



DANIELE NOGUEIRA DOS REIS

**MINERALOGIA, QUÍMICA, EFICIÊNCIA
AGRONÔMICA E TECNOLOGIAS DE
SOLUBILIZAÇÃO DE AGROMINERAIS
FONTES DE POTÁSSIO**

LAVRAS – MG

2013

DANIELE NOGUEIRA DOS REIS

**MINERALOGIA, QUÍMICA, EFICIÊNCIA AGRONÔMICA E
TECNOLOGIAS DE SOLUBILIZAÇÃO DE AGROMINERAIS FONTES
DE POTÁSSIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Reis, Daniele Nogueira dos.

Mineralogia, química, eficiência agronômica e tecnologias de solubilização de agrominerais fontes de potássio / Daniele Nogueira dos Reis. – Lavras : UFLA, 2013.

137 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Antônio Eduardo Furtini Neto.

Bibliografia.

1. Mineralogia. 2. Fertilizantes alternativos. 3. Solubilidade. 4. Rochas. 5. Potássio. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.8

DANIELE NOGUEIRA DOS REIS

**MINERALOGIA, QUÍMICA, EFICIÊNCIA AGRONÔMICA E
TECNOLOGIAS DE SOLUBILIZAÇÃO DE AGROMINERAIS FONTES
DE POTÁSSIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 24 de outubro de 2013.

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto	UFLA
Dr. Carlos Alberto Silva	UFLA
Dr. Francisco Dias Nogueira	EPAMIG
Dr. Nilton Curi	UFLA
Dr. Ruy Carvalho	UFLA

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto
Orientador

LAVRAS – MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo maior presente recebido: a vida.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de cursar o doutorado.

Ao CNPq e Fapemig, pela concessão da bolsa de estudos e pesquisa, apoio financeiro e suporte logístico.

Ao professor Antonio Eduardo Furtini Neto, pelo exemplo, pela oportunidade, pela amizade, confiança, estímulo e orientação.

Ao professor Nilton Curi, pela amizade, orientação e auxílio na interpretação dos dados e pelas sugestões.

Aos técnicos e funcionários do DCS, pelo apoio e ajuda nos trabalhos.

Ao professor Peter van Straaten, pela orientação nas etapas do trabalho desenvolvidas no Canadá e à Universidade de Guelph, pela oportunidade de realizar o doutorado sanduíche. Aos professores Paul Voroney e Richard Heck, pelo auxílio na condução dos trabalhos na Escola de Ciências Ambientais da Universidade de Guelph.

Às grandes amizades feitas em Guelph: Sheila, Gabriela Urquhart, Renato e Luiz. I miss you guys!!

Aos colegas da pós-graduação e aos alunos da iniciação científica, pelas conversas sobre os mais diversos assuntos, conselhos, sugestões, pelas alegrias, enfim, por não tornarem a jornada tão árdua.

Às pessoas especiais: professor Alfredo Scheid Lopes e aos amigos Bruno, Eduane, Gabriela Pinheiro, Gabriela Camargos e Thiago Reis. Muito obrigada pelo carinho, pelas risadas, pelos momentos de descontração e de angústia vividos e pela maravilhosa amizade ofertada.

Às “amigas-irmãs”: Amanda, Bárbara, Bruna, Sidinéia e Raquel, pessoas que admiro muito e que tive a benção de ter em minha vida. Muito obrigada por tudo sempre. Amo muito vocês!

Aos meus tios Rogério e Emília, Eneida e Luis e ao meu avô Antônio, pelos ensinamentos e amizade.

Às pessoas mais importantes da minha vida: meus pais, Roberto e Maria José; minha avó Terezinha, e meus irmãos, Gustavo, Rodolfo e Álvaro. Obrigada por acreditarem e tornarem os meus desejos reais. Sou eternamente grata a vocês.

A todos que estiveram presentes nesta jornada e contribuíram para a elaboração deste trabalho, em suas diferentes formas, sou muito grata.

RESUMO

O elevado consumo brasileiro e a dependência da importação dos fertilizantes potássicos sugerem fontes alternativas desse nutriente que colaborem para a erradicação desse quadro. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de identificar fontes potenciais de potássio, por meio de estudos de sua caracterização mineralógica, da avaliação do seu emprego no crescimento do milho e do estudo da solubilização dessas rochas com o uso de diferentes extratores, tempos e temperaturas de reação. As rochas foram caracterizadas por meio da descrição petrográfica de lâminas delgadas, difração de raios X, análise litogeoquímica, avaliadas com relação ao potencial agronômico e com relação à solubilidade pelo uso de diferentes extratores. No experimento em casa de vegetação foram utilizados três solos, com distintas texturas e mineralogia: Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ). A determinação da massa seca da parte aérea (MSPA) para dois cultivos do milho, a análise química para determinação dos teores e acúmulo de nutrientes e o índice de eficiência agronômica das fontes testadas foram avaliados. No experimento de solubilização, foram testados o di-hidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$), o cálcio di-hidrogenofosfato ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), o hidróxido de sódio (NaOH) e a água destilada (testemunha), como extratores. Os extratos foram submetidos à temperatura de 25 °C (1º experimento) e de 50 °C (2º experimento), por períodos de 3, 7, 10, 20 e 30 dias de reação. Na análise dos extratos foram avaliados o pH, a condutividade elétrica, os teores de K e outros elementos formadores dos minerais. Pela análise petrográfica, as rochas glauconita e o sienito nefelínico destacaram-se pelos teores de K_2O . Os extratores que possibilitaram a maior solubilização do potássio foram, em ordem decrescente, USEPA 3051, ácido nítrico, ácido cítrico, água e CNA, com o sienito nefelínico apresentando os maiores valores de solubilidade e a rocha micaxisto, os menores. Maiores produções de MSPA foram observadas no 2º cultivo, sugerindo com o maior tempo de contato rocha-solo, um maior efeito residual desses materiais. No 2º cultivo, para todos os solos estudados, o sienito nefelínico apresentou MSPA superior ao dos tratamentos convencionais, o mesmo ocorrendo nos tratamentos com a rocha micaxisto para o LV e LVA. No experimento de solubilização, o tempo de reação e a temperatura influenciaram os teores de K. Os extratores que promoveram maior solubilização de K das rochas em estudo foram, em ordem decrescente: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{NaOH} > \text{H}_2\text{O}$. Uma proposição da sequência de intemperismo das rochas, baseado na %K solúvel em ordem decrescente é: sienito nefelínico > glauconita > biotita. Estudos, em condições de campo, visando avaliar o efeito residual das rochas e também o efeito do uso dos diferentes extratores no processo de solubilização do K e outros nutrientes presentes nas rochas são sugeridos.

Palavras-chave: Mineralogia. Rochas. Solubilidade.

