizam análises de fertilidade de solos em rotina. A solução Mehlich-1, que é uma mistura de dois ácidos fortes diluídos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), é normalmente usada para extrair nutrientes fortemente adsorvidos através de um processo de dissolução e é especialmente adequada para solos ácidos e minerais com baixos teores de matéria orgânica. No entanto, M1 não é recomendado como solução extratora em solos neutros ou alcalinos, porque perde rapidamente a eficiência devido à neutralização dos ácidos diluídos (MYLAVARAPU et al., 2014).

Com objetivo de superar as limitações do M1, foi desenvolvida a solução de extração Mehlich-3 (M3), constituída de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . A presença de EDTA melhora a extração de micronutrientes como o cobre, além de proporcionar uma melhor correlação dos valores de Mn e Zn com as quantidades absorvidas pelas plantas. O M3 tem sido amplamente estudado por extrair simultaneamente P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn, tornando-o versátil para uso em laboratórios de rotina de análise de solo (ZHANG et al. 2009; SCHONINGER et al., 2012; MYLAVARAPU et al., 2014).

BORTOLON e colaboradores (2009) avaliaram a eficiência de três extratores (M1, M3 e a resina de troca iônica) sobre a liberação de K e P em solo em sistema de plantio direto. Segundo os autores, a quantidade de fósforo extraída pelos métodos da resina e M3 foi superior à obtida com o método M1, enquanto, para o

potássio, a quantidade extraída foi semelhante para os três extratores avaliados, indicando que a eficiência de um extrator depende do nutriente em estudo.

SCHLINDWEIN e colaboradores (2011), testando os mesmos extratores (Mehlich-1, Mehlich-3 e resina de troca iônica) para as culturas de milho, trigo e soja cultivadas em sistema de plantio direto, verificaram que as respostas das plantas à adubação com K foram maiores na sequência: milho, trigo e soja, indicando que a resposta à aplicação de potássio também depende da cultura avaliada.

Estudos feitos em casa de vegetação mostraram que, em algumas situações, a quantidade de K extraída pelas plantas é superior à detectada pelos métodos de extração, indicando que as formas não-trocáveis de K contribuem com grande parte do total absorvido pelas plantas (CABBAU et al., 2004; CASTILHOS e MEURER, 2002; MEDEIROS et al., 2010). A falta de correlação entre os extratores e a quantidade absorvida pela planta é mais evidente quando o solo é adubado com rochas de baixa solubilidade, o que sugere que as plantas, de certa forma, extraem o potássio que se encontra na forma não disponível ou que os métodos utilizados estariam subestimando o potássio verdadeiramente disponível.

Uma explicação para essa divergência de correlação pode estar na capacidade das plantas em alterar o pH da interface solo/raiz (rizosfera). Essa região é rica em micro-organismos, dentre eles diversas bactérias, que utilizam substâncias orgânicas (açúcares, ácidos orgânicos e outras) liberadas pelas raízes como fontes de carbono e energia para seu crescimento e sua reprodução, aumentando a dissolução de minerais que se encontram nesta região. Estudos de liberação revelam que o K pode ser liberado da fração silicatada por meio da ação de bactérias e fungos que agem sobre a matéria orgânica dos solos, produzindo ácidos orgânicos que atacam a fração silicatada, disponibilizando o nutriente (LIAN et al., 2008; PIRES et al., 2007).

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como oxálico, cítrico, acético, butírico, succínico, dentre outros, estão envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais por meio da formação de complexos ácidos orgânicos-metal, trocas de ligantes e reações de protonação (SIMARD et al., 1992). Uma vez que as plantas liberam ácidos orgânicos para o solo e por sua vez esses ácidos atuam na solubilização de minerais, é coerente a aplicação dos mesmos como extratores

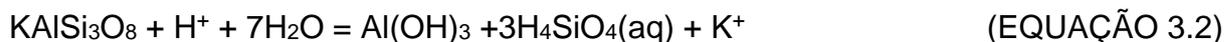
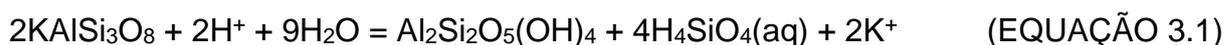
químicos, representando melhor correlação do teor de potássio disponível no solo com o extraído pela planta (SILVA et al., 2001; CASTILHOS e MEURER, 2001).

A maior parte dos compostos de ácidos carboxílicos encontrados na solução do solo é composta por metabólitos conhecidos no ciclo do ácido cítrico, por exemplo ácidos cítrico, aconítico, succínico, fumárico e málico. As plantas contêm diferentes quantidades de ácidos carboxílicos nas raízes e, conseqüentemente, a vegetação pode influenciar as concentrações desses ácidos no solo (STROBEL, 2001).

No manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos destinados à agricultura do MAPA (BRASIL, 2014), a solução de ácido cítrico é o método padrão para determinação de fósforo solúvel em fertilizantes. Alguns pesquisadores estão usando o método para determinar também o potássio (MELO et al., 2005; TEIXEIRA et al., 2012), apontando grande correlação entre o potássio absorvido pela planta e o potássio extraído pelo ácido cítrico em solos brasileiros.

LIAN e colaboradores (2008) investigaram o efeito do fungo termofílico *Aspergillus fumigatus* na solubilização de potássio a partir de minerais de feldspatos, com o objetivo de determinar se a espécie era capaz de acelerar a liberação de K e as possíveis vias de reação responsáveis pelo impacto biológico. Foi constatado que nesse processo ocorre principalmente: (1) a lixiviação ácida - os ácidos orgânicos secretados durante o metabolismo do fungo ou associados com a decomposição dos resíduos metabólicos diminuem o pH do meio, levando ao enfraquecimento das ligações químicas e, portanto, promovendo a dissolução de minerais; e (2) a degradação química - ligantes orgânicos produzidos por processos metabólicos atacam diretamente a superfície dos minerais ou formam complexos com espécies aquosas. O fungo produz redução significativa do pH nos meios de cultura, resultante em grande parte pelo acúmulo de ácidos orgânicos (acético, fumárico, glioxílico e itacônico) secretados pelo organismo e, como consequência, aumentando fortemente a liberação de potássio a partir das fases minerais.

Ainda segundo LIAN e colaboradores (2008), dependendo da química da solução do solo a dissolução global de feldspato potássico em ambientes ácidos pode ser descrita por meio das seguintes reações:



Contudo, os autores frisam que sem o conhecimento das reações elementares, as equações (3.1) e (3.2) não oferecem nenhuma indicação do mecanismo de dissolução. Por exemplo, um dos questionamentos seria em qual região da superfície do material ocorre o ataque dos íons  $\text{H}^+$  e a forma como a estrutura  $\text{Si}(\text{Al}) - \text{O}$  do feldspato é quebrada ao longo da reação. No entanto, as observações indicam de forma consistente que a liberação de potássio é um dos primeiros passos (se não o primeiro) do processo global de dissolução.

SINGH e AMBERGER (1998) avaliando o efeito de ácidos orgânicos produzidos durante a compostagem de palha de trigo sobre a solubilização de P a partir de fosfato de rocha verificaram que a produção de ácidos orgânicos durante o processo de decomposição da matéria orgânica é a principal responsável pela solubilização dos fosfatos insolúveis.

SILVA e colaboradores (2013) estudaram as propriedades químicas e mineralógicas da rocha flogopita (8,3% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) que contém o mineral micáceo flogopita  $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$  para possível aplicação como fonte de potássio de liberação lenta. Os ensaios de liberação do íon potássio a partir do mineral foram avaliados usando extração com água e com quatro soluções ácidas: ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ ), cítrico ( $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ ), nítrico ( $\text{HNO}_3$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e Mehlich-1. A eficiência de liberação de K em soluções ácidas foi substancialmente maior do que na água, provavelmente porque o ácido promove o desgaste do mineral, aumentando a taxa de troca de K entre as camadas da rocha. Além disso, o estudo demonstrou que a troca não depende apenas da concentração de  $\text{H}^+$ , mas também das características morfológicas da amostra.

Portanto, antes de escolher o melhor extrator para determinação de K em solo, deve-se levar em consideração que a eficiência do método vai depender de alguns fatores, como a espécie cultivada, o nutriente a ser avaliado, o tempo que a cultura irá permanecer na área, o tipo de adubo que está sendo utilizado e se o objetivo é simular o K prontamente disponível para a planta ou o que a planta terá disponível ao longo dos anos. Estudos de cinética de liberação de potássio e sua

relação com a disponibilidade e absorção pelas plantas permitem uma melhor compreensão da dinâmica desse nutriente do solo e podem fornecer subsídios para melhor adequação das recomendações de adubação (CASTILHO e MEURER, 2001).

Além disso, em sistemas do solo, a retenção de potássio é inteiramente dependente da capacidade de permuta catiônica do solo (MANNING, 2010). A permutação de potássio não-trocável entre camadas de illita é controlado por mecanismo de difusão, sendo altamente dependente da concentração do potássio na solução do solo e de outros cátions como o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  (VETTERLEIN et al., 2013; SCHNEIDER et al., 2013). É esperado que solos com altos níveis de Ca e Mg requeiram altos níveis de K para uma nutrição satisfatória das culturas. Alguns autores relatam que os teores disponíveis de K são mais dependentes de sua concentração relativa aos teores de Ca e Mg do que propriamente da quantidade de K total presente no solo (SIMARD et al., 1992; CASTILHOS e MEURER, 2001; MELAMED et al., 2007).

TEIXEIRA e colaboradores (2015) avaliaram o efeito do tratamento térmico da rocha fonolito sobre a disponibilização de  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  com solução extratora de ácido cítrico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (relação 1:10 m/m). A amostra, contendo 6,1% de  $\text{K}^+$  e 5,3% de  $\text{Na}^+$ , foi calcinada em temperaturas entre 300 a 1200 °C e sofreu dois tipos diferentes de arrefecimento (lento no ar à temperatura 25-30°C e rápido com água gelada). Os extratos obtidos foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) em  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{ar}$ . A vantagem do tratamento térmico foi a diminuição da disponibilidade do sódio, devido a formação de fase vítrea. A disponibilidade do  $\text{K}^+$  não sofreu alterações significativas com os tratamentos térmicos.

### 3.3 - Preparo de amostras e métodos analíticos para decomposição de amostras silicatadas

A quantificação de elementos inorgânicos requer frequentemente a conversão das amostras em solução. Para isso é necessário que as amostras sejam adequadamente preparadas. A escolha do método de preparo da amostra ocorre em função das características da técnica empregada, da matriz da amostra, dos analitos de

interesse e da disponibilidade de materiais no laboratório. O preparo de amostras é uma das etapas mais críticas dentre as demais etapas de uma sequência analítica e é também a que demanda maior tempo de análise, sendo responsável por cerca de 30% dos erros em uma análise química (KRUG, 2008).

No preparo das amostras para fertilizantes, pode ser utilizada a decomposição por via úmida, na qual os ácidos podem ser utilizados individualmente ou combinados entre si para aperfeiçoar o efeito da decomposição em blocos digestores. A escolha dos ácidos baseia-se na composição físico-química da matriz e dos elementos a serem determinados (LIMA et al., 2011). A decomposição pode ser feita sob aquecimento em vasos abertos ou em sistemas fechados, podendo ser empregado tanto aquecimento condutivo quanto a decomposição assistida por radiação micro-ondas. Os sistemas fechados podem proporcionar uma decomposição mais rápida e eficiente das amostras, devido ao aumento no ponto de ebulição do solvente em condições de alta pressão, potencializando o caráter oxidante ou complexante dos ácidos minerais e evitando perdas por volatilização. Além disso, menores volumes de ácidos são utilizados, o que leva à diminuição dos resíduos gerados e dos valores do branco analítico (BETTINELLI et al., 2000; SANDRONI et al., 2003).

Diferentes métodos têm sido propostos para decomposição de amostras de solos. A Environmental Protection Agency (EPA, EUA) recomenda dois métodos de preparo: o Método 3051, que emprega decomposição assistida por radiação micro-ondas em meio ácido nítrico em frasco de perfluoralcóxi-fluorcarbono (PFA ou TFM) de 120 mL de capacidade e o método 3052 que, além de ácido nítrico, emprega o ácido fluorídrico, podendo ainda utilizar outras combinações de reagentes, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio (VIEIRA et al., 2005). O método 3052 permite a dissolução completa de amostras silicatadas, contudo este método requer cuidados devido aos perigos decorrentes da manipulação de HF.

A eficiência da mistura  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ , numa proporção 1:3, se enquadra bem com os critérios de análise elementar em materiais geológicos, apresentando uma forte capacidade de oxidação de metais, disponibilidade em escala comercial e custo relativamente baixo (WANG et al., 2016)

SANDRONI e colaboradores (2003) investigaram a decomposição de amostras de sedimentos e de solos na determinação de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cr, Cd, Cu, Pb e V por ICP OES. O procedimento consistiu em digerir 0,025 g de sedimento com uma mistura composta por 4 mL de HNO<sub>3</sub> + 200 µL de HF + 4 mL de H<sub>2</sub>O, com diferentes programas de aquecimento, sendo a solução final avolumada para 15 mL. Para a determinação por ICP OES, as soluções digeridas foram diluídas (1:10) em ácido nítrico 5% v v<sup>-1</sup>. A exatidão do procedimento proposto foi avaliada empregando quatro materiais de referência certificados: lodo de esgoto (LGC 6136), sedimento marinho (PACS-1), material particulado urbano (NIST 1648) e solo carbonizado (LGC 6138). Os resultados obtidos mostraram que a principal fonte de variabilidade na análise dos solos e sedimentos avaliados é a composição da mistura ácida escolhida e não propriamente o programa de aquecimento utilizado.

MELAKU et al. (2005) estudaram o efeito de três misturas ácidas: água régia (2 mL HNO<sub>3</sub> + 6 mL HCl), nítrico-perclórica (1 mL HNO<sub>3</sub> + 5 mL HClO<sub>4</sub>) e água régia + HF (2 mL HNO<sub>3</sub> + 6 mL HCl + 2 mL HF, seguida da neutralização do F<sup>-</sup> com 2 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) sobre a decomposição de amostras de solo, com objetivo de determinar microelementos (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Dois materiais de referência certificados de solos (CRM 142 e CRM 143) foram utilizados na comparação destes protocolos de decomposição, sendo que os resultados apresentaram boa concordância entre os valores determinados e os certificados. O percentual de recuperação variou entre 91-110% (água régia), 90-114% (nítrico-perclórica) e 84-118% (água régia + HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). O uso de 8 mL de água régia resultou em maior frequência analítica, maior segurança e melhor precisão, com RSD < 5% para a maioria das digestões.

Embora ainda não sejam conhecidos efeitos nocivos do potássio para o ambiente ou para a saúde humana, a legislação ambiental normalmente exige o controle dos limites máximos a serem adicionados ao solo como subprodutos industriais, exemplo do que ocorre com a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), em relação à vinhaça, resíduo da fabricação do álcool combustível e extremamente rico em K. O item 5.8.1 da Norma técnica CETESB P 4.231, relacionada à adição de vinhaça às áreas agrícolas, define que: “a concentração máxima de K no solo não poderá exceder 5% da capacidade de troca catiônica – CTC.

*Quando esse limite for atingido, a aplicação de vinhaça ficará restrita à reposição desse nutriente em função da extração média pela cultura, que é de 185 kg de K<sub>2</sub>O por hectare por corte” (CETESB, 2015). Além disso, as consequências da adubação inadequada de K podem ser graves para o crescimento de culturas e afetar a absorção de outros nutrientes, tais como o nitrogênio e o fósforo (LIAN et al., 2008; MIKKELSEN, 2007). Porém, o problema central é a quantificação total do K que pode ser efetivamente absorvido pelas plantas.*

Recentemente, o MAPA publicou a instrução normativa nº 5, de 10 de março de 2016, que regulamenta o uso de remineralizadores e condicionadores de solo. Os remineralizadores deverão apresentar especificações e garantias mínimas: I. em relação à especificação de natureza física se são filler, pó ou farelado; II - em relação à soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O), deve ser igual ou superior a 9% (nove por cento) em massa/massa; III - em relação ao teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), deve ser igual ou superior a 1% (um por cento) em massa/massa. Além disso, quando os remineralizadores contiverem naturalmente o macronutriente fósforo e micronutrientes (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn) os seus teores podem ser declarados somente se forem iguais ou superiores aos valores mínimos expressos no Anexo II da IN, sem nenhuma menção ou exigência aos valores máximos permitidos (BRASIL, 2016). Todavia, a IN foi publicada antes da definição dos métodos de caracterização dos remineralizadores, tais como determinação da sílica livre (v/v) e das bases na forma de óxidos (CaO, MgO e K<sub>2</sub>O). A recomendação de laboratórios que trabalham com este tipo de material é que a determinação das bases na forma de óxidos seja realizada por meio da decomposição total da amostra (via úmida) e determinação elementar por absorção atômica e/ou ICP OES, ou ainda de maneira direta por fluorescência de raios X. Dessa forma, estudos voltados para o desenvolvimento de metodologias de análises para a caracterização de remineralizadores são de suma importância para aplicação destes insumos na agricultura.

## *Capítulo 4*

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 4. - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 - Materiais e métodos

#### 4.1.1 - Amostras

As amostras de rochas estudadas como fonte de potássio, cujas especificações e origem estão apresentadas na Tabela 4.1, foram cedidas pela Embrapa Cerrados (Brasília/DF).

TABELA 4.1 – Identificação das amostras de rochas empregadas neste trabalho, suas características e procedência.

Amostras	Características	Procedência
TA21: Mafurito Acreúna (GO)	Amostras moídas com a finalidade de produzir materiais mais finos.	Empresa Terrativa Minerai
TA20: Sienito SANW (GO)		
TA15: Sienito Ceraima (BA)		
EL02: Biotita Gnaisse (TO)		Empresa Elabore
BX: Biotita Xisto (GO)	Subproduto da produção de areia artificial. Após a moagem, a brita e a areia são lavadas e o material fino (BX) é depositado em lagos.	Mineração Araguaia de Aparecida de Goiânia/GO
FN: Fonolito curimbaba (MG)	Rocha potássica do planalto de Poços de Caldas/MG	Produzido pela Yoorin – registrado no MAPA como Ekosil

#### 4.1.2 - Reagentes e soluções

No preparo das soluções foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada e desmineralizada (Milli-Q® System Millipore, Bedford, MA, USA). Todas as vidrarias e frascos de polietileno utilizados nesse trabalho foram descontaminados em banho de HNO<sub>3</sub> 10 % v v<sup>-1</sup> por no mínimo 24 h, lavados com água deionizada e desmineralizada e secos em capela de fluxo laminar.

Todas as soluções de calibração utilizadas para a determinação de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn foram preparadas a partir da diluição de soluções

estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Qhemis, São Paulo, SP, Brasil).