ABSTRACT

The higher Brazilian fertilizers consumption and dependence on the importation of potassium fertilizers, suggests the need to study the feasibility of alternative sources of nutrients. This study aimed to identify potential alternative sources of potassium based on studies of mineralogical characterization of rocks, evaluation of these on growth of millet and study the solubilization of rocks using different extractors, times and temperatures of reaction. The rocks characterized using thin-section petrographic description, X-ray diffraction, lithochemical analysis, and analysis of their solubility with the use of different extractors. An experiment was conducted with the use of soils that differ on texture and mineralogy: Red Oxisol (RO), Red Yellow Oxisol (RY) and Quartz-Sand Neosol (QN). The aerial part dry mass (APDM) and chemical analysis determination for both cultivations and agronomic efficiency of the tested rocks were evaluated. In the solubilisation experiment were tested Ammonium dihydrogenphosphate ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$), Calcium dihydrogenphosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), Sodium hydroxide (NaOH) and distilled water (control) as extractants. The extractants were subjected to a water bath shaker with temperature of 25°C (1st experiment) and 50°C (2nd experiment) for periods of 3, 7, 10, 20 and 30 days of reaction. In the extracts analysis were evaluated pH, electrical conductivity, K and other rock forming mineral contents. According to lithochemical analysis, the glauconite and nepheline syenite rocks possess higher K_2O contents. The extractants that promote higher solubilisation of potash were, in decreasing order, USEPA 3051, citric acid, nitric acid, water and CNA, where nepheline syenite presented the highest solubility values mica schist rocks, the lowest. Higher yields of APDM were observed in the 2nd cultivation, suggesting with increasing contact rock-soil, higher residual effect of these materials. In the 2nd cultivation, for all soils, the nepheline syenite rock presented APDM superior to conventional treatments, the same occurred in treatments with mica schist rock for LV and LVA. On solubilisation experiment the reaction time and temperature influenced on K solubilised. The extractants that solubilised higher amounts of K to the rocks in the study were in descending order: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{NaOH} > \text{H}_2\text{O}$. A proposal of weathering sequence of rocks, based on % K sol in descending order are: nepheline syenite > glauconite > biotite. Studies in field conditions to evaluate the residual effect of the rocks and also the effect of different extractants in the solubilization of K and other nutrients present in rocks are suggested.

Keywords: Mineralogy. Rocks. Solubility.

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1 Introdução geral.....	10
1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Cenário atual do consumo de fertilizantes potássicos no Brasil	13
2.2	Fontes minerais e fontes alternativas de potássio - agrominerais	14
2.3	Agrominerais no contexto brasileiro	16
2.4	Caracterização mineralógica de rochas potássicas	23
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	28
	REFERÊNCIAS	29
	CAPÍTULO 2 Caracterização mineralógica e química de potenciais fontes alternativas de potássio	34
1	INTRODUÇÃO	37
2	MATERIAL E MÉTODOS	39
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1	Análise petrográfica	42
3.2	Difração de raios X (DRx)	49
3.3	Análise química	54
3.4	Potencial agrônomo das rochas	57
3.5	Teores de potássio solúvel	59
4	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	63
	CAPÍTULO 3 Fontes alternativas de nutrientes para a cultura do milho.....	67
1	INTRODUÇÃO	69
2	MATERIAL E MÉTODOS	71
2.1	Caracterização dos experimentos e respectivos tratamentos	71
2.2	Planta teste, cultivo e avaliações	74
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
3.1	Primeiro cultivo	76
3.2	Segundo cultivo	80
3.3	Absorção de potássio e outros nutrientes pelo milho	83
4	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS	101
	CAPÍTULO 4 Caracterização mineralógica e tecnologias para a solubilização de fontes alternativas de potássio	105
1	INTRODUÇÃO	107
2	MATERIAL E MÉTODOS	109
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	114

3.1	Caracterização das rochas – microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	114
3.2	Efeito dos extratores na solubilização de K.....	115
4	CONCLUSÕES.....	136
	REFERÊNCIAS.....	137

CAPÍTULO 1

Introdução geral

1 INTRODUÇÃO

A grande extensão de terras agricultáveis, a disponibilidade de tecnologias na produção de grãos e de mecanização e os programas de subsídios aos agricultores, dentre outros, justificam a necessidade de maior investimento, de recursos financeiros, por parte de países produtores de alimentos no sustento da população mundial, que já alcançou a marca de 7,2 bilhões de pessoas em 2013. Esse fato, somado à emergente substituição da matriz energética atual por energias renováveis, como a produção de biocombustíveis, pode ser considerado o principal fator impactante no aumento de áreas a serem exploradas pela agricultura e o conseqüente incremento da demanda por fertilizantes.

A elevada dependência brasileira da importação de fertilizantes, que visa atender à produção para suprir a demanda crescente de alimentos e também amenizar as características predominantes de nossos solos (geralmente ácidos, com baixa disponibilidade de nutrientes, sob constante influência de processos de lixiviação), coloca o país como o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes, atrás apenas de China, Índia e Estados Unidos (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS - ANDA, 2012). Tal situação sugere a adoção de ações que minimizem a dependência de insumos do país, gerando, se possível, um saldo positivo na balança comercial brasileira.

As pesquisas com o uso de rochas como fontes alternativas de nutrientes tiveram início, no Brasil, em meados das décadas de 1970 e 1980, prosseguindo com a retomada destes estudos no final da década de 1990. Em função da maior

demanda pela planta e o maior consumo de fertilizantes fosfatados e potássicos, estudos de rochas como fontes de fósforo (P) e potássio (K) são realizados, não subestimando a importância de outros nutrientes no sistema solo-planta. No entanto, a interação de fatores, como características da rocha (mineralogia, química, solubilidade), fatores do solo (pH, conteúdo de matéria orgânica, presença de microrganismos, umidade) e fatores da cultura (ciclo da planta, exigências nutricionais), dentre outros fatores ambientais e de manejo, influenciam o comportamento das plantas, principalmente com relação à produtividade e à qualidade das colheitas.

Com relação ao potássio, as reduzidas reservas brasileiras de minerais fontes nutriente da qualidade, quando comparadas à sua elevada demanda em grande parte das culturas, sugerem o domínio de tecnologias que condicionem o emprego de rochas com teores significativos de K, para a aplicação direta (*in natura*) ou associada a ácidos orgânicos biodegradáveis ou, ainda, submetidas a algum tratamento físico e ou químico, visando à solubilização e à melhor reação com os materiais constituintes do solo, certamente considerando também sua viabilidade econômica.

O uso de rochas moídas finamente, como fonte de nutrientes, pode representar uma alternativa complementar à adubação convencional, contribuindo para a minimização da dependência brasileira de importações de fertilizantes e maximizando os valores de produtividade. Além disso, o desconhecimento de recomendações de rochas adequadas, das doses a serem aplicadas, dos agentes solubilizadores de rochas e da granulometria ideal demonstra a escassez de informações sobre o assunto, ressaltando a importância da conquista de novas tecnologias sustentáveis, inclusive para a soberania de países dependentes.