Para a decomposição das amostras de rochas foram utilizadas misturas contendo os ácidos HCl (J.T. Baker, Avantor, Center Valley, PA, EUA) e HNO<sub>3</sub> (Qhemis), purificados em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (sub-boiling - Marconi, Piracicaba SP) e peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% m m<sup>-1</sup>) (Qhemis).

Para a otimização do procedimento de decomposição das amostras de rochas e forrageiras foram utilizados os materiais de referência certificados produzidos pelo NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA): fosfato de rocha (SRM 120c) e folha de maçã (SRM 1515), respectivamente.

No estudo de cinética de liberação de potássio foram utilizados para o preparo de soluções extratoras ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-98%, Vetec, Rio de Janeiro, RJ); ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH 99,8 %, Vetec) e ácido fumárico (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> P.A, Synth, Diadema, SP), além da resina de troca iônica (mistura 1:1 de resina aniônica Amberlite IRA-400<sup>®</sup> e catiônica Amberlite IR-120<sup>®</sup>) para determinação de K<sup>+</sup> trocável.

#### 4.1.3 - Equipamentos e acessórios

Para secagem das amostras de forrageiras foi utilizada estufa com circulação forçada de ar (FANEM, São Paulo, Brasil). Na moagem das amostras de forrageiras foram utilizados moinhos de facas em aço inoxidável de bancada (tipo Wiley) com peneira de 500 µm (Manesco & Ranieri LTDA, modelo 093/77, Piracicaba, SP) e moinho criogênico (Marconi, modelo MA775, Piracicaba, SP). Na pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica (Schimadzu AUX 220, máx 220 g ± 0,1 mg, Japão) e tubos de polietileno tipo Falcon, descontaminados em meio HNO<sub>3</sub> 10%, foram utilizados para armazenar as soluções obtidas.

As decomposições assistidas por radiação micro-ondas das amostras de rochas e forrageiras foram realizadas em forno de cavidade - Multiwave<sup>®</sup>, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria), com rotor HF – 100 que contém 16 frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM).

Um agitador horizontal (microplacas, modelo MA 562, Marconi) foi usado nos ensaios de extração com soluções ácidas. As determinações de Al, Ca Fe, K, Mg,

Mn, Na, P e Zn nos digeridos de rochas e nos extratores ácidos (Mehlich-1, ácido acético e ácido fumárico) foi realizada utilizando um ICP OES (Thermo Scientific, iCAP6000 Series, Waltham, MA, EUA). Fotômetro de chama (Micronal, SP, Brasil) foi utilizado para determinação de potássio nos extratos da resina de troca iônica e na determinação de K solúvel em água.

## 4.2 - Caracterização das amostras

### 4.2.1 - Difração de raios X

As amostras de rochas e de solo foram caracterizadas por difração de raios X, antes e após contato com cada solução extratora. Os difratogramas de raios X foram obtidos por difratômetro SHIMADZU (XRD 6000, Quioto, Japão). A intensidade relativa foi registrada em uma faixa de dispersão ( $2\theta$ ) de 5 a  $80^\circ$ , utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1546$  nm). A velocidade de escaneamento foi de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , a voltagem e a corrente dos tubos de raios X foram de 30 kV e 30 mA, respectivamente. As interpretações qualitativas dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões de difração segundo as fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### 4.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As microscopias das amostras de rocha foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol, modelo JSM-6510 – Scanning Electron Microscope, Tóquio, Japão), acoplado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia – EDS (Thermo Scientific, modelo 6742A – Ultradry silicone drift detector). As amostras foram depositadas em porta-amostras de cobre com carbono.

### 4.2.3 - Distribuição do tamanho de partícula

A análise de distribuição de tamanho de partícula foi realizada por dispersão úmida em granulômetro a laser (Fritsch, Analysette 22 MicroTec Plus, Alemanha).

### 4.3 - Decomposição das amostras de rochas em forno com radiação micro-ondas

Dois procedimentos foram avaliados para a decomposição das seis amostras de rochas. Os procedimentos foram baseados no USEPA 3051, que emprega decomposição assistida por radiação micro-ondas.

No primeiro procedimento (1), 8 mL de água régia (3 HCl 36% v v<sup>-1</sup>: 1 HNO<sub>3</sub> 65% v v<sup>-1</sup>) (preparada com 10 min de antecedência), foram adicionados à 200 ± 0,0003 mg de cada amostra de rocha e submetidos ao aquecimento isotérmico de 160 °C, durante 30 min.

No segundo procedimento (2), 4,5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (v v<sup>-1</sup>) e 1,5 mL de HCl 36% (v v<sup>-1</sup>) foram adicionados à 200 ± 0,0003 mg de amostras de rocha. A mistura foi deixada em repouso por 20 min para uma pré-decomposição e, em seguida, foram adicionados 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% m v<sup>-1</sup>), fechando-se os frascos após 10 min. O programa de aquecimento de 4 etapas utilizado no forno micro-ondas com cavidade é apresentado na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Programa de aquecimento empregado na decomposição assistida por radiação micro-ondas nas amostras de rochas, utilizando o procedimento 2.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	120	15	2
2	150	15	2
3	190	20	15
4	0	-	15

IR: 210 °C, potência = 1200W; pressão de 0,3 bar

Para avaliar a exatidão dos procedimentos de preparo de amostra foi usado o material de referência certificado fosfato de rocha (SRM 120c, NIST), submetido ao mesmo procedimento de decomposição das amostras. Após a decomposição, as soluções foram transferidas para tubos de polietileno e o volume completado para 50 mL com água deionizada. Os elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn foram quantificados por ICP OES nos modos de visão radial e axial. Os parâmetros instrumentais utilizados no ICP OES são apresentados na Tabela 4.3. Além de determinar K, optou-se também pela determinação dos demais elementos, pois eles podem atuar como micronutrientes e também como competidores na solubilização do potássio.

TABELA 4.3 – Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP OES.

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições de operação</b>
Potência de rádio frequência (W)	1150
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Vazão do gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	12
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,5
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Modo de visão	Duo (radial e axial)

#### 4.4 - Método para determinação de potássio em rochas

##### 4.4.1 - Método por fotometria de chama

O método oficial para a determinação de potássio em fertilizante tem como princípio a extração do K solúvel em água quente e sua medida por emissão em fotômetro de chama. Dessa forma, o procedimento estabelecido pelo manual de métodos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2014) foi realizado para todas as amostras de rochas em estudo. O método consistiu em pesar 2,0 g ( $\pm 0,1$ mg) de amostra e transferir para um béquer de 100 mL; adicionar 50 mL de água deionizada e levar o sistema à fervura por 10 min. Após resfriamento, o

extrato foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, o volume foi completado com água e a solução homogeneizada. A seguir as amostras foram filtradas em papel de porosidade média (1,25 µm) e a determinação de K foi realizada por fotometria de chama.

#### 4.4.2 - Determinação do potássio trocável por Mehlich-1 e resina de troca iônica

Os teores de K trocável foram determinados aplicando-se o método da resina de troca iônica (mistura de resinas aniônica e catiônica – Instituto Agronômico de Campinas) e o método Mehlich-1 (Carolina do Norte ou duplo ácido). Esses dois procedimentos são normalmente utilizados como extratores de potássio na avaliação da fertilidade de solos. Em vista disso, foram escolhidos para determinação de potássio nas rochas estudadas.

O método da resina de troca de íons, inicialmente desenvolvido para análise de P lábil em solos, é aplicado em diversos laboratórios dedicados a análise de fertilidade em solos, na extração de Ca, Mg, K e P. O procedimento analítico proposto por RAIJ e QUAGGIO (2001), empregado na análise efetuadas no Instituto Agronômico de Campinas, foi utilizado como extrator nas amostras de rochas. A determinação de Ca, Mg, K e P foi feita por ICP OES.

O procedimento de extração com Mehlich-1 consistiu em pesar 5 g de amostra de rocha e adicionar 50 mL de solução Mehlich-1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>) em um Erlenmeyer de 125 mL. O sistema foi levado a agitação mecânica por 5 min em mesa agitadora com velocidade de 200 rpm, com controle de temperatura em 24°C e deixado em repouso por uma noite. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro comum com porosidade de 205 µm e a determinação de Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn na solução final foi realizada por ICP OES. Nos laboratórios de análise de solo, Na e K são determinados por fotometria de chama, ao passo que o P é determinado por espectrofotometria de absorção molecular e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica com chama (BERNARDI et al., 2002; BORTOLON et al., 2009). Contudo, a determinação de elementos por ICP OES é um método alternativo que apresenta muitas vantagens, tais como a determinação multielementar, detecção em ampla faixa de concentração, alta precisão, exatidão,

sensibilidade e rapidez (BORTOLON e GIANELLO, 2008; BORTOLON e GIANELLO, 2010).

#### 4.4.3 - Estudo de extração do potássio por ácidos orgânicos

A cinética de liberação do K foi avaliada com soluções dos ácidos orgânicos acético e fumárico. Os ensaios de liberação de K foram realizados em triplicatas, onde 20 mL de solução extratora  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados a  $2,00 \text{ g} \pm (0,0003 \text{ mg})$  de amostra de rocha e deixados sob agitação constante a 200 rpm. Os tempos escolhidos para verificar a eficiência de extração para o ácido acético foram 12, 24 e 48 h e para o ácido fumárico 4, 8, 24 e 48h. Após decorridos os tempos de extração, foi realizada a filtração com papel de filtro com porosidade de  $205 \mu\text{m}$ , seguida por filtração em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  para remoção de coloides. Os teores de Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn foram determinados por ICP OES em todos os extratos.

#### 4.5 - Montagem do experimento em casa de vegetação

Com o intuito de avaliar a disponibilização do K presente nas amostras de rochas estudadas para as plantas, foi executado um experimento em casa de vegetação. Neste estudo foi utilizado o solo latossolo amarelo distrófico de textura média, com as seguintes características:  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 4,3$ ;  $\text{pH}_{\text{água}} = 4,8$ ;  $\text{M.O.} = 6 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $\text{C.T} = 3 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $\text{P}_{\text{resina}} = 5 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{K}_{\text{resina}} = 1,2 \text{ mmolc dm}^{-3}$ ;  $\text{Ca} = 9 \text{ mmolc dm}^{-3}$ ;  $\text{Mg} = 3 \text{ mmolc dm}^{-3}$ ;  $\text{H+Al} = 37 \text{ mmolc dm}^{-3}$ ;  $\text{Al}^{3+} = 5 \text{ mmolc dm}^{-3}$ ;  $\text{CTC} = 50 \text{ mmolc dm}^{-3}$ ;  $\text{B} = 0,20 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Cu} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Fe} = 23 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Mn} = 3,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Zn} = 0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ .

O solo utilizado foi previamente homogeneizado para posterior pesagem de 2,5 kg de solo que foram adicionados aos vasos, juntamente com 1,9 g de corretivo de acidez (calcário dolomítico). Os vasos foram incubados por um período de 30 dias com o controle de umidade em torno de 80 % da capacidade de campo. Após esse período, as rochas Biotita Xisto (BX), Sienito Ceraíma (TA15), Mafurito Acreúna (TA21), Sienito SANW (TA20), Biotita Gnaísse (EL02) e Fonolito Curimbaba (FN)

foram aplicadas como fontes de potássio de liberação lenta em três doses, 1,25; 2,50 e 5,0 g de rocha moída por kg de solo, com três repetições.

O cloreto de potássio (KCl comercial) foi utilizado como fertilizante convencional em três doses, 0,10; 0,20 e 0,40 g de KCl por kg de solo (três repetições). Outros três vasos foram reservados ao controle, nos quais não foi adicionado nenhum material fertilizante como fonte de potássio (branco). Também foram reservados mais doze vasos para ensaios com a rocha TA21 sem correção de acidez (sem calagem). Dessa forma, o delineamento experimental inteiramente casualizado compreendeu um total de 78 ensaios.

O solo foi corrigido quanto aos teores de nitrogênio e fósforo. O nitrogênio foi adicionado nos vasos na forma de ureia comercial (41,11% de N) e o fósforo na forma de  $P_2O_5$ . Levando em consideração os diâmetros dos vasos (17,5 cm), foram adicionados 2,34 g de ureia em cada vaso, que corresponde a dosagem de 100 kg de N  $ha^{-1}$ ; já para o fósforo foram adicionados 2,86 g de fertilizante fosfatado (com 20% de  $P_2O_5$ ) que corresponde a uma dosagem de 59,5 kg  $ha^{-1}$  de  $P_2O_5$ .

O primeiro cultivo realizado foi o milheto (*Pennisetum glaucum*), importante gramínea cultivada nos solos do cerrado da região Centro-Oeste do Brasil (BRAZ et al., 2004). O corte do milheto foi realizado após 62 dias de cultivo. A seguir foi adicionado aos vasos sementes de alfafa (*medicago sativa*), bastante exigente em potássio, como tentativa de avaliar o efeito residual das rochas potássicas. No cultivo de alfafa foram realizados três cortes: com 80, 115 e 155 dias de plantio. Após o primeiro corte da alfafa (22 de outubro/2015), foram adicionados 1,9 g de sulfato de amônio em cada vaso. Depois do cultivo da alfafa, foram adicionadas sementes de milheto nos vasos, sendo o corte desta cultura realizado após 80 dias de cultivo.

#### 4.5.1 - Determinação do teor de matéria seca

As amostras de tecido vegetal colhidas nos dois cultivos (5 cortes) foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C durante 72h e pesadas para a determinação do teor de matéria seca produzida nos diferentes tratamentos.

#### 4.5.2 - Decomposição das amostras de forrageiras – determinação do potássio extraído

As amostras de forrageiras foram moídas em moinhos de facas com peneira de 500  $\mu\text{m}$  e em seguida em moinho criogênico. A decomposição das amostras foi realizada de acordo com o método definido por BOSSU (2013), empregado no preparo de material de referência de forrageira, com algumas adaptações: foram utilizados 200 mg de amostra; 2,0 mL de  $\text{HNO}_3$  (14 mol  $\text{L}^{-1}$ ); 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v  $\text{v}^{-1}$ ) e 6,0 mL de água deionizada. Após a decomposição, a solução foi transferida para tubos de polipropileno e o volume completado para 20 mL com água. O programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para a decomposição das amostras de forrageiras é apresentado na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Programa de aquecimento empregado na decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em amostras de forrageiras.

Etapa	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rampa ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Tempo (min)
1	120	15	2
2	160	15	5
3	180	20	15
4	0	-	20

IR: 210  $^{\circ}\text{C}$ , potência = 1200W; pressão de 0,5 bar

A determinação de Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn foi realizada por ICP OES e a exatidão foi avaliada pelo emprego do material de referência certificado apple leaves (SRM 1515).

## *Capítulo 5*

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Caracterização das amostras

#### 5.1.1 - Distribuição do tamanho de partículas

A taxa de intemperismo dos minerais é significativamente influenciada pelo tamanho ou área superficial das partículas minerais (BAKKEN et al., 2000). Por essa razão, a caracterização do tamanho de partícula é importante. As seis amostras apresentam faixas granulométricas distintas devido à natureza das rochas e aos diferentes processos de produção. Os perfis de distribuição granulométricas do tamanho de partículas das rochas em estudo são mostrados na Figura 5.1.

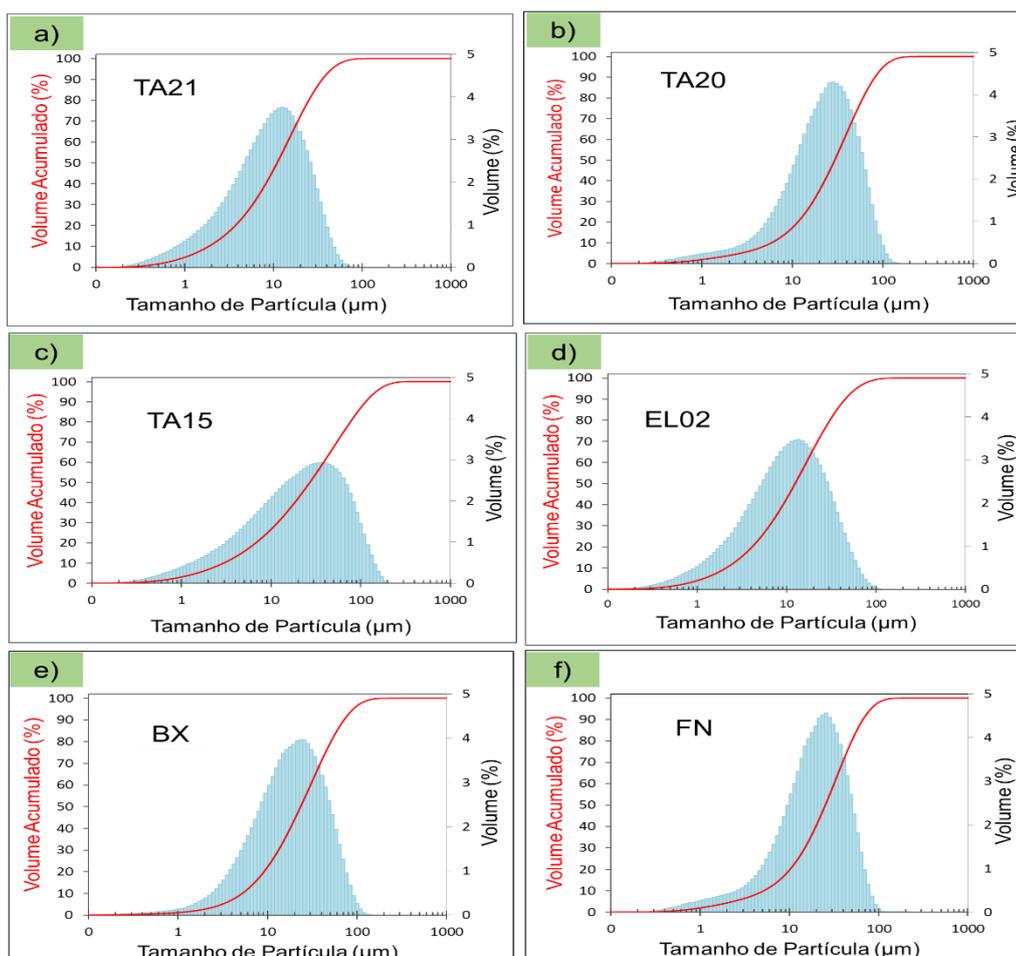


FIGURA 5.1 – Curvas da distribuição granulométrica do tamanho de partículas das rochas TA21 (a); TA20 (b); TA15 (c); EL02 (d); BX (e) e FN (f)

De acordo com as curvas de distribuição de partículas, 90% das partículas da TA21 estão abaixo de 37  $\mu\text{m}$ ; a TA20 apresenta cerca de 90% de suas partículas menores do que 87  $\mu\text{m}$ ; a TA15 possui 90% das partículas abaixo de 119  $\mu\text{m}$ ; a EL02 apresenta 90% das partículas abaixo de 48  $\mu\text{m}$ ; a BX possui 90% das partículas menores que 75  $\mu\text{m}$  e 90% das partículas de fonolito (FN) são menores do que 70  $\mu\text{m}$ . Assim, de uma maneira geral, pode-se dizer que as amostras se encontravam abaixo de 119  $\mu\text{m}$ , sendo a TA21 a que apresenta menores tamanhos de partícula.