O presente trabalho foi realizado com os objetivos de identificar fontes alternativas potenciais de K, por meio de estudos de caracterização mineralógica

de rochas, avaliar seus efeitos no crescimento e na nutrição mineral do milho e estudar o efeito de diferentes extratores, tempos e temperaturas na solubilização das rochas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cenário atual do consumo de fertilizantes potássicos no Brasil

A elevada produtividade agrícola, aliada à utilização de fertilizantes minerais, faz do Brasil grande consumidor no mercado de fertilizantes, situando-se, no contexto mundial, como o quarto maior consumidor, atrás de China, EUA e Índia. No entanto, o consumo de fertilizantes por área agricultável ainda é muito baixo, se comparado ao de países desenvolvidos e também ao de alguns países em desenvolvimento. Enquanto Malásia, Holanda, Reino Unido, Japão, China, Egito, França, Vietnã, Alemanha e Itália aplicam 634; 604; 386; 376; 367; 349; 262; 248; 244 e 202 kg ha⁻¹, respectivamente, o Brasil aplica em torno de 120 kg ha⁻¹ (MELAMED; GASPAR; MIEKELEY, 2007). O consumo de fertilizantes, em 2012, foi de 29.537.006 toneladas, representando um aumento de 4,3%, quando comparado ao ano de 2011 (ANDA, 2012).

Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda pelo produto, o Brasil situa-se como grande importador de potássio fertilizante, apresentando, como principais fornecedores, em 2011, Bielorrússia (35,7%), Canadá (35,2%), Alemanha (12,7%), Israel (6,45%) e Rússia (5,83%). A quantidade de potássio fertilizante importada em 2011 esteve 25,4% acima da verificada em 2010, enquanto o valor de importação do produto foi, aproximadamente, 56,8% maior do que em 2010 (OLIVEIRA, 2012). Mais de 95% da produção mundial de potássio são utilizados como fertilizantes, dos quais cerca de 90% são na forma de cloreto de potássio, enquanto o sulfato de potássio representa menos que 5% do total (OLIVEIRA, 2009).

As reservas de sais de potássio no Brasil estão localizadas nos estados de Sergipe, nas regiões de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, e do

Amazonas. O projeto base definiu, para o complexo mina/usina de Taquari/Vassouras, uma capacidade nominal de produção de 500 mil t/ano de KCl, correspondendo a 300 mil t/ano de K₂O equivalente. A produção interna de KCl vem crescendo nos últimos anos e, embora esse crescimento não tenha um comportamento linear, observa-se um incremento, na produção entre 2008 e 2011, de 10,59% (383,3 t de K₂O, em 2008, para 418,0 t de K₂O, em 2011) (OLIVEIRA, 2012).

No Amazonas, nas localidades de Fazendinha e Arari, na região de Nova Olinda do Norte, as reservas oficiais de silvinita somam 1.008,1 milhões de toneladas, com teor médio de 18,5% de K₂O equivalente (OLIVEIRA, 2009).

2.2 Fontes minerais e fontes alternativas de potássio - agrominerais

O teor de potássio nas rochas é muito variável, bem como o grau de liberação dos minerais que as formam. Por exemplo, nos granitos, o teor é, em média, de 3,8% de K₂O; nos andesitos, 3,2% e, nas rochas basálticas, 0,7%. Nas rochas ultrabásicas, os teores variam entre 2% e 14% de K₂O. Rochas alcalinas, como os nefelina sienitos/fonólitos, podem se enriquecer em potássio por metassomatismo, como é o caso do planalto de Poços de Caldas (MG), onde se atingem teores de até 12%-13%. O mineral leucita, um feldspatoide, é um silicato com teores elevados de potássio, atingindo até 21% de K₂O. As micas, devido à estrutura aberta e aos teores de potássio, são bons indicadores de rochas favoráveis para aplicação na remineralização de solos. Alguns teores de K₂O em micas podem ser citados, como biotita (7%-12%), flogopita (11%-17%), muscovita (7%-10%), ilita (4%-8%) e glauconita (5%-8%). Os K-feldspatos, como o ortoclásio, muito abundantes na natureza, podem conter de 8%-15% de K₂O, mas a sua solubilização natural é muito lenta (NASCIMENTO; MONTE; LOUREIRO, 2008).

Resultados obtidos em pesquisas anteriores indicam que rochas contendo quantidades razoáveis de flogopita ou biotita podem constituir fontes alternativas de K para uso agrícola. Algumas delas com potencial de uso agrônômico incluem rochas magmáticas alcalinas (carbonatitos, kimberlitos, kamafugitos e flogopititos), rochas metassedimentares cálcio-silicáticas e produtos de metassomatismo potássico (biotita xisto, flogopita xisto, biotitito e flogopitito), com distribuição ampla e variável no território nacional (MARTINS et al., 2008).

Enquanto a rocha fosfática é a matéria-prima dos fertilizantes, convencionais e não convencionais, à base de fósforo, a fertilização alternativa potássica é baseada em silicatos de potássio, especialmente o feldspato, a biotita, a flogopita, a muscovita e as rochas portadoras dos feldspatoídes leucita e nefelina, assim como sedimentos ricos em argila, especialmente a illita. Fontes alternativas de silicato de potássio são encontradas, em grandes quantidades, nos sedimentos ricos em illita, em vulcânicos ultrapotássicos e de flogopita/biotita associados com rochas intrusivas ultramáficas metassomatizadas, inclusive nos estéries resultantes de operações de lavra de vermiculita e carbonatito (STRAATEN, 2010).

Feldspatos alcalinos e feldspatoídes (silicatos anidros similares aos feldspatos, porém, com menor quantidade de sílica) são considerados fontes potenciais de potássio para a fabricação de fertilizantes, tanto na forma de sais como na forma de termofosfatos ou para aplicação direta ao solo. Nesses dois grupos enquadram-se o ortoclásio, o microclínio (feldspatos) e a leucita (feldspatoíde) (MARTINS et al., 2008).

A elevada demanda da agricultura brasileira por fertilizantes, a qual não consegue ser atendida pela indústria nacional, poderia ser adicionalmente suprida pela utilização de pó de rocha, que é um produto obtido a partir do beneficiamento simples de matérias-primas de ampla distribuição geográfica,

diminuindo-se os gastos com importação e ampliando-se as alternativas para o mercado consumidor. A utilização do pó de rocha vem sendo pesquisada para avaliação do potencial agrônômico no suprimento de potássio em várias regiões do Brasil (MELAMED; GASPAR; MIEKELEY, 2007).

2.3 Agrominerais no contexto brasileiro

Nas décadas de 1970 e 1980, foram desenvolvidos vários estudos, no Brasil, nos quais se utilizavam rochas para o fornecimento de K e outros nutrientes às plantas, ou que buscavam rotas alternativas para a obtenção de fertilizantes potássicos. Tentou-se desenvolver processos físicos e químicos de tratamento de rochas brasileiras com teores mais elevados de K, entretanto, a utilização desses produtos se mostrou inviável, economicamente, pela demora na disponibilização do nutriente para as plantas, pelo elevado gasto energético no processamento das rochas ou pela baixa competitividade em relação ao cloreto de potássio (RESENDE et al., 2006a). Em 1998, numa parceria entre a Embrapa Cerrados e a Universidade de Brasília, foram retomados os estudos sobre o uso de rochas como fontes alternativas de potássio em sistemas agropecuários.

A rochagem (*rocks for crops*) é um termo que deriva de rocha e considera-se como sendo a aplicação direta, na agricultura, de rochas moídas ou contendo finos naturais (com texturas mistas), como material fertilizante de aplicação direta. É um processo de fertilização do solo também designado por petrofertilização (LUZ et al., 2010). Pode ser entendida como um processo de rejuvenescimento ou remineralização do solo, mediante a adição de pó de rocha/sedimentos ou seus derivados, com a capacidade de alterar positivamente os índices da fertilidade dos solos sem comprometer o equilíbrio do meio ambiente. De modo geral, as rochas utilizadas devem ser fontes naturais de nutrientes (macro e micronutrientes catiônicos e/ou aniônicos) indispensáveis à

nutrição vegetal. As características apresentadas pela tecnologia da rochagem incorporam vários princípios da agroecologia, uma vez que não têm um foco exclusivo na produção, mas também na sustentabilidade ecológica e socioeconômica do sistema de produção (THEODORO et al., 2006).

Em um assentamento rural em Minas Gerais, Theodoro e Leonardos (2006) conduziram um experimento comparando o uso do pó de rocha oriundo do grupo Mata da Corda (formação geológica), com a adubação convencional (NPK) e a adubação orgânica junto ao pó de rocha, nas culturas do milho, cana-de-açúcar, arroz, mandioca e espécies hortícolas. Pela análise das amostragens de solo (realizadas anualmente) e observações de campo os autores concluíram que: (a) a produtividade nas parcelas adubadas com pó de rocha foi a mesma ou maior (superior a 40%) do que as parcelas em que foi utilizado fertilizante químico; (b) culturas de longo prazo (cana-de-açúcar e mandioca) alcançaram melhores produtividades; (c) milho e arroz também apresentaram aumento na produtividade, alcançando os níveis das áreas tratadas com fertilizantes químicos; (d) o uso adicional de compostos orgânicos foi vantajoso, mostrando que a combinação de fertilizantes orgânicos e o pó de rocha pode preencher a maioria ou, mesmo, todos os requerimentos nutricionais de macro e micronutrientes; (e) maior umidade foi verificada nas plantas adubadas com o pó de rocha, demonstrando que o conteúdo de argilas do material apresenta capacidade de retenção de água; (f) plantas tratadas com pó de rocha apresentaram folhas verdes exuberantes (mandioca e cana-de-açúcar); (g) raízes de plantas tratadas com pó de rocha apresentaram-se com melhor desenvolvimento em relação à testemunha e (h) custos de aplicação de pó de rocha foram muito inferiores (<60%), com efeitos na fertilidade a longo prazo.

Silva et al. (2008), estudando os efeitos da rochagem e de resíduos orgânicos sobre atributos químicos de um subsolo exposto sobre o crescimento de *Astronium fraxinifolium*, aplicaram quatro doses de basalto (0, 2, 4 e 8 t/ha),

combinadas ou não com 8 t ha^{-1} , de três resíduos orgânicos (aguapé, esterco de curral e lodo doméstico). As matérias frescas e secas da parte aérea e raízes das plantas foram avaliadas aos 120 dias após a instalação do experimento, bem como foram realizadas análises dos solos. Quando os tratamentos foram comparados ao solo de Cerrado (testemunha), apenas os teores de K dos tratamentos aguapé+basalto e esterco+basalto e o teor de P do tratamento lodo de esgoto+basalto foram superiores aos da testemunha e, geralmente, foi observado o aumento dos teores dos nutrientes com a quantidade de basalto aplicada.

Nos estudos oriundos da parceria entre a Embrapa Cerrados e a Universidade de Brasília, foram conduzidos experimentos visando à identificação e à caracterização de algumas rochas, no intuito de utilizá-las “in natura” como fontes de K para uso agrícola. Das rochas estudadas, cinco apresentaram características para uso potencial na agricultura, sendo uma biotita xisto e um flogopito, encontrados em rejeitos de mineração de esmeralda nas regiões de Nova Era (MG) e de Campo Formoso (BA); uma brecha alcalina, composta por flogopita, zeólita e feldspatoídes, oriunda de Rio Verde (GO); um carbonatito, composto por carbonatos e flogopita, da região de Catalão (GO) e uma ultramáfica alcalina, rocha ígnea composta por minerais ferromagnesianos (olivina), piroxênio, feldspato, carbonato e flogopita, extraída no município de Lages (SC). De modo geral, aquelas rochas que contêm maiores quantidades de biotita ou flogopita seriam mais promissoras como fontes alternativas de K, uma vez que esses dois minerais apresentam solubilidades mais elevadas entre os silicatos (RESENDE et al., 2006b).

A eficiência agronômica dos agrominerais pode ser considerada função de fatores da rocha (mineralogia e química), fatores do solo (conteúdo de matéria orgânica, pH, textura), fatores da cultura e outros fatores ambientais e de manejo. O principal desafio no uso de rochas como fertilizantes está na

otimização da solubilidade de tais rochas, como, por exemplo, pelo aumento da superfície do mineral por meio da moagem fina e ou de mudanças químicas, como a acidulação dos minerais (STRAATEN, 2006), o que, associado às condições climáticas (altas temperaturas e precipitação pluviométrica) das regiões tropicais e à ação de plantas e microrganismos, por meio de reações químicas orgânicas e inorgânicas no mineral, favorece processos de intemperismo, de maneira que outras rochas de origem ígnea ou metamórficas possam se tornar adequadas para uso como fertilizantes ou corretivo natural (ANDRADE; MARTINS; MENDES, 2002).

O uso de ácidos orgânicos representa outra alternativa à solubilização das rochas, assim como a ação de microrganismos biossolubilizadores. Em alguns trabalhos há relato da solubilização de rochas fosfáticas (CABRAL et al., 2007; MENDES; REIS JUNIOR, 2003; SCHNEIDER et al., 2010; SILVA FILHO; NARLOCH; SCHARF, 2002; SOUCHIE et al., 2005) e potássicas (DACIN, 2008), geralmente realizadas por bactérias e fungos. Os microrganismos envolvidos nos processos de solubilização do P inorgânico (Pi) excretam ácidos orgânicos e seus prótons associados, que atuam dissolvendo diretamente o material fosfático ou quebrando os cátions que acompanham o ânion fosfato. Dentre esses ácidos, destacam-se láctico, glicólico, cítrico, málico, oxálico, succínico e tartárico, entre outros (KUCEY et al., 1989 apud MENDES; REIS JUNIOR, 2003).