### 5.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar as amostras devido à sua capacidade de fornecer informações sobre a morfologia e identificar elementos químicos presentes nas mesmas. Dessa forma, cada amostra foi analisada quanto a sua composição, com auxílio do detector por dispersão de energia (EDS) que, através da interação do feixe de elétrons com a amostra é capaz de determinar a composição química qualitativa, fornecendo dados para as análises de difração de raios X no intuito de identificar os principais minerais presentes nas amostras.

A Figura 5.2 apresenta as micrografias obtidas da superfície analisada com os respectivos espectros de EDS para as seis rochas em estudo. As amostras de rochas apresentaram diversidade em composição química, por exemplo, as sienitos (TA20 e TA15) se diferenciam das demais amostras pela presença do elemento bário e por apresentarem o maior percentual de K. Na área analisada, a rocha TA21 apresenta uma menor contribuição de K em relação aos elementos como o Ca, Mg e Na. Em todas as rochas, a maior contribuição elementar é do Si e em segundo lugar, aparece o Al. Na rocha biotita gnaisse (EL02) foi detectado traços do metal tálio.

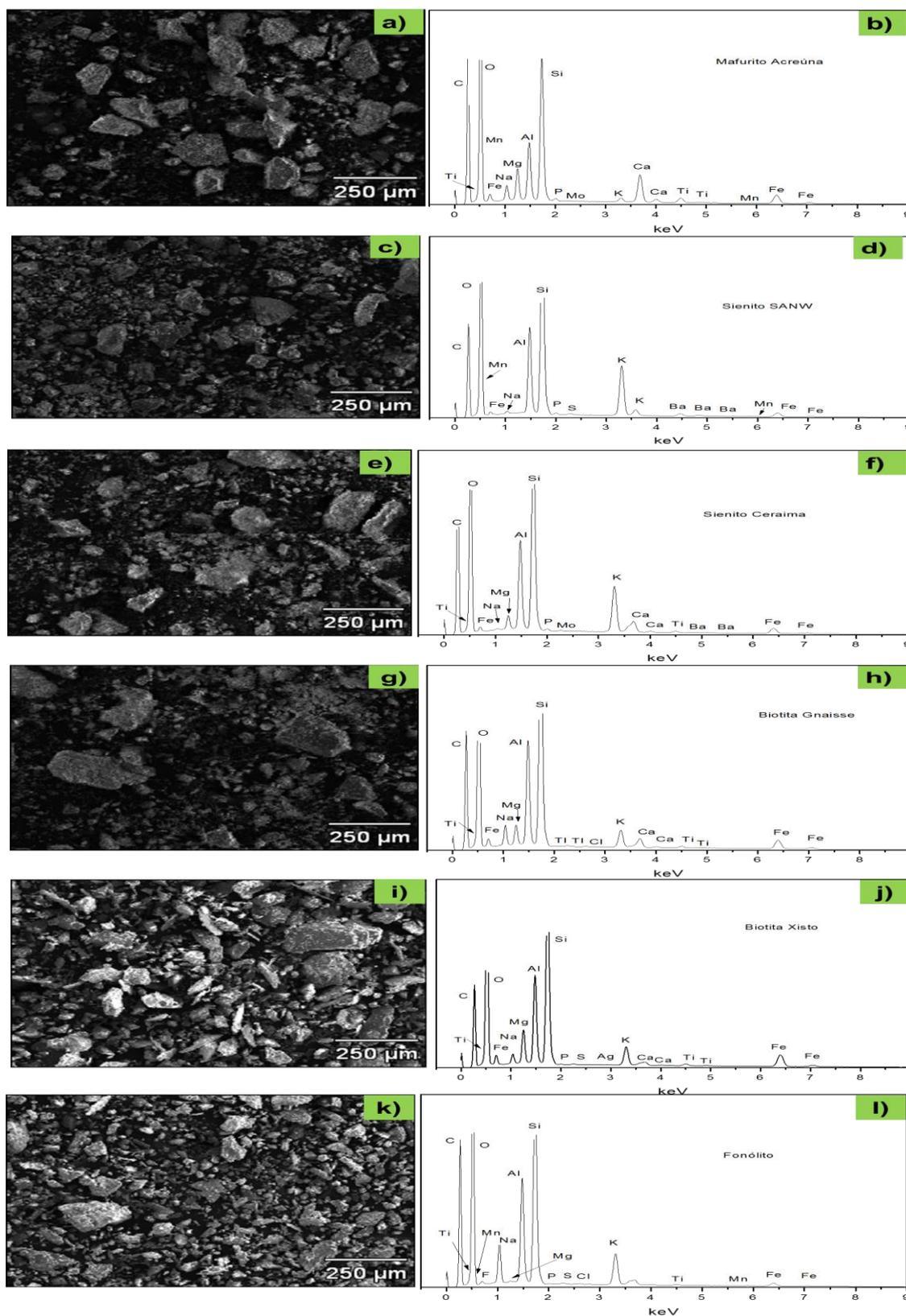


FIGURA 5.2 – Imagens de MEV, com aumento de 100 x e espectro de EDS para a área analisada da rocha TA21 (a e b); TA20 (c e d); TA15 (e e f); EL02 (g e h); BX (i e j) e FN (k e l).

### 5.1.3 - Fluorescência de raios X

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as concentrações de óxidos dos elementos constituintes das rochas, obtidos pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), expressos em porcentagem de óxidos, considerando a forma de óxidos mais estáveis. As rochas são compostas basicamente por  $\text{SiO}_2$  (42,3 a 50,3%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,6 a 20,7%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,2 a 12,9%) e  $\text{K}_2\text{O}$  (1,5 a 14,9%). O elevado teor de óxido de alumínio é preocupante, uma vez que o alumínio em excesso é tóxico e pode interferir na dinâmica de outros nutrientes no solo. A FRX confirmou a presença de bário nas amostras TA20 e TA15, que foi identificada na análise qualitativa por EDS.

TABELA 5.1 – Concentração de óxidos (%) maiores nas amostras obtida por FRX.

Amostras	Concentração (%)											
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MnO	LOI	BaO
TA21	42,3	10,6	12,9	13,0	9,8	3,7	0,7	1,3	1,5	0,2	3,2	nd*
TA20	61,6	18,3	2,2	0,1	<0,1	0,2	0,3	0,5	14,9	0,1	0,8	1,3
TA15	54,0	18,0	7,0	3,4	1,9	0,8	0,7	0,2	12,5	0,1	1,1	0,6
EL02	67,1	16,0	4,8	2,9	1,8	0,5	0,1	3,6	2,3	0,0	0,9	nd*
BX	57,9	17,4	8,6	1,8	4,6	0,9	0,2	2,3	3,4	0,1	2,5	nd*
FN	54,0	20,7	4,0	1,5	0,2	0,6	0,1	7,5	8,4	0,3	2,5	nd*

\*nd – não determinado; Dados de FRX cedidos pela Embrapa Cerrados

O potássio ocorre de forma significativa na composição química das rochas sienito (TA20) e sienito (TA15) com teores de  $\text{K}_2\text{O}$  14,9% e 12,5%; respectivamente. Por possuir menor teor de óxido de silício, a TA15 pode apresentar maior facilidade em liberar Al e K que estariam não somente ligados à fração silicatada, ao contrário do que pode ocorrer com a TA20. Todavia, o percentual de liberação de K está muito mais relacionado com a estrutura mineralógica da rocha. A soma de bases que deve estar presente nos remineralizadores de solo (BRASIL, 2016), representada pela soma dos teores de CaO, MgO,  $\text{K}_2\text{O}$  deve ser igual ou superior a 9% (massa/massa). De acordo com essa Instrução Normativa e avaliando os resultados obtidos por FRX, a rocha TA21 apresentaria um maior potencial para

ser aplicada como material remineralizador de solo, uma vez que possui a maior soma do conteúdo de óxidos das bases. A soma de óxidos de bases da EL02 é igual a 7 %, inferior ao limite estabelecido pela instrução normativa do MAPA para remineralizadores e não teria seu uso aprovado como remineralizador.

#### 5.1.4 - Difração de raios X

A avaliação mineralógica das amostras foi realizada por análises de DRX, onde a identificação dos minerais presentes foi realizada por comparação entre padrões no difratograma com os picos das amostras. A Figura 5.3 apresenta os difratogramas das amostras TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN, com seus respectivos padrões de difração.

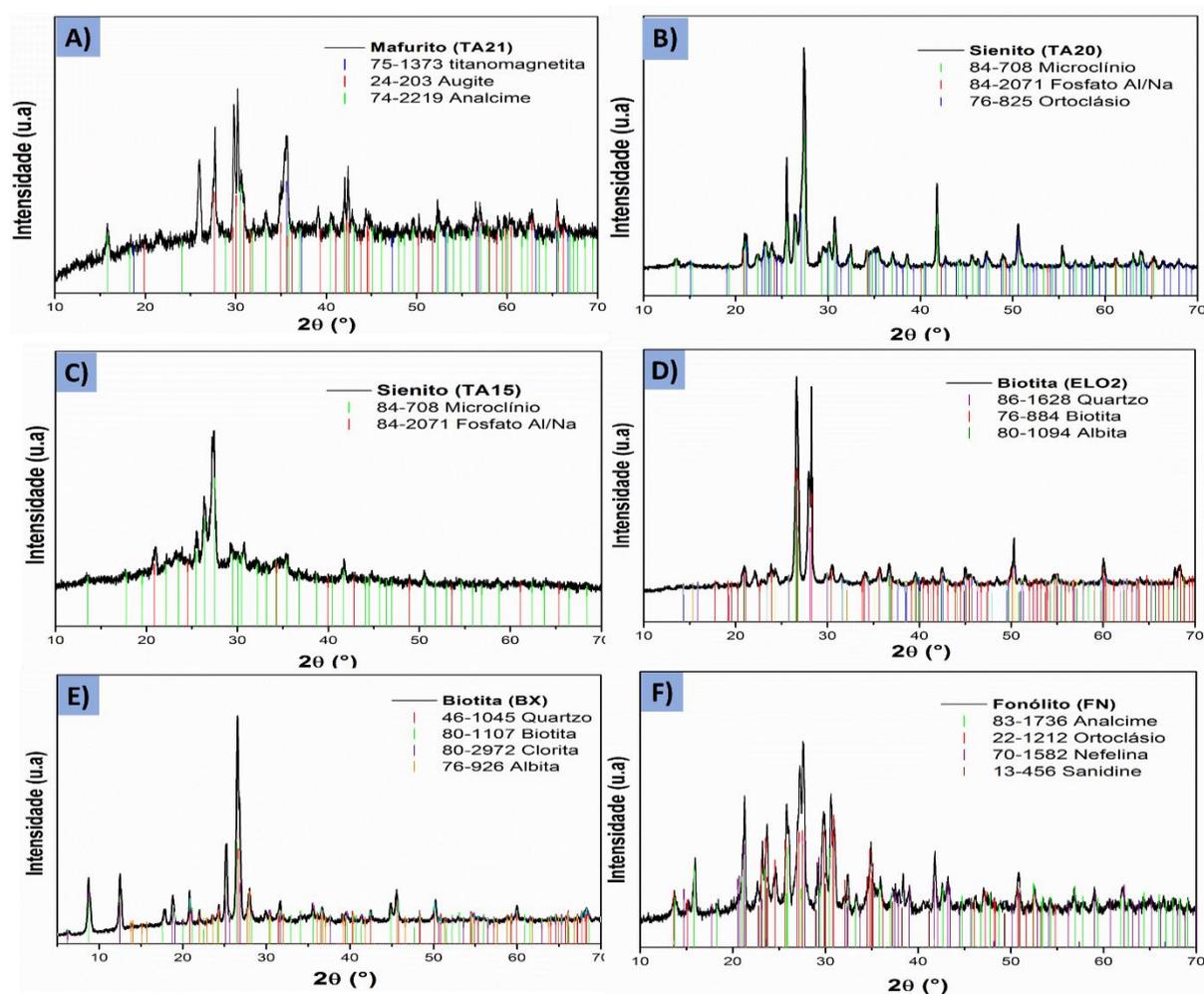


FIGURA 5.3 – Difratogramas de raios X das rochas TA21 (A), TA20 (B), TA15 (C), EL02 (D); BX (E) e FN (F).

No difratograma de raios X da TA21 (Figura 5.5 (a)) não foi possível detectar picos do mineral kalsilita, que segundo a literatura contribuiria com 1,5% de  $K_2O$  da amostra. A amostra em questão apresenta picos referentes ao padrão titanomagnetita ( $Fe_{2,75}Ti_{0,25}O_4$ ) e dos minerais secundários augita ( $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ ) e analcima  $Na(AlSi_2O_6)H_2O$ . O mineral analcima também foi encontrado por SGARBI e GASPARG (2002) em rochas mafuritos em Santo Antônio da Barra (GO). A presença deste mineral pode estar relacionada com o baixo teor de  $K_2O$  na amostra. Dados de mafuritos indicam que essas rochas são constituídas por kalsilita ( $KAlSiO_4$ ), olivina  $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ , clinopiroxênio, titanomagnetita ( $Fe_2TiO_4$ ) e cristais de perovskita  $[(Ca,Na,Fe^{2+},Ce,Sr)(Ti,Nb)O_3]$  (SGARBI e GASPARG, 2002; JUNQUEIRA-BROD et al., 2005).

Analisando o difratograma da rocha sienito TA20 (Figura 5.3 (b)), verifica-se que o teor de 14,9% de  $K_2O$  obtido por FRX pode ser atribuído ao mineral microclínio ( $KAlSi_3O_8$ ), que é o principal mineral constituinte da rocha. O difratograma mostra também a superposição de fase do mineral ortoclásio  $[K(Al,Fe)Si_2O_8]$  e frações de fosfato de alumínio e sódio ( $Na_{2,73}Al_{0,09}PO_4$ ). O microclínio também é o mineral predominante na rocha TA15 (Figura 5.3 (c)).

A Figura 5.3 (d) mostra que a rocha EL02 apresenta o mineral biotita, com contribuição de titânio,  $[K_{0,78}Na_{0,22}Mg_{1,63}Fe_{0,85}Ti_{0,33}Al_{1,35}Si_{2,84}O_{11}(OH)]$  e albita pura  $[Na(AlSi_3O_8)]$ . O difratograma da BX (Figura 5.3 (e)), indica que é constituída principalmente de minerais biotita  $[KFeMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ , albita cálcica  $(Na_{0,75}Ca_{0,25})(Al_{1,26}Si_{2,74}O_8)$  e clorita  $[Mg_{2,5}Fe_{1,65}Al_{1,5}Si_{2,2}Al_{1,8}O_{10}(OH)_8]$ . Os principais minerais que constituem a rocha fonolito identificados por DRX são: ortoclásio  $[KAlSi_3O_8]$ , sanidine  $[K_{0,47}Na_{0,43}Ca_{0,10}Al_{1,1}Si_{2,9}O_8]$ , nefelina  $[Na_3K(Si_{0,56}Al_{0,44})_8O_{16}]$  e analcima  $[Na_{16,08}Al_{15,84}Si_{32,16}O_{96}(H_2O)_{16}]$ . A elevada contribuição de minerais contendo sódio é justificada pela concentração de 7,5%  $Na_2O$ , conforme observado nas análises de FRX.

Vale ressaltar que o método de DRX por comparação de padrão não é o mais adequado para análise de materiais que possuem muitas fases a serem identificadas, pois o grande número de fases minerais presentes em uma amostra de

rocha, por exemplo, gera um excesso de picos no difratograma, podendo haver sobreposição dos mesmos e induzir a identificações errôneas (SILVA, 2013).

## 5.2 - Decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas das amostras de rochas

Os resultados dos experimentos de decomposição com ácidos inorgânicos, que se relacionam aos teores de K presentes nas amostras de rochas, foram obtidos para servirem de referência para os cálculos de eficiência de liberação do íon potássio nos ensaios de lixiviação com água e extração com ácidos orgânicos. Uma vez que a mineralização total e parcial das amostras não se refere aos teores de potássio disponibilizados para as culturas.

Foram escolhidas três linhas de emissão no ICP OES para cada elemento, sendo selecionadas as linhas que apresentaram melhores recuperações em relação ao material de referência certificado SRM 120c e aos métodos empregados. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores certificados e os teores determinados para o material de referência e o percentual de recuperação obtidos nos procedimentos de decomposição com água régia (método 1) e de decomposição com mistura  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (método 2).

TABELA 5.2 – Média dos teores obtidos para o material de referência certificado de Phosphate Rock (NIST 120C). Determinação por ICP OES (n=3).

Constituintes	Valor certificado (%)	Valor determinado (%)		Recuperação (%)	
		Método 1	Método 2	Método 1	Método 2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,30 ± 0,04	1,12 ± 0,01	1,08 ± 0,04	86	83
CaO	48,02 ± 0,17	48,54 ± 0,76	48,85 ± 1,73	101	102
$\text{K}_2\text{O}$	0,147 ± 0,004	0,161 ± 0,001	0,161 ± 0,004	109	110
MgO	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,004	0,27 ± 0,01	100	85
MnO	0,027 ± 0,002	0,023 ± 0,001	0,024 ± 0,001	87	89
$\text{Na}_2\text{O}$	0,52 ± 0,02	0,52 ± 0,01	0,53 ± 0,02	99	101
$\text{P}_2\text{O}_5$	33,34 ± 0,06	32,90 ± 0,32	31,20 ± 0,77	99	94
ZnO	0,009*	0,006 ± 0,0001	0,007 ± 0,0002	69	81

\* valor informativo, não certificado

Os teores de recuperação (%) obtidos após a decomposição do material de referência foram considerados satisfatórios nos dois procedimentos empregados, com exceção do valor de recuperação para o Zn, que foi melhor quando aplicado o procedimento 2. Porém, deve-se salientar que se trata de valor informativo, cujo teor é bastante baixo, o que pode levar a maiores desvios e erros analíticos. O procedimento de decomposição com água régia foi baseado na USEPA 3051, aplicado para análise de solos, com aquecimento por radiação micro-ondas. Esse procedimento é normalmente recomendado pelas normas ambientais por não fazer uso do HF, contudo deve ser salientado que não ocorre a solubilização da fração silicatada. Dessa forma, os teores obtidos para amostras com elevada fração silicatada não devem ser considerados valores totais e sim, teores relacionados com elementos solubilizados pela mistura ácida (USEPA, 2007).