Para Silva Filho, Narloch e Scharf (2002), as principais características que os microrganismos devem apresentar são grande capacidade e alto potencial de solubilização das rochas, ou seja, devem solubilizar vários tipos de rochas (ou fosfatos, p. ex.) e a solubilização deve ser de alta intensidade.

Lopes-Assad et al. (2006), estudando a solubilização de pó de rochas potássicas (ultramáfica alcalina e flogopitito, com conteúdos de K₂O de 3,32% e 5,13%, respectivamente) pelo fungo *Aspergillus niger*, verificaram, após 21 dias,

que o total solubilizado foi maior no tratamento do fungo com a rocha ultramáfica alcalina ($1,52 \text{ cmol./dm}^3$) do que o tratamento com o flogopitito ($0,52 \text{ cmol./dm}^3$). Os autores atribuem essa diferença de solubilização total à mineralogia das rochas, visto que o flogopitito utilizado no ensaio é formado pela mica flogopita, com alto teor de sílica (SiO_2) e à oscilação de pH, com o aumento da acidez ao longo do tempo e o consequente aumento da taxa de solubilização de K no tratamento com flogopitito e *A. niger*, com a tendência de diminuição da acidez e consequente diminuição da velocidade de solubilização de K no tratamento de ultramáfica alcalina com *A. niger*.

Dada a natureza complexa dos minerais constituintes das rochas, é necessário definir os procedimentos analíticos apropriados, que permitam caracterizar satisfatoriamente sua constituição química e a biodisponibilidade dos elementos presentes, haja vista que as respostas das culturas podem estar associadas não apenas ao K proveniente das rochas, mas a fatores e efeitos conjugados, decorrentes de sua composição (RESENDE et al., 2006b).

Straaten (2006) propõe uma classificação dos agrominerais em:

- a) rochas/agrominerais silicatados multinutrientes (ex. rochas de origem vulcânica em grânulos finos);
- b) rochas com único nutriente (ex. rochas fosfáticas);
- c) rochas oriundas de rejeitos de mineração:
 - a) minerais não processados;
 - b) minerais processados e resíduos de carvão;
- d) rochas translocadas:
 - a) rochas aluviais (ex: sedimentos ricos em nutrientes originados de rios e reservatórios);
 - b) rochas transportadas pelo ar (ex: cinzas vulcânicas ricas em nutrientes);

- e) rochas com nutrientes específicos, aplicadas junto aos resíduos orgânicos ou modificadas biologicamente por microrganismos;
- f) biofertilizantes, formas orgânicas de nutrientes extraídos de rochas (ex: matéria orgânica extraída de rochas fosfáticas).

As rochas multinutrientes caracterizam-se pelos diversos efeitos benéficos resultantes da sua incorporação pelas culturas. Em geral, dentre os nutrientes “adicionais” fornecidos pelas rochas, podem-se citar fósforo, cálcio e magnésio que, dependendo da solubilidade do mineral, contribuem para o incremento de outros atributos químicos do solo (pH por exemplo), atuando, nesse caso, como elementos condicionadores do solo. Moreira et al. (2006), estudando cinco rochas (brecha alcalina, arenito vulcânico, carbonatito, biotita xisto e ultramáfica alcalina) como fontes de potássio em um Neossolo Quartzarênico cultivado com soja em sucessão ao girassol em condições de casa de vegetação, verificaram que, com exceção da biotita xisto e da brecha alcalina, as rochas apresentaram poder alcalinizante do solo.

Além da presença de nutrientes adicionais, discute-se também a existência de significativas concentrações de metais pesados na composição dos agrominerais. Segundo MacBride (1994 apud MARTINS et al., 2008), o efeito danoso desses elementos químicos prejudiciais depende, basicamente, da quantidade acumulada e das formas químicas em que se apresentam no solo. A ocorrência de metais pesados em formas solúveis, trocáveis, oclusas, precipitadas ou complexadas é o que define o potencial poluidor. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) adota como nível de toxidez o teor de metal pesado que provoca redução de 50% no crescimento de plantas (KING, 1996 apud MARTINS et al., 2008).

Muniz et al. (2007), avaliando a concentração de metais em amostras de solo tratadas com diferentes quantidades de rocha moída (100, 200 e 300 kg/ha

das rochas biotita xisto, brecha alcalina e flogopitito), bem como a absorção desses metais no solo pela cultura do milho, verificaram que, em comparação à testemunha (sem aplicação de K), não houve transferência significativa de Al, Cd, Fe, Ni, Pb e Zn para o milho, após o crescimento nos solos tratados com as rochas testadas.

Em outros trabalhos foi avaliado o efeito de resíduos urbanos e industriais na fertilização de culturas, como, por exemplo, o lodo de esgoto (FREITAG et al., 2007) e as escórias da siderurgia (BRASIL; SILVA; SILVA, 2007). Estes produtos atuam prioritariamente como condicionadores do solo, com aumento nos valores de pH e de Ca, neutralização do Al^{3+} , elevação de V%, dentre outros efeitos.

Com isso, a importância da prévia análise de rochas e outros resíduos que serão utilizados na fertilização de culturas está na identificação dos principais componentes minerais presentes e dos nutrientes que podem ser fornecidos por estas rochas, bem como a detecção da existência de elementos prejudiciais, o que pode influenciar a escolha da utilização de determinada rocha/resíduo.

Sobral et al. (2006) avaliaram o efeito de rochas silicáticas (flogopitito, brecha e ultramáfica) como fonte de K em Latossolos dos Tabuleiros Costeiros (cidade de Lagarto – Sergipe), com experimentos de incubação em laboratório e em casa de vegetação, nas quais foram cultivados soja e milho. Os autores observaram que, no experimento de incubação, a liberação de potássio diminuiu com o tempo na rocha ultramáfica, liberando mais potássio que a brecha e o flogopitito. No experimento em vasos não foi observado efeito das rochas na matéria seca da soja, mas, sim, na matéria seca das raízes, o que pode estar associado ao teor de cálcio nas rochas.

Resende et al. (2006a), avaliando três rochas (biotita xisto, brecha alcalina e ultramáfica) quanto à capacidade de fornecer potássio para o

crescimento inicial do milho num Latossolo Vermelho Amarelo argiloso, trabalharam com doses de 50, 100 e 150 mg/kg de potássio, fornecidas pelas rochas e pelo KCl, com tratamentos adicionais de aplicação isolada de rochas (sem correção do solo ou fornecimento de outros nutrientes) e testemunha sem K. Os autores observaram que a concentração de K nos tecidos, bem como seu acúmulo nas plantas, aumentou com o incremento nas doses das fontes (rochas e KCl), com destaque para a rocha ultramáfica, que apresentou maior eficiência relativa no suprimento de potássio, além de benefícios adicionais ao desenvolvimento das plantas, como o poder corretivo da acidez e a liberação de outros nutrientes.