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para os procedimentos de decomposição foram calculados como descrito por THOMSEN (2000), levando em consideração as medidas da razão do sinal analítico / sinal de fundo (SBR) e a concentração do analito que produz um sinal equivalente à intensidade de emissão ao sinal de fundo (BEC – background equivalente concentration). Para os cálculos do SBR e do BEC são aplicadas as equações 5.1 e 5.2; respectivamente.

$$SBR = \frac{I_{sm} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad (\text{EQUAÇÃO 5.1})$$

$$BEC = \frac{C_{sm}}{SBR} \quad (\text{EQUAÇÃO 5.2})$$

Onde:  $I_{sm}$  é a intensidade de emissão da solução de referência no ponto médio da curva analítica,  $I_{branco}$  é a intensidade de emissão do branco analítico e  $C_{sm}$  é a concentração da solução de referência no ponto médio.

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados em função do BEC, de acordo com as equações 5.3 e 5.4, respectivamente:

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100} \quad (\text{EQUAÇÃO 5.3})$$

$$LOQ = \frac{10 \times BEC \times RSD}{100} \quad (\text{EQUAÇÃO 5.4})$$

Onde: O RSD é o desvio padrão relativo das medidas de dez brancos analíticos autênticos.

Os limites de detecção e quantificação calculados com base nas Equações 5.3 e 5.4, assim como a curva analítica, estão apresentados na Tabela 5.3. A correlação linear apresentou-se próxima a 0,999 para todos os elementos estudados.

TABELA 5.3 - Valores dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), faixa linear, comprimento de onda e modo de visão na determinação dos elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn determinados por ICP OES, empregando o método 1 e 2.

Elemento	Faixa linear (mg kg <sup>-1</sup> )	Comprimento de onda	Modo de visão	LOD (mg kg <sup>-1</sup> )		LOQ (mg kg <sup>-1</sup> )	
				Método 1	Método 2	Método 1	Método 2
Al	0,01 – 50	396,15	axial	0,86	7,3	2,9	24
Ca	0,5 – 100	422,67	radial	60	36	200	118
K	0,1 – 50	769,90	axial	1,3	3,2	4,5	10,6
Mg	0,1 – 50	285,21	radial	5,7	1,1	19	3,6
Mn	0,01 – 10	257,61	radial	1,8	0,28	5,9	0,92
Na	0,1 – 50	589,5	axial	8,9	18,6	30	62
P	0,2 – 50	185,94	radial	30	31	101	105
Zn	0,01 – 10	213,80	radial	1,2	0,92	3,9	3,1

\*LOQ e LOD, em função do fator de diluição (FD=500)

Os métodos propostos foram eficientes para a decomposição do material certificado, contudo quando aplicado às rochas, essas apresentaram dissolução incompleta de silicatos na solução final, como era esperado. Após a decomposição, visualmente, a rocha EL02 foi a que apresentou a menor fração de silicatos não-dissolvidos. A concentração elementar determinada nas amostras de rocha TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN por ICP OES nos procedimentos empregados estão apresentados na Tabela 5.4 (procedimento 1) e Tabela 5.5 (procedimento 2).

TABELA 5.4 – Concentrações elementares (%) determinados por ICP OES empregando decomposição com água régia (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.

Elementos	TA21	TA20	TA15	EL02	BX	FN
Al	4,00 ± 0,04	0,60 ± 0,03	1,84 ± 0,01	3,37 ± 0,11	3,39 ± 0,14	5,37 ± 0,03
Ca	2,96 ± 0,11	0,11 ± 0,004	2,36 ± 0,04	0,46 ± 0,03	0,68 ± 0,03	0,97 ± 0,03
K	0,41 ± 0,01	0,42 ± 0,05	0,89 ± 0,001	1,98 ± 0,07	1,21 ± 0,07	1,51 ± 0,01
Mg	1,63 ± 0,04	0,017 ± 0,004	0,87 ± 0,001	1,42 ± 0,05	2,52 ± 0,13	0,086 ± 0,007
Mn	0,27 ± 0,004	0,034 ± 0,0002	0,046 ± 0,001	0,037 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,11 ± 0,01
Na	1,34 ± 0,02	0,014 ± 0,001	0,044 ± 0,0003	0,11 ± 0,001	0,057 ± 0,001	4,30 ± 0,03
P	0,27 ± 0,002	0,12 ± 0,01	0,22 ± 0,002	< 0,010	0,025 ± 0,001	< 0,010
Zn	0,0057 ± 0,0003	< 0,0004	0,0019 ± 0,0001	< 0,0004	0,012 ± 0,001	< 0,0004

\* média ± desvio padrão (n=3). LOQ calculado considerando fator diluição igual a 500.

TABELA 5.5 – Concentrações elementares (%) determinados por ICP OES empregando decomposição com água régia invertida + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.

Elementos	TA21	TA20	TA15	EL02	BX	FN
Al	3,49 ± 0,37	0,45 ± 0,001	1,46 ± 0,07	3,19 ± 0,14	3,26 ± 0,24	5,71 ± 0,04
Ca	2,43 ± 0,25	0,10 ± 0,002	2,06 ± 0,12	0,36 ± 0,004	0,65 ± 0,04	0,76 ± 0,01
K	0,35 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,79 ± 0,04	1,86 ± 0,06	1,19 ± 0,09	1,51 ± 0,004
Mg	1,36 ± 0,13	0,028 ± 0,0001	0,82 ± 0,05	1,33 ± 0,03	2,35 ± 0,14	0,081 ± 0,002
Mn	0,24 ± 0,02	0,060 ± 0,0004	0,040 ± 0,003	0,056 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,12 ± 0,002
Na	1,14 ± 0,11	< 0,006	0,032 ± 0,001	0,063 ± 0,006	0,045 ± 0,003	3,53 ± 0,05
P	0,21 ± 0,03	0,079 ± 0,02	0,20 ± 0,01	< 0,011	0,017 ± 0,006	< 0,011
Zn	0,0057 ± 0,001	< 0,0003	0,0025 ± 0,0003	< 0,0003	0,0012 ± 0,001	< 0,0003

\* média ± desvio padrão (n=3). LOQ calculado considerando fator diluição igual a 500.

Os resultados obtidos pelos dois procedimentos foram comparados por meio do teste *t* pareado e, no intervalo de 95% de confiança, indicaram que não houve diferença significativa entre os métodos de decomposição, visto que, para todos os elementos quantificados, o valor de *t* calculado foi inferior ao *t* tabelado (Tabela 5.6).

TABELA 5.6 – Resultados obtidos no teste *t* pareado ( $p < 0,05$ ) para os procedimentos de decomposição 1 e 2.

Elementos	<i>t</i> calculado	<i>t</i> tabelado
Al	0,17	2,23
Ca	0,32	2,23
K	0,02	2,23
Mg	0,18	2,23
Mn	0,05	2,23
Na	0,20	2,31
P	0,45	2,44
Zn	1,05	2,77

O método da água régia foi baseado no USEPA 3051 aplicado para amostras de solo, contudo o método não possibilita a dissolução completa das amostras. O alto poder oxidante da mistura é resultado da oxidação do HCl pelo HNO<sub>3</sub>, que dá origem a vários produtos como o cloro molecular e o cloreto de nitrosila (NOCl) (KRUG, 2008). A combinação HNO<sub>3</sub> + HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proporcionou resultados estatisticamente semelhantes à decomposição com água régia, com a vantagem de gerar soluções com acidez final menor e menor concentração de íons Cl<sup>-</sup>, condições mais adequadas à determinação por ICP OES.

Como efeito de comparação, para avaliar a eficiência dos valores determinados pelo método de decomposição assistida por radiação micro-ondas, foi gerada a Figura 5.4, com o percentual extraído por decomposição com água régia em relação ao teor total determinado por fluorescência de raios x. Neste caso, observa-se que a eficiência do método de decomposição para determinação de elementos é, em grande parte, dependente da natureza da rocha. Em relação ao teor de K<sub>2</sub>O, o uso da água régia foi mais eficiente na decomposição das amostras de biotitas, com obtenção 103% e 43% para a EL02 e BX, respectivamente. Aparentemente, o método não foi adequado para estimar o teor do potássio na TA20, visto que apenas 3,4 % do teor total foi determinado pela decomposição ácida da rocha, o que coloca a TA20

com valores de K extraído equivalentes à rocha TA21 que, segundo a análise de FRX, possui os menores teores de  $K_2O$ .

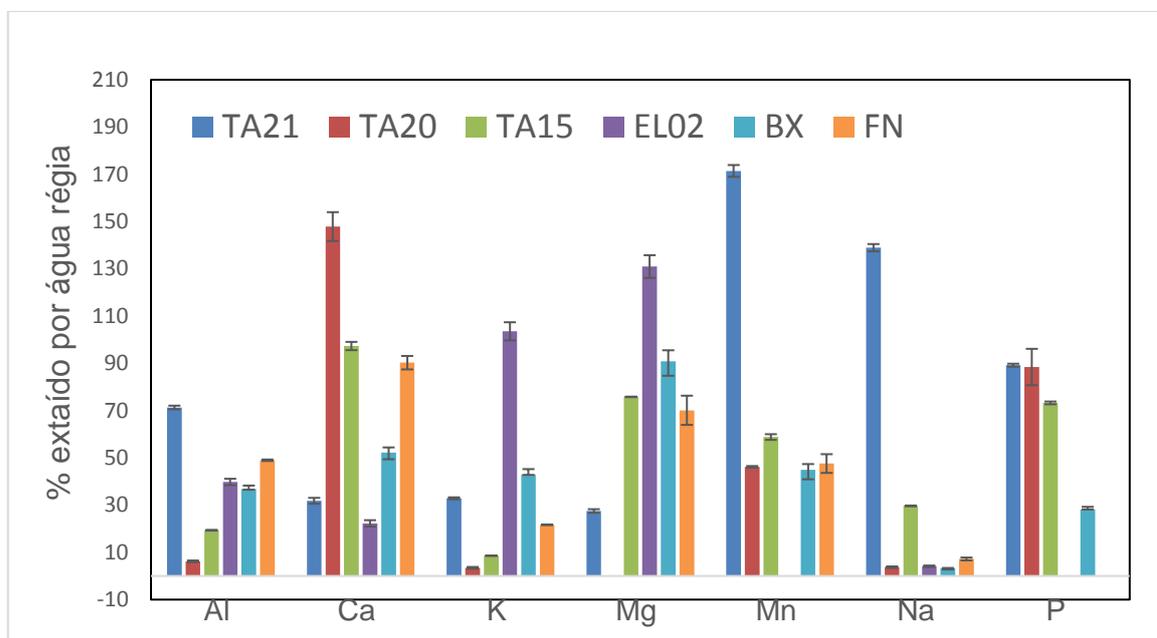


FIGURA 5.4 – Percentuais de Al, Ca, K, Mg, Mn e Na obtidos através da correlação entre a concentração de potássio (determinados por ICPOES) empregando decomposição com água régia versus o percentual de  $K_2O$  determinado nas rochas por FRX.

### 5.3 – Determinação de potássio solúvel

A Figura 5.5 apresenta os valores de K solúvel obtidos pelo método de fotometria de chama (BRASIL, 2014) nas rochas estudadas. Este método é aplicado em amostras de fertilizantes e determina somente a fração de K solúvel em água quente. Dentre as rochas estudadas, a EL02 apresenta o maior teor de K solúvel  $281 \pm 12 \text{ mg kg}^{-1}$ , que corresponde apenas a 1,4 % da concentração de potássio determinado por decomposição com água régia. Na TA15 a fração de K solúvel corresponde a 2,8% do método de decomposição com água régia, enquanto para as demais rochas o percentual é menor do que 1%. Nitidamente, o método de extração com água quente não é eficaz para estimar o potássio possivelmente disponível para as culturas, uma vez que os valores encontrados são de K solúvel e grande parte do K presente nas rochas está na forma estrutural.

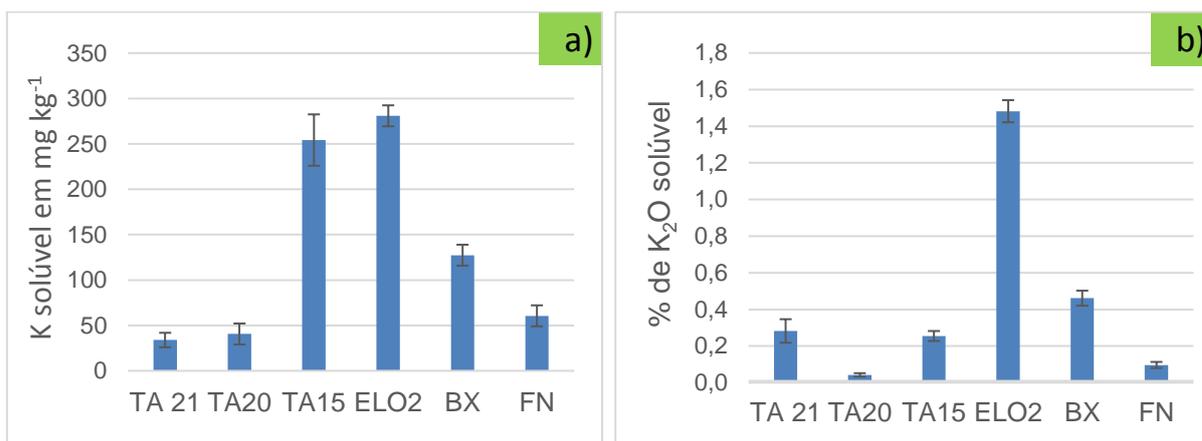


FIGURA 5.5 – Concentração de potássio solúvel em água, em mg kg<sup>-1</sup>, determinado pelo método de fotometria de chama (a) e percentual de K<sub>2</sub>O solúvel em água, em relação a FRX (b) nas rochas TA21, TA20, TA15, ELO2, BX e FN.

#### 5.4 - Determinação de potássio trocável

O potássio trocável presente nas amostras de rochas foi determinado aplicado o método Mehlich-1 e o da resina de troca iônica, amplamente usado na análise de fertilidade de solos. Os experimentos de determinação do K trocável têm por objetivo quantificar o teor deste nutriente disponível para a troca iônica. A fertilidade dos solos geralmente é avaliada por meio da solução de Mehlich-1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>) para extração e determinação da disponibilidade de Na, K e P para as plantas (BORTOLON et al., 2009). O valor do pH (entre 2 e 3) do M1 solubiliza compostos que contêm os macro e micronutrientes, pois o ânion Cl<sup>-</sup> restringe a readsorção dos fosfatos recém-extraídos. Para os micronutrientes, a relação sugerida de solo:extrator é de 1:5, enquanto para os macronutrientes, como Na, K e P, é de 1:10 (SOARES et al., 2012).

Os extratos obtidos pelo método Mehlich-1 (relação 1:10) foram quantificados por ICP OES para a determinação multielementar de Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn. Os limites de quantificação e detecção obtidos no método Mehlich-1 estão expressos na Tabela 5.7 e as concentrações elementares, expressas em mg kg<sup>-1</sup>, são apresentadas na Tabela 5.8.

TABELA 5.7 – Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), faixa linear, comprimento de onda e modo de visão na determinação dos elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P e Zn por ICP OES nos extratos com Mehlich-1.

Elemento	Faixa linear (mg kg <sup>-1</sup> )	Comprimento de onda (nm)	LOD (mg kg <sup>-1</sup> )	LOQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Al	2,5 – 100	396,15	21,66	72,21
Ca	1,0 – 150	422,67	0,876	2,92
K	0,5 – 50	769,90	2,99	9,97
Mg	0,1 – 50	285,21	0,815	2,72
Mn	0,1 – 25	257,61	0,299	0,989
Na	0,1 – 50	589,59	0,424	1,41
P	1,0 – 50	213,62	7,76	25,87
Zn	0,1 – 25	213,85	0,732	2,44

\*LOQ e LOD, em função do fator de diluição (FD=30)

TABELA 5.8 – Teores (mg kg<sup>-1</sup>) determinados após extração com a solução de Mehlich-1 para as rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.

Elementos	TA21	TA20	TA15	EL02	BX	FN
Al	1977 ± 73	183 ± 4,9	642 ± 18	1530 ± 46	675 ± 62	2458 ± 136
Ca	1458 ± 51	775 ± 51	3772 ± 143	508 ± 29	1951 ± 104	1563 ± 316
K	204 ± 7,5	124 ± 13	1064 ± 41	1233 ± 92	431 ± 31	605 ± 17
Mg	393 ± 25	9,95 ± 0,12	369 ± 18	571 ± 11	338 ± 25	46,7 ± 2,7
Mn	37,7 ± 5,2	123 ± 4,4	51,5 ± 2,8	93 ± 9,0	18,9 ± 1,3	121 ± 7,8
Na	550 ± 8,9	5,03 ± 0,34	39,7 ± 0,87	111 ± 3,3	42,6 ± 3,1	3345 ± 136
P	91,5 ± 2,4	342 ± 10	781 ± 32	103 ± 8,0	362 ± 17	<0,86
Zn	1,51 ± 0,30	2,44 ± 0,23	4,84 ± 0,35	4,82 ± 0,23	4,40 ± 0,31	8,18 ± 0,46

Comparando os resultados apresentados da concentração obtida nos extratos de Mehlich-1 (Tabela 5.8) com os resultados dos teores de óxidos obtidos por FRX (Tabela 5.1), observa-se que do total de K presente nas amostras, o extrator Mehlich-1 conseguiu extrair somente 1,7% na TA21, 0,1 % na TA20; 1,0 % na TA15; 6,2% na EL02; 1,6% na BX e 0,9% na FN.

Pelo método da resina de troca iônica foram quantificados somente K, P, Ca e Mg. O K trocável foi determinado por fotometria de chama, o fósforo pelo

método colorimétrico e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica com chama. Os valores (em mg kg<sup>-1</sup>) são apresentados na Tabela 5.9.

TABELA 5.9 – Concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de P, K, Ca e Mg determinada pelo método da resina de troca iônica nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN.

Elementos	TA21	TA20	TA15	EL02	BX	FN
Ca	1250 ± 8,4	70,0 ± 0,0	1717 ± 53	277 ± 12,6	1454 ± 67,1	1163 ± 10,6
K	449 ± 0,0	104 ± 7,3	505 ± 14,5	486 ± 2,5	125 ± 2,2	345 ± 16,5
Mg	173 ± 10,6	16,2 ± 0,0	209 ± 12,9	70,4 ± 7,7	52,7 ± 6,8	36,4 ± 0,0
P	13,9 ± 1,3	7,31 ± 0,0	37,8 ± 0,9	4,01 ± 0,5	11,0 ± 0,0	3,37 ± 0,5

O extrator Mehlich-1 apresentou teores de K superiores aos extraídos pela resina de troca iônica, com exceção da amostra TA21. MEDEIROS e colaboradores (2010) observaram que, dependendo da composição química dos minerais no solo, o método da resina de troca iônica não apresenta boa correlação com o teor de K trocável. Essa divergência entre os teores de K trocáveis obtidos pelos dois métodos também foi observada por BORTOLON e colaboradores (2011) no estudo de extração simultânea de P, K, Ca e Mg disponível em solos brasileiros. Neste estudo, o método da resina obteve concentrações menores de K, Ca e Mg e os valores de P extraídos com o método Mehlich-1 foram, em média, 50% mais baixos do que aqueles extraídos pela resina. Segundo os autores, os métodos à base de resina são afetados por propriedades do solo como pH, teor de argila, e mineralogia, observações que podem ser extrapoladas para as rochas aqui estudadas.