A determinação do índice de eficiência agrônômica e a quantificação do efeito residual de nutrientes contidos nas rochas são pré-requisitos ao correto dimensionamento das recomendações de adubação com as rochas, visando à recuperação e à manutenção da fertilidade do solo e ao equilíbrio nutricional nos diversos sistemas de produção. Portanto, esse tipo de avaliação deverá ser realizado nas mais variadas condições experimentais em sistemas de plantio direto, de integração lavoura-pecuária, de fruticultura e silvicultura e, ainda, contemplando as modalidades de produção convencional e orgânica (MARTINS et al., 2008).

2.4 Caracterização mineralógica de rochas potássicas

Dentre as análises comumente empregadas na identificação e na caracterização mineralógica dos minerais e rochas, podem ser citadas a difratometria de raios X (DRx), a microscopia óptica (luz transmitida e refletida), a análise macroscópica (auxílio de lupas de mão com aumento de 10x a 20x), a microscopia eletrônica de varredura acoplada a detectores de energia

dispersiva de raios X (EDX), a análise química por via úmida e o ensaio de chama (BERTOLINO, 2005).

A alteração intempérica das rochas depende da natureza dos minerais constituintes da rocha inicial, de sua textura e estrutura. Entre os minerais constituintes das rochas, alguns são mais susceptíveis que outros à alteração. A série de Goldich representa a sequência normal de estabilidade dos principais minerais frente ao intemperismo. Para os minerais silicáticos de origem magmática, essa série é equivalente à série de reações de Bowen, que representa a ordem de cristalização dos minerais a partir do magma. Assim, considerando-se a sequência de minerais máficos (linha esquerda – Figura 1), a olivina, primeiro mineral a cristalizar-se a cerca de 1.400 °C, é o mais susceptível à alteração. Considerando a sequência dos plagioclásios (linha direita – Figura 1), a anortita (plagioclásio cálcico) apresenta a temperatura de cristalização máxima e a albita (plagioclásio sódico), a mínima. Os K-feldspatos cristalizam-se a temperaturas ainda mais baixas. O quartzo, último mineral a cristalizar-se a partir de um magma silicático normal, já a temperaturas próximas de 500 °C, é o mineral comum mais resistente ao intemperismo (TOLEDO; OLIVEIRA; MELFI, 2009).

ESTABILIDADE DOS MINERAIS	VELOCIDADE DE INTEMPERISMO	SÉRIE DE BOWEN
Mais estável	Menor	
Óxidos de ferro (hematita)		Último a cristalizar
Hidróxidos de alumínio (gibbsita)		Quartzo
Quartzo		
Argilominerais		
Muscovita		Muscovita
Ortoclásio		Ortoclásio
Biotita		Biotita
Albita		Albita
Anfibólios		Anfibólio
Piroxênios		Piroxênio
Anortita		Anortita
Olivina		Olivina
Calcita		
Halita		
Menos estável	Maior	Primeiro a cristalizar

Minerais máficos (Série de cristalização descontínua) (Olivia, Piroxênio, Anfibólio, Biotita)
Plagioclásios (Série de cristalização contínua) (Anortita, Plagioclásios, Albita)

Figura 1 Série de Goldich: ordem de estabilidade frente ao intemperismo dos minerais e comparação com a série de cristalização magmática de Bowen

Fonte: Toledo, Oliveira e Melfi (2009)

O emprego de calcário, originado da moagem de rocha calcária e que visa à correção da acidez do solo, pode ser considerado um exemplo da rochagem. Sua solubilidade é dependente da origem (sedimentar e metamórfica), da granulometria e da composição química, nos quais os carbonatos de cálcio são menos solúveis que os carbonatos de magnésio (0,014 g/L-CaCO₃ e 0,106 g/L-MgCO₃) (ALCARDE, 2005) e também do tempo de reação no solo, sendo sua aplicação, geralmente, recomendada aos 90 dias antes do plantio.

Segundo Harkey e Gilkes (2000), independentemente do mecanismo de dissolução, as observações dos processos e dos produtos da dissolução de minerais nos solos indicam que grande parte das reações é dependente do pH, do

potencial redox (para minerais de Fe e Mn), da composição da solução do solo e da temperatura.

A concentração e o aumento da solubilidade de nutrientes por processos industriais são possíveis, mas sua utilização é restrita, devido ao elevado custo energético e à ausência de tecnologia sustentável. Entretanto, os elevados custos das fontes convencionais de nutrientes, após 2008, podem viabilizar alguns destes processos (MARTINS et al., 2010). Alguns mecanismos propostos por Straaten (2010) para a solubilização de rochas fosfáticas que podem ser aplicados a outras rochas e minerais, tais como os silicatos potássicos, são descritos na Tabela 1.

Outro aspecto que influencia o sucesso do uso de tratamentos físicos e ou químicos na solubilização de minerais reside no estudo da viabilidade econômica destas práticas, sendo recomendável que os gastos com estes processos não superem os custos das fontes de fertilizantes comerciais. Este é mais um incentivo à pesquisa, buscando-se aprimorar metodologias que resultem em rendimentos operacionais satisfatórios, obtendo-se minerais com maior teor, maior solubilidade de K_2O e, mesmo, na formação de rochas multinutrientes resultantes da combinação de distintas fontes de minerais.

Tabela 1 Processos de modificação de rochas fosfáticas

Tipo de modificação	Método
Modificação física	Moagem fina
Modificação físico-química	Ativação mecânica
Modificação química	Processos térmicos Acidulação Acidulação parcial Mistura com enxofre elementar acidificante Lixiviação em pilha Blendagem e granulação Troca iônica – por exemplo, com zeólitas
Modificação biológica	Compostagem Mistura com adubação verde Biossolubilização com microrganismos Uso de fibra de coco Inoculação micorrízica

Fonte: Straaten (2010)

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Grande parte dos estudos que vêm sendo realizados com diferentes rochas oriundas de várias regiões do país objetiva definir fontes e doses de nutrientes adequadas para diversas culturas. No entanto, nessa fase de experimentação, a inexistência de resultados consistentes (BORGES et al., 2007; MARTINS et al., 2007; ZUBA JUNIO et al., 2007) é decorrente de fatores como diferentes concentrações dos nutrientes na rocha, solubilidade da rocha em estudo, capacidade da cultura de absorver e assimilar nutrientes, existência de microrganismos no solo, fertilidade prévia do solo, ciclo da cultura e do tempo de avaliação, dentre outros, que influenciam a determinação ou a padronização e a recomendação do uso de pó de rochas nos sistemas agrícolas.

Nesse aspecto, destaca-se a importância de estudos que objetivem definir fontes potenciais de nutrientes, doses adequadas e seu efeito no crescimento de plantas. Análises da composição mineralógica desses materiais e a facilidade ou resistência ao intemperismo dos minerais componentes das rochas, além de estudos relativos à sua solubilidade, permitem classificá-los como potenciais fontes de nutrientes, de acordo com a facilidade na sua liberação.

Outro aspecto que deve ser analisado é a aplicabilidade da técnica da rochagem, considerando sua adoção em uma escala micro, na utilização pelo pequeno produtor, na agricultura orgânica e, mesmo, como complemento à adubação convencional, além da viabilidade econômica do emprego dessa prática.

Estudos com estas rochas, utilizando-se um baixo *input* de energia para a solubilização de nutrientes em comparação com os processos convencionais,

também se destacam como uma alternativa interessante para a utilização desses materiais como fontes de nutrientes.

REFERÊNCIAS

ALCARDE, J. C. **Corretivos de acidez dos solos:** características e interpretações técnicas. São Paulo: ANDA, 2005. 24 p. (Boletim Técnico, 6). Disponível em: <http://www.anda.org.br/multimedia/boletim_06.pdf>. Acesso em: 27 out. 2013.

ANDRADE, L. R. M. de; MARTINS, E. de S.; MENDES, I. de C. **Avaliação de uma rocha ígnea como corretivo de acidez e disponibilização de nutrientes para as plantas.** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2002. 19 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS. **Anuário estatístico setor de fertilizantes.** São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 23 ago. 2013.

BERTOLINO, L. C. **Geologia.** Rio de Janeiro: UERJ, 2005. 86 p. Apostila.

BORGES, A. L. et al. Atributos químicos do solo em cultivo de bananeira adubada com rocha silicática, em casa-de-vegetação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS, 2007. 1 CD-ROM.

BRASIL, E. C.; SILVA, E. L.; SILVA, K. C. R. Alterações de atributos químicos do solo em decorrência da aplicação de escória de siderúrgica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS, 2007. 1 CD-ROM.

CABRAL, J. S. R. et al. Fontes fosfatadas e fungos solubilizadores de fosfato no desenvolvimento da cultura do arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS, 2007. 1 CD-ROM.

DACIN, G. **Seleção de microrganismos promotores da disponibilidade de nutrientes contidos em rochas, produtos e rejeitos de mineração.** 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

FREITAG, E. E. et al. Teor de nutrientes e produtividade da soja em função da aplicação de escória de aciaria, lama cal e lodos de esgoto em solo sob sistema de plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBC, 2007. 1 CD-ROM.

HARLEY, A. D.; GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 56, n. 1, p. 11-36, Jan. 2000.

LOPES-ASSAD, M. L. et al. Solubilização de pó-de-rocha por *Aspergillus niger*. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 1-17, 2006.

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

MARTINS, C. E. et al. Produtividade de *Brachiaria decumbens* em um sistema de integração agricultura-pecuária com diferentes rochas silicáticas como fonte de potássio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS, 2007. 1 CD-ROM.

MARTINS, E. de S. M. et al. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed.). **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 205-221.

MARTINS, E. de S. M. et al. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHO, Z. C. (Ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 89-104.

MELAMED, R.; GASPAR, J. C.; MIEKELEY, N. **Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solo tropicais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 26 p. (Série Estudos e Documentos, 72).

MENDES, I. de C.; REIS JUNIOR, F. B. dos. **Microrganismos e disponibilidade de fósforo (P) nos solos: uma análise crítica**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2003. 24 p. (Série Documentos, 85).

MOREIRA, A. et al. Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos da acidez do solo. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 163-177, 2006.

MUNIZ, D. H. F. et al. Teores de metais no solo e absorção pelo milho decorrentes da utilização de rochas moídas como fontes de potássio. In: ENCONTRO DE JOVENS TALENTOS DA EMBRAPA CERRADOS, 3., 2007, Planaltina. **Resumos...** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2007. 1 CD-ROM.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. de M.; LOUREIRO, F. E. L. Agrominerais: potássio. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed.). **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 175-238.

OLIVEIRA, L. A. M. **Potássio**. Brasília: DNPM, 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/potassio.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2013.

OLIVEIRA, L. A. M. **Potássio**. Brasília: DNPM, 2012. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6388>. Acesso em: 10 mar. 2013.

RESENDE, A. V. de et al. **Rochas moídas como fonte de potássio para o milho em solo de cerrado**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2006a. 20 p.

RESENDE, A. V. de et al. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas “in natura” na agricultura brasileira. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 19-42, 2006b.

SCHNEIDER, K. D. et al. Comparing phosphorus mobilization strategies using *Aspergillus niger* for the mineral dissolution of three phosphate rocks. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford, v. 108, n. 1, p. 366-374, Jan. 2010.

SILVA, E. A. da et al. Efeitos da rochagem e resíduos orgânicos sobre aspectos químicos e microbiológicos de um subsolo exposto e sobre o crescimento de *Astronium fraxinifolium* Schott. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 32, n. 2, p. 323-333, mar./abr. 2008.

SILVA FILHO, G. N.; NARLOCH, C.; SCHARF, R. Solubilização de fosfatos naturais por microrganismos isolados de cultivos de Pinus e Eucaliptus de Santa Catarina. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 6, p. 847-854, jun. 2002.

SOBRAL, L. F. et al. Liberação de potássio pelo flogopitito, ultramáfica e brecha em um latossolo amarelo dos tabuleiros costeiros. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 117-133, 2006.

SOUCHIE, E. L. et al. Solubilização de fosfatos em meio sólido e líquido por bactérias e fungos do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 11, p. 1149-1152, nov. 2005.

STRAATEN, P. van. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 731-747, 2006.

STRAATEN, P. van. Rochas e minerais como fertilizantes alternativas na agricultura: uma experiência internacional. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHO, Z. C. (Ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 235-264.

THEODORO, S. H. et al. Experiências de uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 263-292, 2006.

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H. The use of rocks to improve family agriculture in Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 721-730, 2006.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese. In: TEIXEIRA, F. et al. (Org.). **Decifrando a terra**. 2. ed. São Paulo: Nacional, 2009. p. 210-239.

ZUBA JUNIO, G. R. et al. Crescimento do cedro em área degradada combinado com leguminosas arbóreas e adubado com pó-de-rocha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS, 2007. 1 CD-ROM.

CAPÍTULO 2

Caracterização mineralógica e química de potenciais fontes alternativas de potássio

RESUMO

A elevada demanda pelas plantas e o conseqüente consumo de fertilizantes potássicos ocasionam crescente dependência brasileira da importação e alertam para a necessidade do estudo de fontes alternativas potenciais do nutriente. A caracterização química e o estudo mineralógico dessas fontes podem ser considerados ferramentas importantes para o adequado conhecimento das rochas e a predição do seu comportamento no solo. O objetivo, no presente estudo, foi caracterizar, por meio de estudos mineralógicos e análises químicas, rochas consideradas fontes potenciais de potássio, por descrição petrográfica de lâminas delgadas, difração de raios X e análise litogeoquímica, bem como avaliar o potencial agrônômico por meio da análise das rochas como corretivos e fertilizantes e da solubilidade com o uso de diferentes extratores. As rochas em estudo, com sua respectiva denominação usual, foram coletadas em diferentes municípios, sendo anfíbolito e zinwaldita, em Itutinga, MG; sienito nefelínico, em Poços de Caldas, MG; micaxisto, em Brasília, DF e glauconita, em Cedro do Abaeté, MG. As análises petrográfica e de difratometria de raios X permitiram a identificação dos principais minerais constituintes das rochas fontes de potássio. Pela análise litogeoquímica, a glauconita e o sienito nefelínico destacaram-se como potenciais fontes de potássio. A rocha micaxisto pode ser classificada como condicionadora do solo. Os valores de NPK, os teores dos óxidos de cálcio e magnésio e o poder de neutralização apresentaram-se inferiores aos valores mínimos estabelecidos pela legislação brasileira para a classificação das rochas estudadas como corretivos ou fertilizantes. Os extratores que possibilitaram a maior solubilização do potássio foram, em ordem decrescente, USEPA 3051, ácido nítrico, ácido

cítrico, água e CNA. Considerando-se os diferentes extratores, o sienito nefelínico apresentou a maior solubilidade e a rocha micaxisto, a menor.