## 5.5 - Estudo de extração do potássio por ácidos orgânicos

Os ácidos carboxílicos alifáticos de baixo peso molecular encontrados na solução de solo compreendem os ácidos mono-, di- e tricarbóxicos, incluindo compostos que contêm átomos de carbono insaturados e grupos hidroxil, dentre eles oxálico, succínico, fumárico, málico, tartárico, cítrico e acético (STROBEL, 2001).

A extração com solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de ácido fumárico (pka = 3,02) e ácido acético (pka = 4,76) ao longo do tempo foi realizada no intuito de verificar a

correlação entre extratores orgânicos com a absorção de potássio pela planta, em virtude desses ácidos participarem da constituição do solo e facilitarem o intemperismo dos minerais, disponibilizando potássio.

As concentrações de potássio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinadas por ICP OES nos extratos orgânicos após o contato com as soluções extratoras foram convertidas em teores de  $\text{K}_2\text{O}$  (fator de conversão = 1,205) e, posteriormente, correlacionada com a concentração de óxido determinada nas amostras de rochas por FRX (ver Tabela 5.1). As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam esta correlação, em porcentagem de  $\text{K}_2\text{O}$ , nos extratos com ácido acético e fumárico, respectivamente. A EL02 apresentou o maior percentual de liberação de K, o que já era esperado uma vez que a rocha apresentou os maiores valores de K tanto solúvel quanto trocável, em relação às demais amostras. O interessante neste ensaio é o comportamento da TA20, que, mesmo com 14,9% de  $\text{K}_2\text{O}$ , apresenta um percentual de liberação relativamente baixo, inferior a 0,5%. No geral, a extração de K pelo ácido fumárico apresentou teores mais elevados do que a extração com ácido acético, provavelmente em função do pKa do ácido fumárico. Em ordem decrescente de extração, foi observado o seguinte comportamento entre as rochas avaliadas:  $\text{EL02} > \text{TA21} > \text{FN} > \text{BX} > \text{TA15} > \text{TA20}$ , para os dois ácidos estudados.

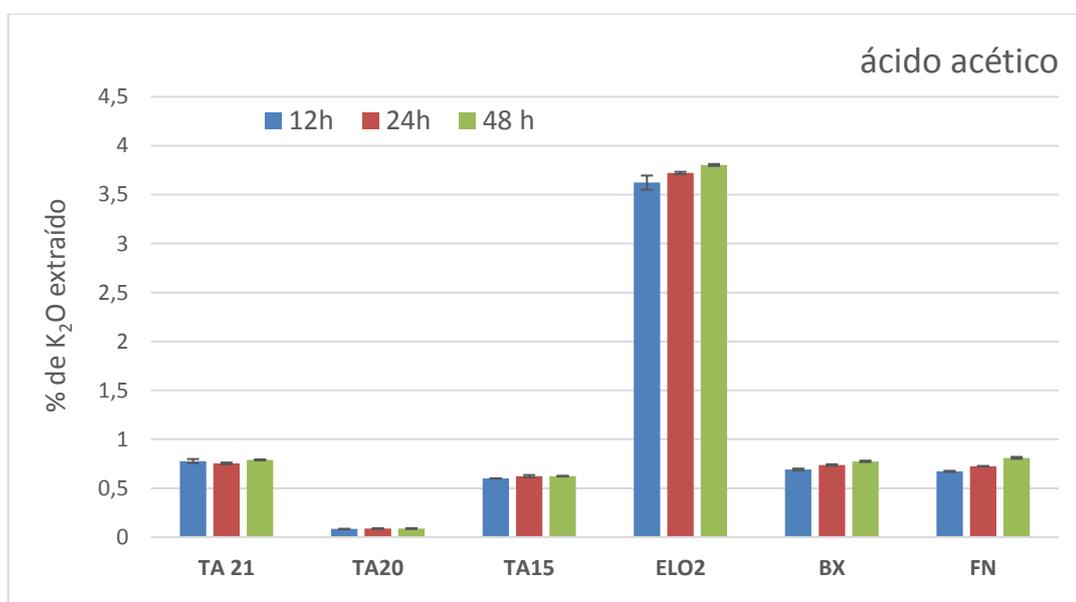


FIGURA 5.6 – Porcentagem de  $\text{K}_2\text{O}$  obtida através da correlação entre a concentração de potássio determinada por ICP OES em extratos de ácido acético, em diferentes tempos de extração, e o percentual de  $\text{K}_2\text{O}$  determinado nas rochas por FRX.

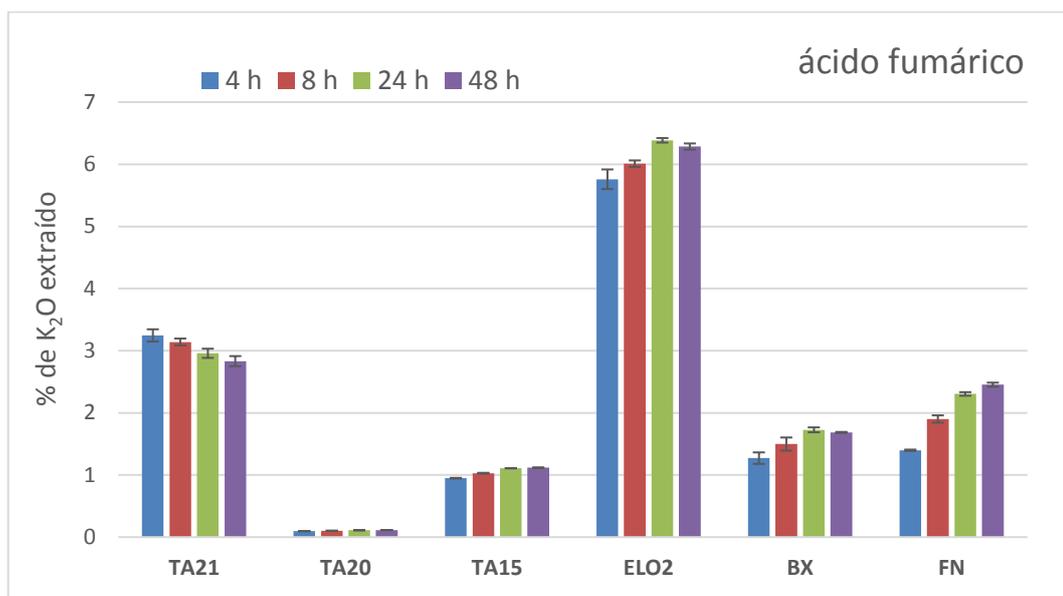


FIGURA 5.7 – Porcentagem de  $K_2O$  obtida através da correlação entre a concentração de potássio determinada por ICP OES em extratos de ácido fumárico, em diferentes tempos de extração, e o percentual de  $K_2O$  determinado nas rochas por FRX.

Na extração com ácido fumárico é observado um comportamento diferente na liberação de K da TA21 quando comparado ao ácido acético. A tendência de queda na concentração de potássio na solução pode estar diretamente relacionada à estrutura química das rochas. Segundo OBORN e colaboradores (2005), alguns minerais presentes no solo podem também atuar como um dissipador para a remoção de K a partir da solução. Quando K é adsorvido nos sítios entre as intercamadas de minerais que contêm ilita, vermiculita, esmectita e outras argilas, pode ocorrer um colapso nas camadas de argila e conseqüente aprisionamento do K dentro da estrutura mineral. Esse processo de fixação é relativamente rápido, enquanto que a liberação do K intercalar é muito lenta.

Nos extratos com ácidos fumárico e acético também foram quantificados Al, Ca, Mg, Mn, Na, P e Zn; contudo, não foi possível determinar o fósforo nos extratos orgânicos por estar abaixo do limite de quantificação do método. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.10 e Tabela 5.11, respectivamente. Dentre as rochas estudadas, o fonolito possui a maior porcentagem de óxido de sódio (7,5%), contudo apenas 0,3 a 0,4% foram liberados pela ação dos ácidos orgânicos. O  $Na^+$  é considerado um elemento tóxico e concorre com o  $K^+$  na absorção pelas plantas devido à semelhança das suas propriedades físico-químicas. A toxicidade do íon sódio

está relacionada ao efeito osmótico, que induz condição de estresse hídrico às plantas e ao efeito tóxico direto, principalmente por sua influência prejudicial sobre o metabolismo das plantas na inibição da atividade enzimática (WAKEEL, 2013).

TABELA 5.10 – Concentrações de Al, Ca, Mg, Mn, Na e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinadas por ICP OES em extratos de ácido acético nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN, em relação ao tempo de extração.

Amostras/tempo	Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		
	12 h	24 h	48 h	12 h	24 h	48 h
	<b>Alumínio</b>			<b>Cálcio</b>		
TA 21	45,7 ± 0,64	52,6 ± 1,4	46,4 ± 2,6	786 ± 20	861 ± 21	890 ± 15
TA20	23,3 ± 0,50	31,8 ± 0,65	30,4 ± 2,2	85,4 ± 2,8	82,8 ± 4,5	88,7 ± 3,2
TA15	18,1 ± 2,0	24,0 ± 0,8	25,0 ± 2,5	2234 ± 1,4	2369 ± 13	2293 ± 4,2
EL02	117 ± 0,30	117 ± 1,8	111 ± 4,2	213 ± 4,6	224 ± 4,3	212 ± 2,8
BX	8,13 ± 0,75	11,8 ± 1,3	14,4 ± 0,28	1233 ± 26	1188 ± 35	1202 ± 13
FN	567 ± 17	527 ± 3,0	440 ± 5,6	2775 ± 23	2953 ± 23	2918 ± 20
Solo	28,1 ± 0,91	43,5 ± 2,3	55,9 ± 4,6	31,5 ± 1,1	32 ± 1,8	36,4 ± 3,0
	<b>Magnésio</b>			<b>Manganês</b>		
TA 21	378 ± 16	458 ± 3,7	493 ± 3,0	36,1 ± 3,3	46,3 ± 0,43	52,3 ± 1,5
TA20	10,9 ± 0,24	11,6 ± 0,29	11,6 ± 0,07	16,4 ± 0,39	21,5 ± 1,8	25,1 ± 0,44
TA15	61,6 ± 0,54	67,0 ± 2,7	71,3 ± 0,29	26,7 ± 0,85	30,4 ± 1,1	34,1 ± 1,7
EL02	158 ± 3,3	187 ± 1,5	202 ± 3,0	45,4 ± 0,71	51,9 ± 0,23	54,6 ± 0,59
BX	66,2 ± 3,0	77,2 ± 0,89	86,6 ± 0,79	15,0 ± 0,69	16,4 ± 0,48	17,7 ± 0,71
FN	75,2 ± 0,63	85,3 ± 0,66	93,2 ± 0,60	187 ± 4,0	205 ± 2,0	220 ± 2,0
Solo	30,6 ± 0,56	29,9 ± 0,18	31,0 ± 0,94	9,80 ± 0,15	10,3 ± 0,07	11,3 ± 0,11
	<b>Sódio</b>			<b>Zinco</b>		
TA 21	153,9 ± 4,9	176 ± 3,2	181 ± 1,2	4,09 ± 0,17	3,99 ± 0,03	4,07 ± 0,17
TA20	10,2 ± 0,18	16,6 ± 0,72	10,8 ± 0,10	4,30 ± 0,30	4,28 ± 0,11	4,21 ± 0,11
TA15	41,6 ± 0,44	55,1 ± 1,9	50,1 ± 0,59	4,81 ± 0,09	5,00 ± 0,14	5,03 ± 0,05
EL02	105 ± 3,1	118 ± 0,27	111 ± 0,69	3,83 ± 0,11	4,30 ± 0,23	4,09 ± 0,06
BX	46,3 ± 0,97	53,6 ± 2,0	46,9 ± 1,2	3,13 ± 0,02	3,49 ± 0,01	3,75 ± 0,01
FN	2740 ± 85	3060 ± 85	3533 ± 24,9	11,2 ± 0,29	12,0 ± 0,12	12,1 ± 0,20
Solo	4,07 ± 0,22	4,76 ± 0,31	4,56 ± 0,04	2,39 ± 0,03	2,35 ± 0,04	2,48 ± 0,10

\* média ± desvio padrão (n=3).

TABELA 5.11 – Concentrações de Al, Ca, Mg, Mn, Na e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinadas por ICP OES em extratos de ácido fumárico nas rochas TA21, TA20, TA15, EL02, BX e FN, em relação ao tempo de extração.

Amostras/tempo	Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ )				Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
	4 h	8 h	24 h	48 h	4 h	8 h	24 h	48 h
	<b>Alumínio</b>				<b>Cálcio</b>			
TA 21	1976 ± 62	1936 ± 38	1965 ± 42	1973 ± 25	1709 ± 83	1665 ± 24	1653 ± 23	1633 ± 37
TA20	82,9 ± 2,6	105 ± 5,6	139 ± 2,7	145 ± 1,1	348 ± 28	537 ± 71	646 ± 39	702 ± 1,8
TA15	263 ± 16	293 ± 6,1	323 ± 8,2	351 ± 8,8	3121 ± 47	3239 ± 24	3199 ± 72	3241 ± 59
EL02	849 ± 25	896 ± 5,0	956 ± 23	968 ± 6,8	385 ± 1,3	373 ± 3,7	387 ± 2,1	379 ± 2,9
BX	200 ± 14	269 ± 23	312 ± 12	352 ± 1,5	1901 ± 48	1917 ± 73	1906 ± 134	1893 ± 44
FN	809 ± 44	795 ± 30	561 ± 3,4	581 ± 30	1858 ± 136	2611 ± 83	2965 ± 41	3059 ± 76
Solo	106 ± 6,2	142 ± 7,1	285 ± 32	287 ± 35	38,5 ± 4,2	43 ± 3,3	42,1 ± 1,2	41,2 ± 1,3
	<b>Magnésio</b>				<b>Manganês</b>			
TA 21	504 ± 20	525 ± 2,6	531 ± 3,8	545 ± 2,9	30,3 ± 2,6	42,1 ± 1,5	49,7 ± 2,1	53,7 ± 4,2
TA20	0,43 ± 0,02	0,84 ± 0,01	1,97 ± 0,12	2,28 ± 0,12	12,3 ± 0,91	13,5 ± 0,64	19,8 ± 1,3	23,2 ± 1,1
TA15	93 ± 2,9	113 ± 1,2	149 ± 1,3	164 ± 0,43	18,7 ± 1,6	22,9 ± 2,1	28,4 ± 1,9	31,1 ± 1,3
EL02	308 ± 8,3	331 ± 2,0	377 ± 1,6	383 ± 0,93	52,4 ± 3,1	51,8 ± 1,2	54,9 ± 0,56	58,6 ± 1,6
BX	117 ± 7,6	154 ± 11	199 ± 7,2	221 ± 5,9	10,6 ± 0,81	13,7 ± 0,55	15,9 ± 0,68	16,3 ± 1,3
FN	34,5 ± 1,1	63,1 ± 1,8	87 ± 2,6	89,6 ± 1,6	152 ± 2,7	149 ± 1,4	162 ± 3,9	163 ± 2,2
Solo	20,9 ± 1,2	22,8 ± 2,0	24,4 ± 1,8	24,2 ± 1,9	7,9 ± 0,56	8,3 ± 0,31	8,8 ± 0,12	10,1 ± 0,33
	<b>Sódio</b>				<b>Zinco</b>			
TA 21	554 ± 29	561 ± 11	564 ± 15	560 ± 13	2,31 ± 0,13	2,48 ± 0,30	2,24 ± 0,57	2,11 ± 0,77
TA20	3,15 ± 1,3	3,46 ± 0,48	4,06 ± 1,1	4,05 ± 1,7	1,56 ± 0,18	1,39 ± 0,19	1,96 ± 0,11	1,87 ± 0,04
TA15	34,2 ± 5,7	38,11 ± 2,4	39,3 ± 1,2	38,7 ± 0,63	3,01 ± 0,17	3,23 ± 0,17	3,44 ± 0,10	3,84 ± 0,18
EL02	123 ± 3,0	129 ± 1,5	140 ± 2,3	139 ± 1,5	2,17 ± 0,08	2,53 ± 0,03	3,47 ± 0,34	3,35 ± 0,08
BX	41,9 ± 3,4	52,1 ± 8,7	41,9 ± 5,8	40,7 ± 1,8	1,63 ± 0,17	2,49 ± 0,22	3,41 ± 0,21	3,38 ± 0,10
FN	3563 ± 59	5329 ± 198	6834 ± 230	7223 ± 178	6,91 ± 0,45	12,77 ± 0,34	16,1 ± 0,14	15,0 ± 0,74
Solo	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09

\* média ± desvio padrão (n=3).

## 5.6 - Estudo em casa de vegetação

Os ensaios em casa de vegetação foram conduzidos com duas culturas, o milho e a alfafa. O primeiro cultivo foi realizado com milho (*Pennisetum glaucum*) em vasos com 2,5 kg de latossolo amarelo distrófico de textura média, previamente caracterizado quanto à fertilidade. Foram avaliadas três doses diferentes, doses 1, 2 e 3, que referem à aplicação de 1,25; 2,50 e 5,0 g de rocha moída por kg de solo, respectivamente. A Tabela 5.12 mostra as quantidades de K, em miligramas, adicionadas aos vasos em função das três doses e fontes de rochas utilizadas. Os cálculos da adição de K aos vasos foram feitos a partir dos valores obtidos pela análise de fluorescência de raios X (ver Tabela 5.1), com fator de conversão K<sub>2</sub>O para K igual a 1,205. Aparentemente, a discrepância entre as quantidades de K pode induzir a uma falsa ideia de desequilíbrio entre as fontes, contudo os métodos de extração empregados para quantificação das várias frações de K mostram que a taxa de liberação é mais dependente da estrutura das rochas do que do teor total de K<sub>2</sub>O existente. Por esse motivo, optou-se por adicionar as mesmas quantidades mássicas das diferentes rochas nos experimentos em casa de vegetação.

TABELA 5.12 – Quantidade de K (mg) adicionada aos vasos referente as doses 1, 2 e 3 das rochas avaliadas como as fontes de potássio.

Amostras	Quantidade de K adicionado (mg)		
	Dose 1	Dose 2	Dose 3
TA 21	38,9	77,8	156
TA20	386	773	1546
TA15	324	648	1297
EL02	59,6	119	239
BX	88,2	176	353
FN	218	436	871
KCI	130	259	519

A Figura 5.8 apresenta a produção de matéria seca para o corte do milho após 62 dias de cultivo. O tratamento BB refere-se ao vaso usado como testemunha, onde foram adicionados todos os nutrientes exceto o K, que é o objeto de estudo. Um segundo controle (BSC), vaso testemunha sem a adição de calcário,

foi utilizado para servir de referência nos ensaios com a rocha TA21 sem correção de acidez (TA21 –SC). De acordo com RAIJ e colaboradores (2001), a necessidade da calagem pode ser definida como a quantidade de calcário ou corretivo de acidez do solo para aumentar o pH, ou a saturação por bases, de uma condição ácida inicial, a um valor desejado, supostamente ótimo as plantas. Na Figura 5.8, ao compararmos o BB (solo com calagem) e o BSC (solo sem calagem) percebe-se que a adição de calcário ao solo aumenta a produção de matéria seca nos vasos. O processo de calagem proporciona inúmeros benefícios, como aumento do pH e até melhoria de propriedades físicas de alguns solos, neutralização do alumínio e manganês tóxicos, aumento dos teores de cálcio e magnésio, aumento da disponibilidade de fósforo e molibdênio e aumento da atividade de microrganismos, além de favorecer a fixação biológica do nitrogênio (RONQUIM, 2010).

Ao compararmos os dois tratamentos da rocha TA21 (com calcário e sem calcário) observa-se que não ocorreu diminuição de matéria seca quando esta foi adicionada sem o corretivo de acidez, o que pode indicar um possível efeito corretivo da rocha ao solo. Todavia, para verificar essa observação seria necessária a realização do cálculo de PRNT, o poder relativo de neutralização total da rocha.

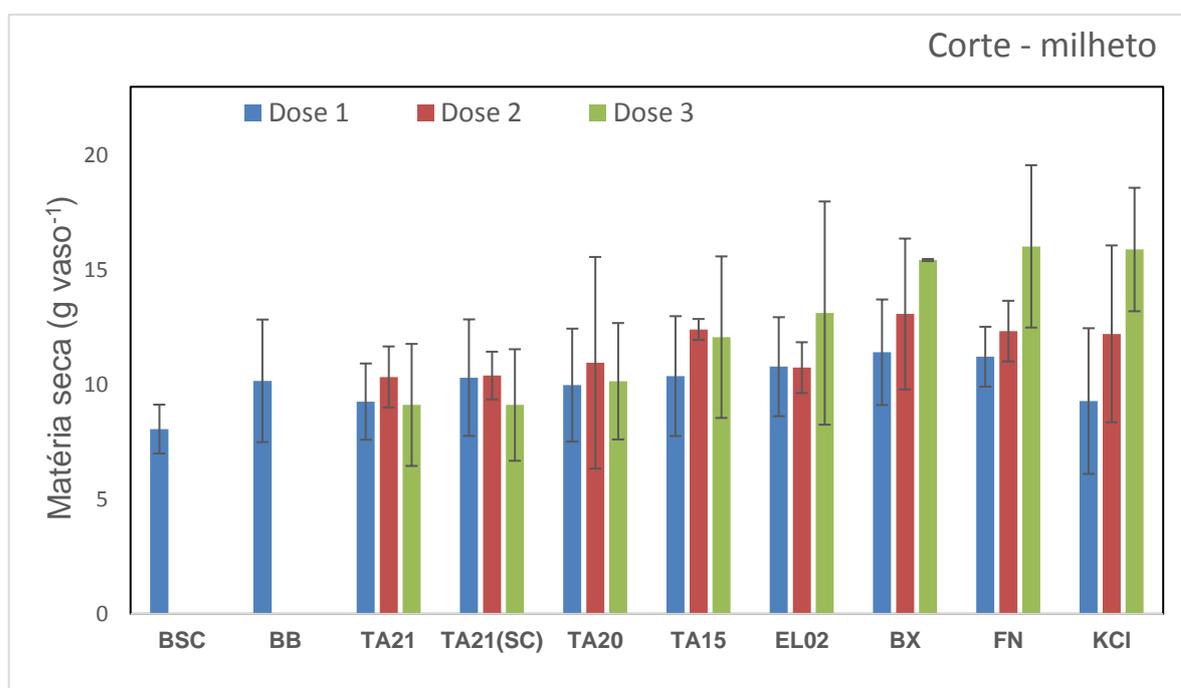


FIGURA 5.8 – Produção de matéria seca da parte aérea do milho (corte 1) em função das doses de potássio e diferentes fontes. Desvio padrão (n=3)

De forma geral, no primeiro cultivo não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos aplicados ao solo com relação à produção de matéria-seca, o que pode ter ocorrido devido à ação do potássio primário, ou seja, a cultura pode estar se valendo da fração de potássio presente no solo.

No cultivo de alfafa foram realizados três cortes, com 80, 115 e 155 dias de plantio. A produção de matéria seca nesse segundo plantio foi significativamente menor do que o cultivo do milho. Por essa razão foram somadas as massas obtidas nos três cortes de alfafa (Figura 5.9) para avaliação dos resultados. Com relação ao tratamento com KCl, o aumento da dosagem desse sal nos vasos diminuiu a produção de matéria seca da alfafa. Possivelmente, o teor de K pode ter sido adicionado acima da quantidade necessária para o crescimento da cultura. Adicionar mais do que a cultura necessita pode resultar em perdas por lixiviação ou quedas de produção, quando os outros nutrientes não estão em seus níveis ótimos.

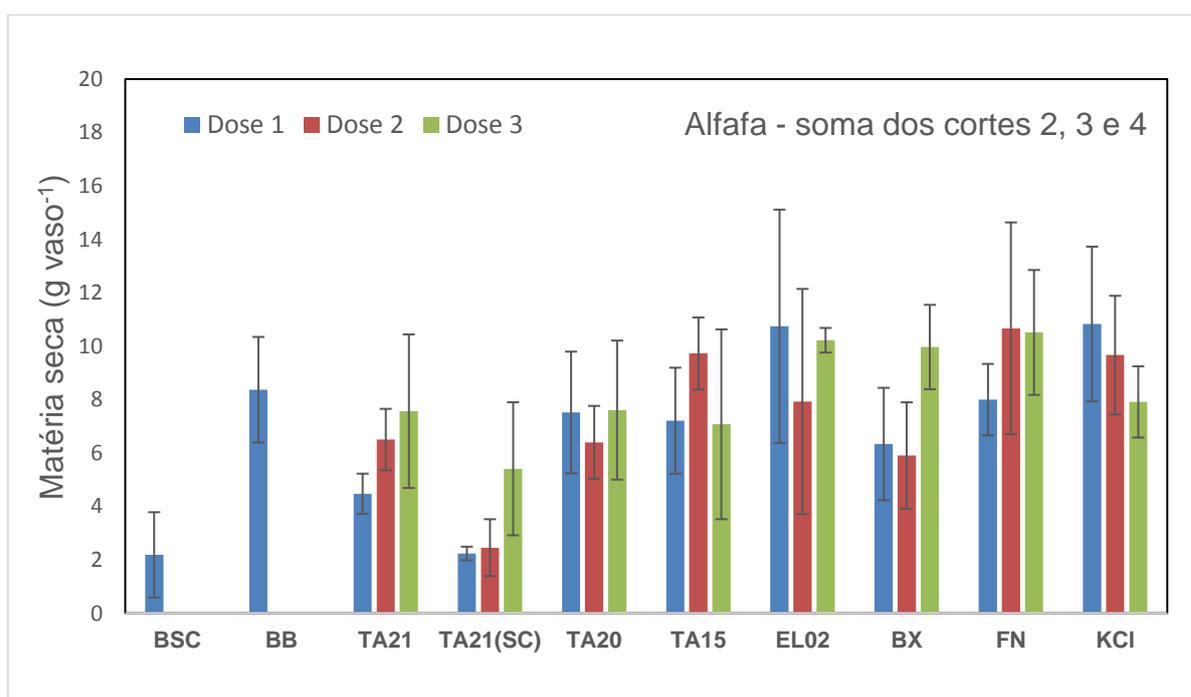


FIGURA 5.9 – Somatória da produção de matéria seca da parte aérea da alfafa dos cortes 2, 3 e 4; em função das doses de potássio e diferentes fontes. Desvio padrão (n=3)

Após o cultivo da alfafa, foram adicionadas novamente sementes de milho nos vasos, o qual foi cultivado por período de 80 dias. A matéria seca

produzida é apresentada na Figura 5.10. Dentre os tratamentos utilizados, a adição da rocha fonolito (FN) foi a que proporcionou maior produção de matéria seca, seguido da rocha biotita gnaisse (EL02), que apresentou valores de produção de matéria seca comparáveis com a adição de KCl aos vasos.

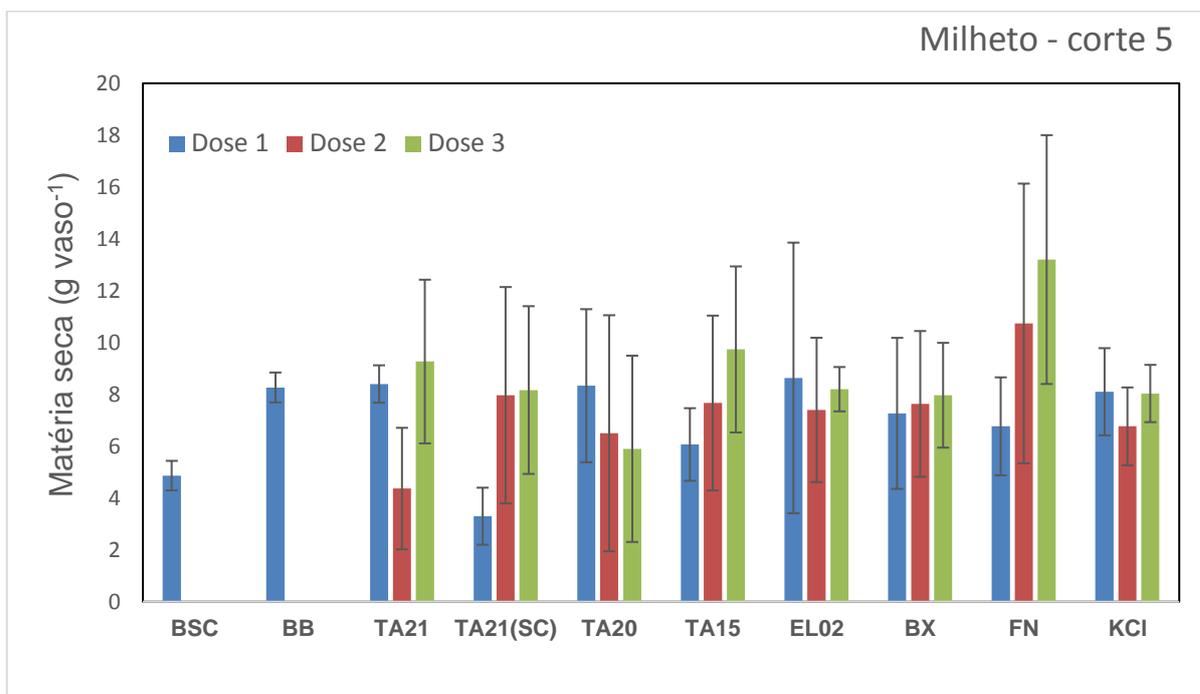


FIGURA 5.10 – Produção de matéria seca da parte aérea do milho (corte 5) em função das doses de potássio e diferentes fontes. Desvio padrão (n=3)

As amostras de forrageiras foram digeridas empregando o método de decomposição assistida por radiação micro-ondas com  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , descrito no item 4.5.2 e quantificadas por ICP OES. Os valores certificados e os teores determinados para o material de referência e o percentual de recuperação obtidos no procedimento são apresentados na Tabela 5.13. Os limites de detecção e quantificação, assim como a curva analítica, estão apresentados na Tabela 5.14.

TABELA 5.13 – Média dos teores obtidos para o material de referência certificado de apple leaves (NIST 1515), determinação por ICP OES (n=3).

Constituintes	Valor certificado	Valor determinado	Recuperação (%)
Micronutrientes ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
Al	286 $\pm$ 9	349 $\pm$ 8	122
Mn	54 $\pm$ 3	57 $\pm$ 2,2	106
Zn	12,5 $\pm$ 0,3	12,9 $\pm$ 0,34	103
Macronutrientes (%)			
Ca	1,526 $\pm$ 0,015	1,79 $\pm$ 0,01	117
K	1,61 $\pm$ 0,02	1,70 $\pm$ 0,02	106
Mg	0,271 $\pm$ 0,008	0,297 $\pm$ 0,002	110
P	0,159 $\pm$ 0,011	0,190 $\pm$ 0,010	119

TABELA 5.14 – Valores dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), faixa linear, comprimento de onda e modo de visão na determinação dos elementos Al, Ca, K, Mg, Mn, P e Zn nas amostras de forrageiras por ICP OES.

Elemento	Faixa linear ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)	Modo de visão	LOD ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Al	0,2 - 50	396,15	axial	5,8	19
Ca	10 - 200	422,67	radial	244	813
K	1,0 - 200	769,90	axial	29	98
Mg	0,5 - 100	280,21	radial	9,1	31
Mn	0,1 - 10	257,61	radial	0,27	0,89
P	0,5 - 50	185,94	radial	11	36
Zn	0,2 - 10	213,80	radial	0,57	1,92

\*LOQ e LOD, em função do fator de diluição (FD=100)

A concentração elementar de cada elemento analisado ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinada nas amostras foi relacionada com o peso seco (g) de cada corte, no intuito de obter o teor extraível de cada elemento. A Figura 5.11 apresenta a quantidade de potássio extraída pelo milho ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) em todos os tratamentos avaliados. Os teores extraídos de Al, Ca, P, Mn, Mg e Zn, para todos os tratamentos estudados, estão apresentados no Apêndice A.

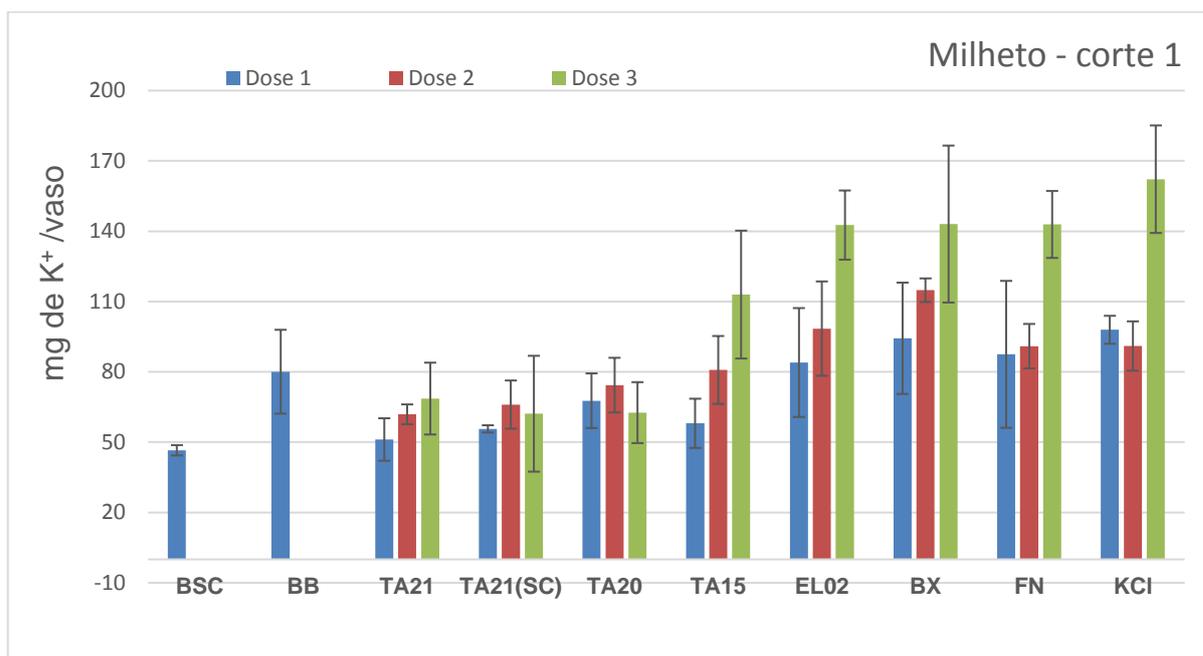


FIGURA 5.11 – Quantidade de potássio extraído (mg/vaso) no cultivo do milho (corte 1) em função das doses e dos tratamentos estudados.

As amostras de alfafa obtidas nos três cortes foram combinadas em uma única amostra, devido ao pequeno volume de matéria seca produzido. As amostras foram moídas e digeridas e a quantidade de potássio extraído nos cultivos da alfafa (mg/vaso) são apresentados na Figura 5.12. Observa-se elevados valores de desvio-padrão, em função de diferentes condições internas na casa de vegetação, como temperatura, umidade e radiação solar. Segundo VOLTAN e colaboradores (2014), a variabilidade climática no interior de casas de vegetação, em muitos casos, compromete fatores, como a precisão das pesquisas ou mesmo a produtividade. A variabilidade entre as triplicatas ocasionou erros experimentais elevados na resposta de produção de matéria seca, comprometendo a avaliação dos resultados quanto aos efeitos do aumento das doses e das fontes de potássio utilizadas.

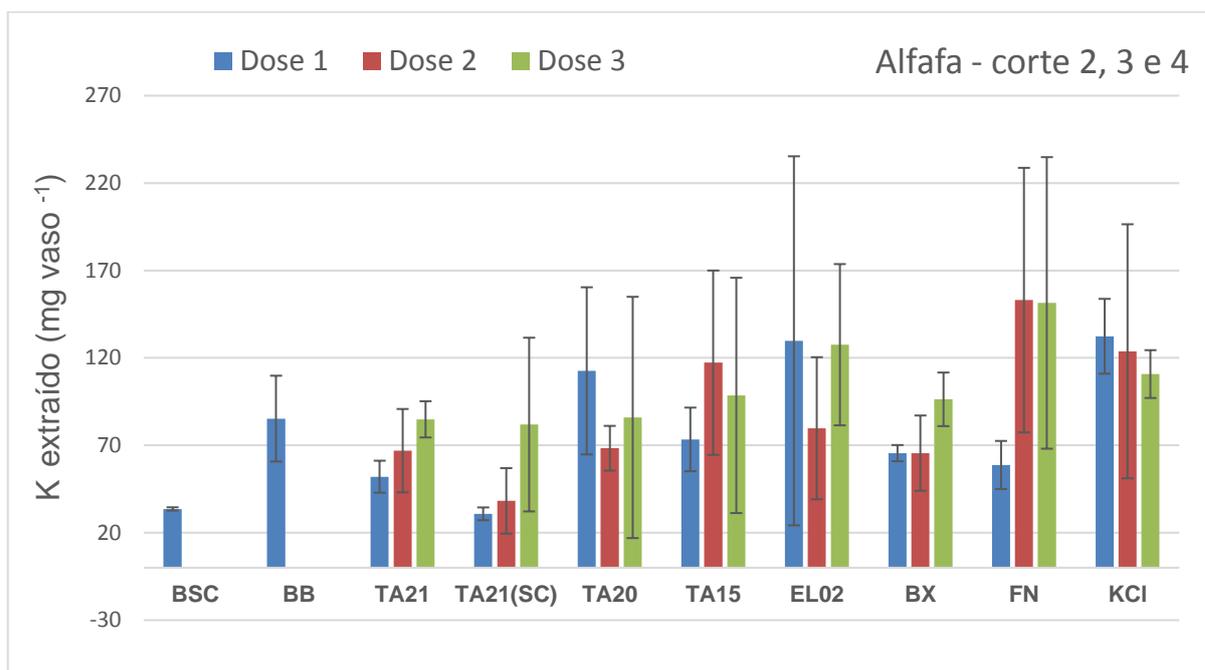


FIGURA 5.12 – Quantidade de potássio ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) extraído nos cultivos da alfafa em função das doses e dos tratamentos estudados.

A Figura 5.13 mostra a quantidade de potássio extraída no segundo plantio do milho, referente ao quinto corte. Comparando as fontes avaliadas e levando em consideração os cultivos anteriores, a quantidade de potássio extraída da rocha fonólito (FN) é semelhante aos valores obtido nos vasos com as rochas sienito (TA20 e TA15), indicando uma perda da eficiência de extração da EL02 em cultivos sucessivos.

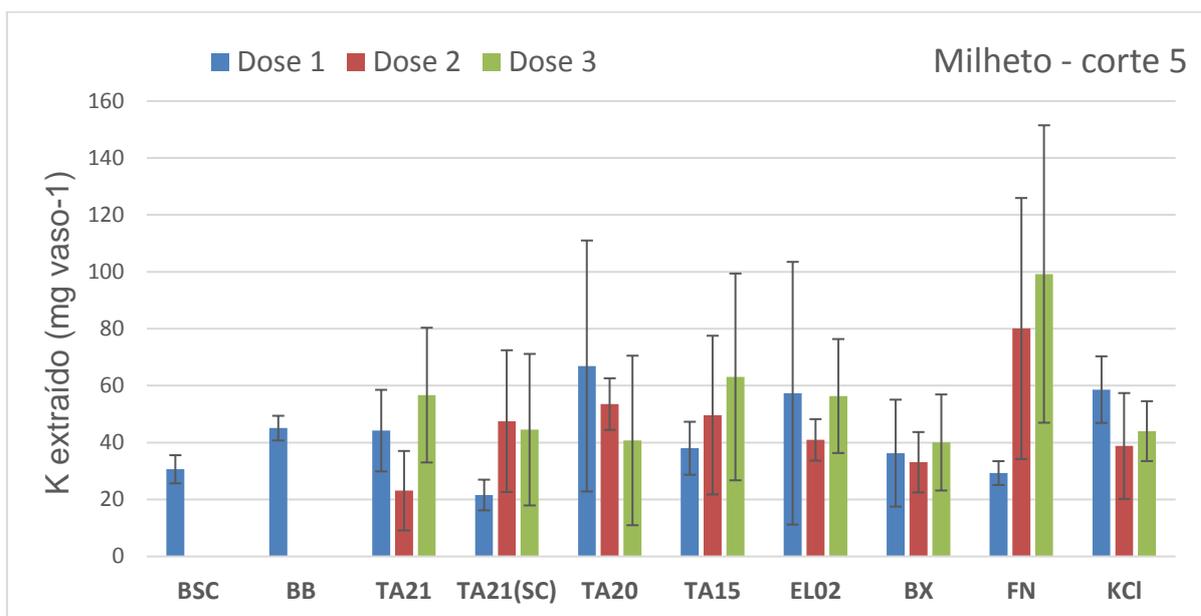


FIGURA 5.13 – Quantidade de potássio (mg vaso<sup>-1</sup>) extraído no cultivo do milho (corte 5) em função das doses e dos tratamentos estudados.

No intuito de avaliar a concentração total de potássio extraída pelos cinco cultivos consecutivos foi realizada a somatória do K extraído por vaso. A quantidade total extraída do solo pelas forrageiras é apresentada na Figura 5.14.

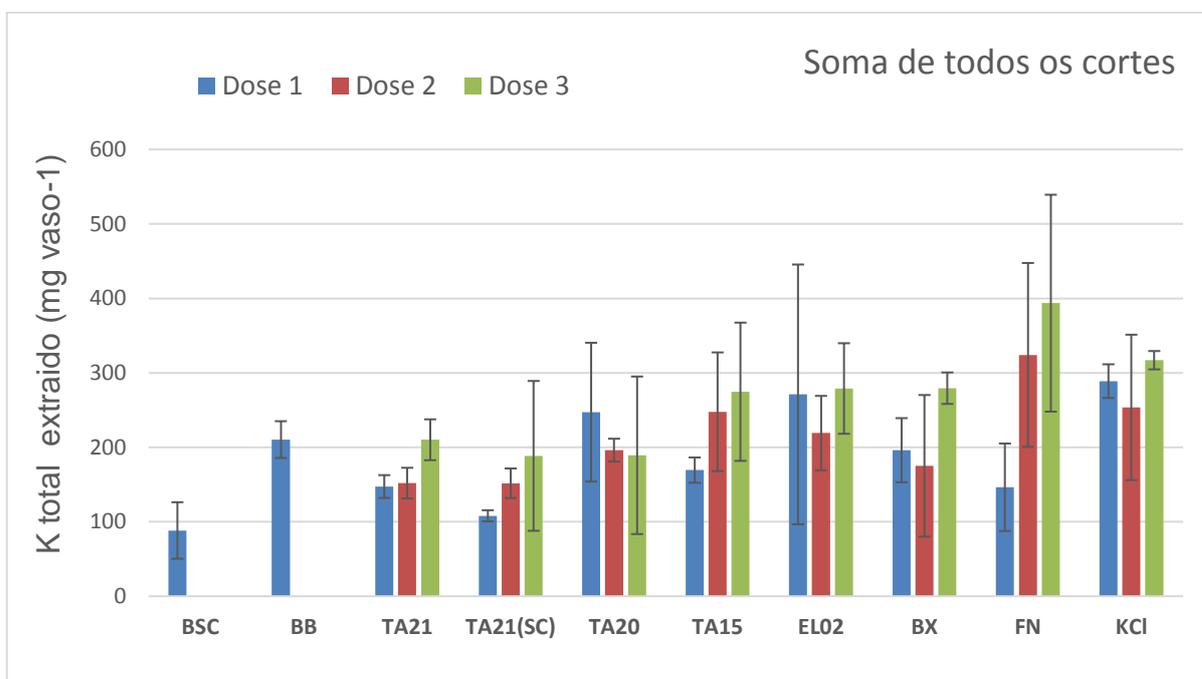


FIGURA 5.14 – Somatória da quantidade de potássio extraído (mg vaso<sup>-1</sup>) nos dois cultivos de milho e nos três cultivos de alfafa. Desvio padrão (n=3)

O cálculo de eficiência de extração (EE) das culturas foi realizado em termos da quantidade de K extraída em função da quantidade de K adicionada aos vasos, de acordo com a Equação 6.1. A representação gráfica da eficiência de extração dos tratamentos utilizados é mostrada na Figura 5.15

$$EE (\%) = \frac{(K_{ef} - K_{eb}) \times 100}{K_{aplicado}} \dots\dots\dots(EQUAÇÃO 6.1)$$

Onde:  $K_{ef}$  é a quantidade (mg) extraída no vaso com adição de potássio;  $K_{eb}$  é quantidade extraída (mg) no vaso sem adição de potássio e  $K_{ap}$  é quantidade (mg) de potássio adicionado ao vaso.

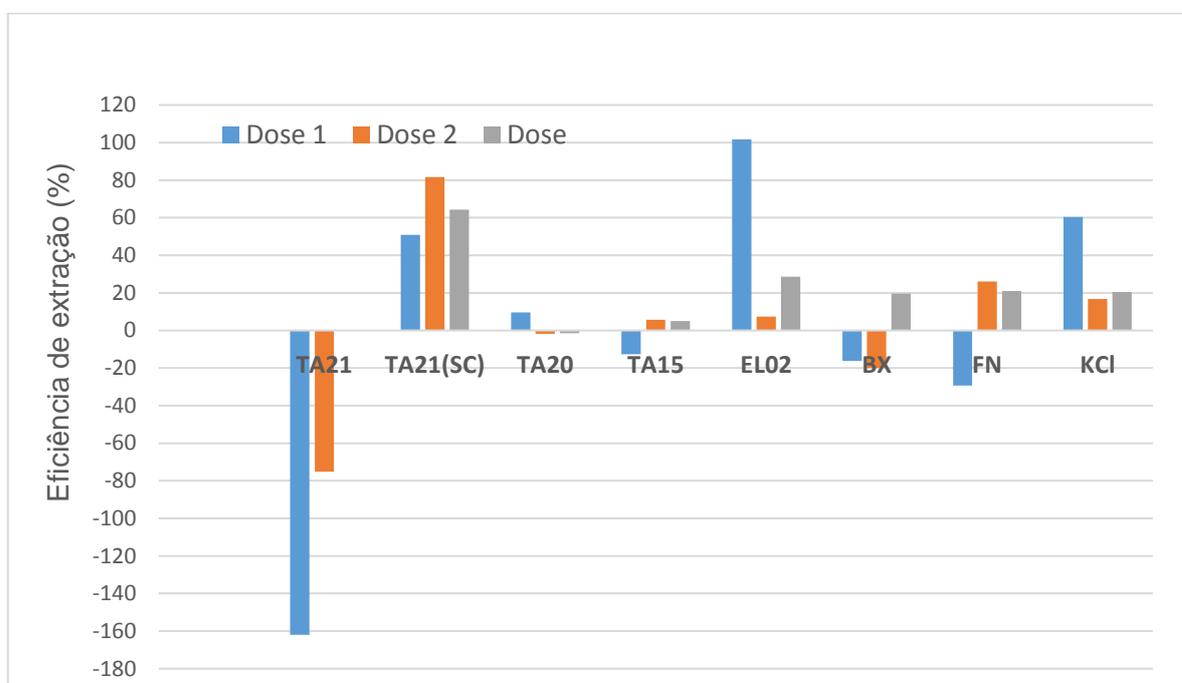


FIGURA 5.15 – Eficiência dos extratores milho e alfafa (somatória dos cultivos) em função da quantidade de potássio adicionada aos vasos, em diferentes fontes e doses.

Foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos com pó de rocha mafurito, com adição de calcário (TA21) e sem calcário (TA21 - SC), mostrando que para aplicação direta da rocha como fertilizante deve ser baseada em estudos mais aprofundados de efeitos corretivo da rocha ao solo. O aumento do pH do solo pela calagem pode elevar a capacidade de adsorção de potássio, diminuindo perdas por lixiviação. Doses excessivas de calcário podem provocar desequilíbrios com a adubação potássica (ROSSETTO et al., 2004). O tratamento TA21-SC

alcançou eficiência de extração nas doses 1, 2 e 3 de 51%, 82% e 64%, respectivamente. A rocha TA20 só apresentou eficiência positiva na dose 1, com 9,5% do potássio adicionado ao vaso. No caso dos tratamentos com adição da TA20, o efeito de absorção de potássio pelos cultivos só foi observado a partir da dose 2 com 5,8% de eficiência, apresentando um decréscimo na dose 3 com 4,9% do total de K adicionado extraído.

O melhor desempenho de liberação e absorção de potássio pelas culturas foi observado nos tratamentos com a rocha biotita gnaisse (EL02) que atingiu eficiência de 102% na primeira dose. Contudo, a adição de mais pó de rocha aos vasos, doses 2 e 3, não implicou em ganho de eficiência de extração com valores de 7,3 e 29%, respectivamente. Quanto aos tratamentos com KCl, o melhor rendimento foi alcançado na primeira dose com 60% do potássio adicionado extraído pela planta, o que confirma que parte do potássio adicionado nas doses 2 e 3 pode ter sido lixiviado após a saturação do solo.

A adição de pó de biotita xisto (BX) ao solo apresentou eficiência positiva somente quando aplicado na dose 3 (353 mg de K) com 20% de eficiência de liberação. Valor considerado baixo, se levarmos em consideração a massa total da amostra que foi de 5 g de amostra/ kg de solo. Em relação ao fonolito (FN), a eficiência de liberação é de 26% na dose 2, que corresponde a uma aplicação de 436 mg de K nos vasos e extração de 113 mg de potássio pelas culturas.

De forma geral, a ordem decrescente de eficiência de extração considerando total aplicado nos tratamentos e extraído pelas plantas é: EL02 > TA21 SC > KCl > FN > BX > TA20 > TA15 > TA21. O estudo de casa de vegetação corrobora com os ensaios de extração realizados nos pós de rocha nesta pesquisa (Mehlich 1, ácido acético, fumárico, água quente, resina de troca iônica, decomposição com água regia e água regia invertida + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) quando indica que a EL02 é a rocha que possui o maior percentual de liberação de K em relação as demais rochas avaliadas. A Tabela 5.15 apresenta percentual de potássio extraído por todos os extratores estudados em função do teor total de potássio determinados por FRX. A porcentagem do extrator planta foi calculada em função da quantidade de K extraída pelos cultivos em função da quantidade de K adicionada aos vasos (ver Tabela 5.12).

TABELA 5.15 – Percentual de potássio (%) extraído pelos diferentes extratores empregados.

Rochas	Extratores (%)							
	Água quente	Mehlich-1	Acético	Fumárico	Resina	Água régia	ARI + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Plantas
TA 21	0,273	1,65	0,425	3,25	3,62	32,9	28,2	81,6*
TA20	0,033	0,101	0,026	0,114	0,084	3,43	1,78	9,5
TA15	0,245	1,03	0,024	1,12	0,489	8,57	7,66	5,8
EL02	1,47	6,22	0,616	6,39	2,56	103	97,3	100
BX	0,451	1,59	0,051	1,73	0,445	42,9	42,3	19,5
FN	0,087	0,871	0,760	2,45	0,498	21,7	21,7	26,1

\* resultado obtido no tratamento TA21-SC (rocha sem calcário)

O método de extração com água quente (MAPA) representa o teor de K prontamente disponível que será liberado mais facilmente no solo, sendo ineficiente na estimativa da quantidade a ser absorvida pelas plantas em plantios consecutivos.

Extratores de baixo poder de solubilização e/ou remoção de potássio simulam o que a planta é capaz de extrair de imediato e extratores mais drásticos simulam o que a planta é capaz de extrair durante os cultivos sucessivos, ao longo de um maior período de tempo (MORETTI, 2012).

De acordo com a Tabela 5.15, observa-se que o uso de extratores mais drásticos, como a decomposição com água régia (método 1) e água régia invertida (método 2), foram os que mais se aproximam do teor de K extraído pelos cultivos sucessivos para a rocha EL02, sendo os mais adequados para determinar o efeito residual desta rocha. A porcentagem de, aproximadamente, 22% obtida pelos métodos de decomposição empregados foram próximos ao teor de 26% extraído pelas plantas. Contudo, os métodos 1 e 2 superestimaram a quantidade absorvida pelas rochas BX e TA21 e subestimaram a eficiência de liberação da rocha TA20.

Ainda são necessários novos estudos, mas é possível inferir que há correlação entre os teores de potássio determinado pelo Mehlich-1 com teores determinados por extração com ácido fumárico 0,05 mol L<sup>-1</sup>, principalmente nas rochas TA20, TA15, EL02 e BX. No entanto, deve-se ter claramente em mente que o potássio disponível será dependente dos demais elementos constituintes e da forma mineralógica da rocha, das características físicas e químicas do solo e da cultura avaliada.

## *Capítulo 6*

**CONCLUSÃO**

## 6. - CONCLUSÃO

Os métodos de caracterização utilizados nas análises de pós de rochas mostraram-se ferramentas importantes para verificar a natureza e a composição química das amostras estudadas. As amostras em estudo apresentam grande variabilidade na composição química, com teores de óxido de potássio entre 1,5 a 14,5%, o que ampliou o estudo de disponibilidade de potássio.

Os ensaios que empregaram os extratores de solos, Mehlich-1 e resina de troca iônica, quando aplicados nas amostras de rochas não foram adequados para estimar o teor de potássio, pois não há concordância com os teores extraídos pelas plantas avaliadas. Nos ensaios com TA20, TA15, EL02 e BX, o percentual de extração do M1 foi similar ao percentual de extração do ácido fumárico, indicando uma correlação entre os dois extratores.

Os métodos de decomposição assistida por radiação micro-ondas não foram eficientes na solubilização total das amostras estudadas, contudo o percentual de potássio quantificado pelos métodos foram os que mais se aproximaram do teor de potássio extraído pelos cultivos sucessivos de milho e de alfafa. Nas amostras de biotita gnaisse (EL02) e fonolito (FN), os valores determinados pelos métodos foram equivalentes à quantidade extraída na somatória dos cinco cultivos consecutivos. Os métodos não foram adequados para estimar o potássio liberado das rochas BX e TA20.

O estudo em casa de vegetação não mostrou diferença significativa na produção de matéria seca com o incremento das doses de K nos tratamentos avaliados. Isso pode ter ocorrido devido à variabilidade dos agentes climáticos no interior da casa de vegetação. Dentre as rochas e tratamentos avaliados, a aplicação de pó de rocha biotita gnaisse (EL02) foi a que apresentou melhor eficiência de liberação de potássio. A EL02 apresentou um comportamento similar, quando comparada às demais rochas, nos ensaios de extração com Mehlich-1, ácido fumárico e nos métodos de decomposição com água regia e água regia invertida com adição de peróxido. De forma geral, a ordem decrescente de eficiência de extração considerando o total aplicado nos tratamentos e extraído pelas plantas é: EL02 > TA21 SC > KCl > FN > BX > TA20 > TA15 > TA21.

## *Capítulo 7*

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 7. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA – Associação Nacional para a Difusão de Adubos. Mercado de fertilizantes 2012/2015. In: Principais indicadores do setor de fertilizantes: estatísticas. Disponível em: <<[http://www.anda.org.br/estatistica/Principais\\_Indicadores\\_2015.pdf](http://www.anda.org.br/estatistica/Principais_Indicadores_2015.pdf)>> Acesso em: outubro 2015.

BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; SVEISTRUP, T. & MYHR, K. Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. Nutrient Cycling in Agroecosystems, **56**: 53–57, 2000.

BERNARDI, A. C. C.; SILVA, C. A.; PÉREZ, D. V. & MENEGUELLI, N. A. Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt Embrapa methods in Brazil. Comm. Soil Sci. Plant Anal., **33**: 2661-2672, 2002.

BETTINELLI, M., BEONE, G. M.; SPEZIA, S. & BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. Analytica Chimica Acta, **424**: 289-296, 2000.

BORTOLON, L. & GIANELLO, C. Interpretação de resultados analíticos de fósforo pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 em solos do Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, **32**: 2751-2756, 2008.

BORTOLON, L. & GIANELLO, C. Simultaneous multielement extraction with the Mehlich-1 solution for Southern Brazilian soils determined by ICP-OES and the effects on the nutrients recommendations to crops. R. Bras. Ci. Solo, **34**: 125-132, 2010.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C.; WELTER, S.; ALMEIDA, R. G. O. & GIASSON, E. Simultaneous Extraction of Phosphorus, Potassium, Calcium and Magnesium from Soils and Potassium Recommendations for Crops in Southern Brazil. Pedosphere **21**(3): 365–372, 2011.

BORTOLON, L.; SCHLINDWEIN, J. A. & GIANELLO, C. Métodos de extração de fósforo e potássio no solo sob sistema plantio direto. Ciência Rural, **39** (8): 2400-2407, 2009.

BOSSU, C. M. Produção e caracterização de material de referência de forrageira para nutrientes e contaminantes inorgânicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2013. Tese de mestrado, 119 p.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 5, de 10 de março de 2016. Brasília: Diário oficial da União, n. 49, 14 de março de 2016.

BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos /

- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília : MAPA/ SDA/CGAL, 2014. 220 p.
- BRAZ, A. J. B. P.; SILVEIRA, P. M.; KLIEMANN, H. J. & ZIMMERMANN, F. J. P. Acumulação de nutrientes em folhas de milho e dos capins braquiária e mombaça. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 34 (2): 83-87, 2004.
- CABBAU, A. R.; FAQUIN, V.; FERNANDES, L. A.; ANDRADE, A. T. & LIMA SOBRINHO, R. R. Resposta e níveis críticos de potássio para o arroz cultivado em solos de várzea inundados. *Ciência e Agrotecnologia*, 28 (1): 75-86, 2004.
- CASTILHOS, R. M. V. & MEURER, E. J. Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, 31 (6): 977-982, 2001.
- CASTILHOS, R. M. V. & MEURER, E. J. Suprimento de potássio de solos do Rio Grande do Sul para arroz irrigado por alagamento. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26 (4): 977-982, 2002.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Norma técnica P4.231: Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo: CETESB, 3 ed. (2ª versão), 2015. 15 p. Disponível em: <<<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-045-2015-C.pdf>>> Acesso em: out. 2015.
- CURI, N.; KÄMPF, N. & MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed.). *Potássio na agricultura brasileira*. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 2005. p. 91-122.
- DALCIN, G. Seleção de Microrganismos Promotores da Disponibilidade de Nutrientes Contidos em Rochas, Produtos e Rejeitos de Mineração. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia - UFSC, 2008. Dissertação de mestrado, 101 p.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. *World fertilizer trends and outlook to 2018*. Disponível em: < <http://www.fao.org/3/a-i4324e.pdf> > Acesso: marco de 2016.
- JALALI, M. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 140: 42–51, 2007.
- JUNQUEIRA-BROD, T. C.; GASPAR, J. C.; BROD, J. A.; JOST, H.; BARBOSA, E. S. R. & KAFINO, C. V. Emplacement of kamafugite lavas from the Goiás alkaline province, Brazil: constraints from whole-rock simulations. *Journal of South American Earth Sciences*, 18: 323–335, 2005.

KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: CENA/USP, 2008.

LAKUDZALA, D. D. Potassium response in some Malawi soils. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, v. 8.(2): 175-181, 2013.

LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. H. & ASSAD, M. L. Remineralization for sustainable agriculture: a tropical perspective from a Brazilian viewpoint. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56 (1): 3-9, 2000.

LIAN, B.; WANG, B.; PAN, M.; LIU, C. & TENG, H. H. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 72(1): 87-98, 2008.

LIMA, A. F.; RICHTER, E. M. & MUNOZ, R. A. A. Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 22 (8):1519-1524, 2011.

LOPES-ASSAD, M. L.; ROSA, M. M.; ERLER, G. & CECCATO-ANTONINI, S. R. Solubilização de pó-de-rocha por *Aspergillus niger*. *Revista Espaço & Geografia*, 9 (1): 1-17, 2006.

LUZ, A. B. & LINS; F. A. F. Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 867p.

MANNING, D. A. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition – a review. *Agron. Sustain. Dev.*, **30**: 281–294, 2010.

MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V. & MATOS, M. S. F. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio na agricultura. In: Luz, A. B. & LINS, F. A. F. Rochas e minerais industriais: usos e especificações. 2. Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MARTINS, R.; MELO, V. F.; SERRAT, B. M. Métodos de determinação da disponibilidade de potássio para a cultura do trigo em solos dos Campos Gerais, estado do Paraná. *Revista Ceres*, 51 (298): 787-801, 2004.

MEDEIROS, J. S.; OLIVEIRA, F. H. T.; ARRUDA, J. A.; VIEIRA, M. S. & FONTES, M. P. F. Eficiência de extratores de potássio disponível em solos do Estado da Paraíba com graus de desenvolvimento pedogenético diferentes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34 (1): 183-194, 2010.

MELAKU, S.; DAMS, R. & MOENS, LUC. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta*, **543**: 117-123, 2005.

MELAMED, R.; GASPAR, J. C. & MIEKELEY, N. Pó de rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentável em solos tropicais. Série de estudos e documentos, SED 72 (versão provisória online). Brasília: CETEM/MCT, 2007. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/series\\_sed/sed-72.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-72.pdf)> Acesso em: abril 2014.

MELO, V. F.; CORRÊA, G. F.; MASCHIO, P. A.; RIBEIRO, A. N. & LIMA, V. C. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do triângulo mineiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27(5): 807-819, 2003.

MELO, V. F.; CORRÊA, G. F.; RIBEIRO, A. N. & MASCHIO, P. A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 29: 533-545, 2005.

MIKKELSEN, R. L. Managing potassium for organic crop production. *HortTechnology*, 17 (4): 455-460, 2007.

MORETTI, B. S. Calcinação do Verdete e Caracterização do Seu Potencial de Uso Agrícola como Fonte de Potássio. Lavras, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas – UFLA, 2012. Dissertação de mestrado, 75 p.

MYLAVARAPU, R.; OBREZA, T; MORGAN, K.; HOCHMUTH, G.; NAIR, V. & WRIGHT, A. Extraction of Soil Nutrients Using Mehlich-3 Reagent for Acid-Mineral Soils of Florida. Séries of the Soil and Water Science Department, UF/IFAS Extension, 2014. Disponível em: < <https://edis.ifas.ufl.edu/ss620>> Acesso em: jan. 2016.

NASCIMENTO, M. & LOUREIRO, F. E. L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 66p.

NOGUEIRA, A. R. A. & SOUZA, G. B. Manual de laboratório: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos. São Carlos: Embrapa Sudeste, 2005. 334 p.

OBORN, I.; ANDRIST-RANGEL, Y.; ASKEKAARD, M.; GRANT, C. A.; WATSON, C. A. & EDWARDS, A. C. Critical aspects of potassium management in agricultural systems. *Soil Use and Management*, 21: 102-112, 2005.

PIRES, A. M. M.; MARCHI, G.; MATTIAZZO, M. E. & GUILHERME, L. R. G. Ácidos orgânicos na rizosfera e fitodisponibilidade de elementos-traço originários de lodo de esgoto. *Pesq. agropec. bras.*, 42 (7): 917-924, 2007.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto agrônomo, 2001. 285 p.

RAIJ, V. B. & QUAGGIO, J. A. "Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons". IN: RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J. A. Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. Campinas: Instituto agrônomo, 2001. p. 189-199.

RESENDE, A. V.; MACHADO, C. T. T.; MARTINS, E. S.; NASCIMENTO, M. T.; SENA, M. C.; SILVA, L. C. R. & LINHARES, N. W. Rochas moídas como fontes de potássio para milho em solo de cerrado. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, abril de 2006. Planaltina/DF: Embrapa Cerrados, 2006.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8, novembro de 2010. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 26 p.

ROSSETTO, R.; SPIRONELLO, A.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Calagem para a cana-de-açúcar e sua interação com a adubação potássica. Bragantia, Campinas, 63 (1): 105-119, 2004.

SANDRONI, V.; SMITH, C. M. M. & DONOVAN, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. Talanta, **60**: 715-723, 2003.

SCHLINDWEIN, J. A.; BORTOLON, L. & GIANELLO, C. Calibração de métodos de extração de potássio em solos cultivados sob sistema plantio direto. R. Bras. Ci. Solo, **35**: 1669-1677, 2011.

SCHNEIDER, A.; TESILEANU, R.; CHARLES, R. & SINAJ, S. Kinetics of Soil Potassium sorption–desorption and fixation. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44 (1-4): 837-849, 2013.

SCHONINGER, E. L.; GATIBONI, L. C. & LINHARES, D. Método Mehlich 3 como substituinte ao HCl para extração de cobre e zinco em solos com alto teor de matéria orgânica do sul do Brasil. Cienc. Rural, 42 (7): 1200-1203, 2012.

SGARBI, P. B. A. & GASPAR, J. C. Geochemistry of Santo Antônio da Barra Kamafugites, Goiás, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, **14**: 889-901, 2002.

SILVA, A. A. S.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. & RONCONI, C. M. Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil. J. Braz. Chem. Soc., 24 (8): 1366-1372, 2013.

SILVA, A. L. Caracterização Mineralógica por Difração de Raios X e Determinação de Terras Raras por ICP-MS de Rochas da Região Sul da Bahia. Belo Horizonte, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares – UFMG, 2013. Dissertação de mestrado, 110 p.

SILVA, A. O.; FERRARI NETO, J.; MANCUSO, M. A. C.; COSTA, C. H. M.; MENEGALE, M. L. C.; CASTRO, G. S. A.; SORATTO, R. P. & CRUSCIOL, C. A. C. Produtividade da Cultura do Milho em função de Doses de Fertilizante Potássico Agrícola a partir de Rocha Fonolito. **Anais...** In: XXVIII Congresso Brasileiro de Milho e Sorgo: Potencialidades, Desafios e Sustentabilidade, Goiânia: UFG, 2010.

SILVA, D. R. G.; MARCHI, G.; SPEHAR, C. R.; GUILHERME, L. R. G.; REIN, T. A.; SOARES, D. A. & ÁVILA, F. W. Characterization and Nutrient Release from Silicate Rocks and Influence on Chemical Changes in Soil. *R. Bras. Ci. Solo*, **36**: 951-962, 2012.

SILVA, F. A. M.; NOGUEIRA, F. D.; RIBEIRO, L. L.; GODINHO, A. & GUIMARÃES, P. T. G. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. *Planta Daninha*, 19 (2): 193-196, 2001.

SIMARD, R. R.; De KIMPE, C. R.; ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**: 1421-1428, 1992.

SINGH, C. P. & AMBERGER, A. Organic acids and phosphorus solubilization in straw composted with rock phosphate. *Bioresource Technology*, **63**: 13-16. 1998.

SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; CAMPOS, D. V. B.; MONTEIRO, M. I. C.; CARNEIRO, M. C.; SANTELLI, R. E. & BERNARDI, A. C. C. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de sódio, potássio e fósforo em extratos de solos obtidos com solução de Mehlich-1. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **36** (1): 105-112, 2012.

SOUZA, I. C. A. Influência do Tamanho de Partícula na Dissolução do Íon Potássio da Rocha Flogopitito. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - UFRJ, 2013. Dissertação de mestrado, 103 p.

STROBEL, B. W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. *Geoderma*, 99(3–4): 169–198, 2001.

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

TEIXEIRA, A. M. S.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. & MEDEIROS, M. E. Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. *Holos*, **5**: 21, 2012.

THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGESS, K. The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry. **Spectroscopy**, 15, n. 1, p. 33-36, 2000.

USEPA - Agency United States Environmental Protection. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. February, 1– 30, 2007.

VETTERLEIN, D.; KÜHN, T.; KAISER, K. & JAHN, R. Illite transformation and potassium release upon changes in composition of the rhizosphere soil solution. *Plant Soil*, **371**: 267–279, 2013.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y., LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A. & NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. *R. Bras. Ci. Solo*, **29**: 547-553, 2005.

VILELA, L.; SOUSA, D. M. G. e; SILVA, J. E. Adubação potássica. In: SOUSA, D. M. G. e; LOBATO, E. (Ed.). *Cerrado: correção do solo e adubação*. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2004. p. 169-183.

VOLTAN, D. S.; BARBOSA, R. Z. & MARTINS, J. E. M. P. Variabilidade espacial da umidade relativa do ar no interior de uma casa de vegetação em clima tropical. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 9 (2): 251-257, 2014.

WAKEEL, A. Potassium–sodium interactions in soil and plant under saline-sodic conditions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **176**: 344–354, 2013.

WANG, Y.; BAKER, L. A. & BRINDLE, I. D. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: a re-investigation of aqua regia digestion. *Talanta*, 148 (1): 419–426, 2016.

ZHANG, H.; KARIUKI, S.; SCHRODER, J. L.; PAYTON, M. E. & FOCHT, C. Interlaboratory validation of the Mehlich 3 method for extraction of plant-available phosphorus. *Journal of AOAC International*, 92(1): 91-102. 2009.

ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M. & PEITER, E. Potassium in agriculture – Status and perspectives. *Journal of Plant Physiology*, 171 (9): 656–669, 2014.

# APÊNDICE A

**APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DE TEORES EXTRAÍDOS PELAS CULTURAS****Alumínio**TABELA 1 - Somatória do teor de alumínio extraído (mg vaso<sup>-1</sup>) nos cultivos do milho e da alfafa

Tratamentos	Concentração (mg vaso <sup>-1</sup> )		
	Dose 1 (3 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 2 (6 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 3 (12 t ha <sup>-1</sup> )
BSC	6,37 ± 7,1		
BB	6,62 ± 3,1		
TA21	8,53 ± 9,0	11,6 ± 2,1	10,4 ± 9,9
TA21(SC)	7,15 ± 4,6	4,72 ± 3,9	14,3 ± 14
TA20	13,1 ± 13	13,5 ± 11	15,3 ± 12
TA15	21,0 ± 14	9,84 ± 6,0	12,4 ± 3,1
EL02	13,5 ± 9,3	20,6 ± 21	6,22 ± 3,5
BX	12,5 ± 12,7	19,3 ± 7,1	13,9 ± 6,3
FN	7,59 ± 1,8	11,3 ± 10	23,1 ± 6,9
KCI	19,4 ± 15	22,1 ± 14	12,1 ± 6,1

**Cálcio**

TABELA 2 – Somatória do teor de cálcio extraído nos cultivos do milho e da alfafa

Tratamentos	Concentração (mg vaso <sup>-1</sup> )		
	Dose 1 (3 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 2 (6 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 3 (12 t ha <sup>-1</sup> )
BSC	95,5 ± 30		
BB	245 ± 28		
TA21	157 ± 22	205 ± 36	211 ± 35
TA21(SC)	133 ± 22	136 ± 28	173 ± 64
TA20	210 ± 49	213 ± 43	216 ± 39
TA15	205 ± 45	288 ± 28	202 ± 61
EL02	284 ± 81	232 ± 92	246 ± 80
BX	221 ± 39	163 ± 77	268 ± 45
FN	218 ± 32	258 ± 63	273 ± 2,3
KCI	264 ± 27	283 ± 42	279 ± 24

**Fósforo**

TABELA 3 – Somatória do teor de fósforo extraído nos cultivos do milho e da alfafa.

Tratamentos	Concentração (mg vaso <sup>-1</sup> )		
	Dose 1 (3 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 2 (6 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 3 (12 t ha <sup>-1</sup> )
BSC	33,7 ± 1,9		
BB	45,7 ± 8,6		
TA21	49,6 ± 6,2	60,3 ± 7,9	60,5 ± 6,9
TA21(SC)	42,9 ± 7,7	44,2 ± 7,3	37,0 ± 15
TA20	64,6 ± 16	58,8 ± 17	56,8 ± 13
TA15	51,3 ± 4,6	62,2 ± 9,1	52,9 ± 14
EL02	54,9 ± 13	53,3 ± 7,5	57,3 ± 12
BX	50,7 ± 2,7	55,3 ± 3,0	61,9 ± 1,8
FN	45,4 ± 6,9	55,1 ± 5,7	62,1 ± 5,1
KCI	36,9 ± 6,4	46,6 ± 12	51,5 ± 12

**Magnésio**

TABELA 4 – Somatória do teor de magnésio extraído nos cultivos do milho e da alfafa

Tratamentos	Concentração (mg vaso <sup>-1</sup> )		
	Dose 1 (3 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 2 (6 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 3 (12 t ha <sup>-1</sup> )
BSC	55,9 ± 2,3		
BB	140 ± 24		
TA21	110 ± 19	118 ± 25	115 ± 13
TA21(SC)	87,4 ± 22	83,0 ± 18	70,9 ± 17
TA20	131 ± 27	123 ± 23	119 ± 25
TA15	116 ± 13	145 ± 18	107 ± 43
EL02	128 ± 25	133 ± 8,0	135 ± 51
BX	130 ± 8,0	138 ± 22	126 ± 7,5
FN	136 ± 7,5	145 ± 6,3	155 ± 17
KCI	111 ± 22	138 ± 20	131 ± 4,3

**Manganês**

TABELA 5 – Somatória do teor de manganês extraído nos cultivos do milho e da alfafa.

Tratamentos	Concentração (mg vaso <sup>-1</sup> )		
	Dose 1 (3 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 2 (6 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 3 (12 t ha <sup>-1</sup> )
BSC	1,85 ± 0,54		
BB	3,09 ± 0,19		
TA21	1,46 ± 0,30	1,68 ± 0,32	1,89 ± 0,47
TA21(SC)	2,46 ± 0,47	2,46 ± 0,59	2,62 ± 0,83
TA20	2,03 ± 0,43	1,94 ± 0,66	2,49 ± 0,35
TA15	2,16 ± 0,88	3,44 ± 0,89	2,30 ± 0,36
EL02	3,27 ± 1,3	2,20 ± 0,91	3,22 ± 0,45
BX	2,28 ± 0,65	2,22 ± 0,20	2,64 ± 0,42
FN	2,06 ± 0,04	3,15 ± 0,13	2,59 ± 0,38
KCI	3,98 ± 0,43	3,60 ± 1,2	3,37 ± 0,32

**Zinco**

TABELA 6 – Somatória do teor de zinco extraído nos cultivos do milho e da alfafa.

Tratamentos	Concentração (mg vaso <sup>-1</sup> )		
	Dose 1 (3 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 2 (6 t ha <sup>-1</sup> )	Dose 3 (12 t ha <sup>-1</sup> )
BSC	0,43 ± 0,15		
BB	0,72 ± 0,12		
TA21	0,45 ± 0,02	0,52 ± 0,06	0,58 ± 0,11
TA21(SC)	0,48 ± 0,16	0,47 ± 0,03	0,47 ± 0,23
TA20	0,72 ± 0,36	0,64 ± 0,11	0,64 ± 0,15
TA15	0,68 ± 0,02	0,80 ± 0,08	1,10 ± 0,73
EL02	0,80 ± 0,12	0,72 ± 0,09	0,93 ± 0,21
BX	0,76 ± 0,13	0,96 ± 0,12	0,96 ± 0,07
FN	0,80 ± 0,13	0,88 ± 0,12	0,95 ± 0,12
KCI	0,64 ± 0,07	0,40 ± 0,15	0,75 ± 0,49