Palavras-chave: Rochas. Nutrientes. Mineralogia.

ABSTRACT

The higher demand by plants and consequent consumption of potassic fertilizers cause an increasing Brazilian dependence of fertilizers importation and warn to the necessity use of alternative sources of this nutrient. The chemical characterization and mineralogical studies of potential sources of nutrients can be considered important tools for the right knowledge of rocks as to predict their behavior on soil. The objective of this work is characterize by mineralogical studies and chemical analysis rocks considered alternative sources of potassium by petrographic thin section description, X-ray diffraction, lithochemical analysis as to evaluate their agronomic potential by analysis of rocks as correctives and fertilizers and their solubility with use of different extractors. The rocks (and their respective “fantasy names”) were collected at the following cities: Anfibolito and Zinwaldita (city of Itutinga – MG); Nepheline Syenite (Pocos de Caldas – MG); Micaxisto (Luziania – GO) and Glauconite (Cedro do Abaete – MG). The petrographic analysis and X-ray difratometry allowed the identification of mainly minerals constituents of the rocks source of potassium. According to lithochemical analysis the rocks Glauconite and Nepheline Syenite can be considered potencial sources of potassium. Micaxisto rock can be classified as a soil conditioner. The NPK values, contents of calcium and magnesium oxides and neutralization power, presented values below the minimum values established by Brazilian legislation for classification of the studied rocks as correctives and fertilizers. The extractants that promote higher solubilization of potash were in decrescent order: USEPA 3051, citric acid, nitric acid, water and CNA. Considering different extractants, the Nepheline Syenite presented the higher solubility and the rock Micaxisto, the lowest.

Keywords: Rocks. Nutrients. Mineralogy.

1 INTRODUÇÃO

A elevada dependência brasileira de importação de fertilizantes, para atender à produção de forma a suprir a demanda crescente de alimentos e também amenizar as características predominantes de nossos solos, os quais são geralmente ácidos, com baixa disponibilidade de nutrientes e sob constante influência de processos de lixiviação, coloca o país como o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes, atrás de China, Estados Unidos e Índia (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013). Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda, o Brasil situa-se como grande importador de fertilizantes potássicos, tendo, em 2011, figurado como principais fornecedores, Bielorrússia (35,7%), Canadá (35,2%), Alemanha (12,7%), Israel (6,45%) e Rússia (5,83%) (OLIVEIRA, 2012). Essa situação sugere, como alternativa ao uso de fertilizantes comerciais, o desenvolvimento e o domínio de tecnologias relativas ao emprego de rochas existentes em território nacional com teores significativos de potássio para a aplicação direta (*in natura*) ou após serem submetidas a algum tratamento físico e ou químico, visando à solubilização e à reação mais efetiva com os materiais constituintes do solo.

A rochagem (*rocks for crops*) é um termo que deriva de rocha e significa a aplicação direta, na agricultura, de rochas moídas ou de material contendo seus finos naturais, visando à fertilização dos solos, processo também designado por petrofertilização (LUZ et al., 2010). Enquanto a rocha fosfática é a matéria-prima dos fertilizantes convencionais e não convencionais à base de fósforo, a fertilização potássica alternativa é baseada em silicatos de potássio, especialmente feldspato, biotita, flogopita e muscovita, e rochas portadoras dos feldspatoides leucita e nefelina, assim como sedimentos ricos em argila, especialmente a ilita (STRAATEN, 2010).

A mineralogia, indicadora indireta do potencial de solubilidade dos minerais e da capacidade de liberação de K e de outros nutrientes, é extremamente importante na escolha das rochas para aplicação direta ao solo (NASCIMENTO; LOUREIRO, 2004). A partir do conhecimento dos principais minerais que compõem as rochas, pode-se ter uma ideia da sua resistência ao intemperismo e, conseqüentemente, a solubilização e a liberação de nutrientes.

O presente estudo foi realizado com o objetivo de caracterizar, mineralógica e quimicamente, rochas consideradas fontes alternativas de potássio, por meio da descrição petrográfica de lâminas delgadas, difração de raios X e análise litogeoquímica, bem como avaliar o seu potencial agrônômico por meio da sua análise como corretivo ou fertilizantes, além da sua solubilidade, empregando-se diferentes extratores.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As rochas em estudo eram provenientes de diferentes localidades e suas respectivas denominações usuais são: anfibolito e zinwaldita, do município de Itutinga, MG; sienito nefelínico, de Poços de Caldas, MG; micaxisto, da região de Brasília, DF e glauconita, de Cedro do Abaeté, MG. A rocha micaxisto utilizada no presente trabalho é o termo usado para designar o material originado do decapeamento de jazida de calcário.

Inicialmente, visando padronizar a granulometria das amostras, elas foram submetidas à moagem, em moinho rotativo de bola, por 20 minutos e o material foi separado em peneira com abertura de 0,354 mm (BRASIL, 2007). O material que não passou pela peneira voltou ao moinho e repetiu-se o procedimento, até que toda a amostra atingisse a granulometria desejada.

A análise petrográfica foi realizada pela empresa Petrora, em Belo Horizonte, para as rochas anfibolito, sienito nefelínico, micaxisto e glauconita, a partir do exame macroscópico das rochas (feito com amostras de mão) e do exame microscópico com o uso do microscópio óptico para luz transmitida, da marca Opton Modelo TNP-09T, para a visualização de minerais transparentes e do microscópio metalúrgico invertido para luz refletida, da marca Bel, modelo NIM-100, para a identificação de minerais opacos. Para isso, lâminas delgadas, com espessura da ordem de 0,03 mm, foram expostas em áreas de, aproximadamente, 4,0 x 2,5 mm. Foram observadas a textura, a composição mineralógica, a natureza da rocha, o estado microfissural e as alterações dos minerais.

Os difratogramas de raios X realizados nos materiais de granulometria mais fina (rochas anfibolito, sienito nefelínico, glauconita e zinwaldita) foram realizados no Laboratório de Mineralogia do Solo da Escola Superior de

Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ). Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, utilizando difratômetro da Rigaku, modelo miniflex II, nas seguintes condições de operação: radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 Kv, 15 mA), filtro de níquel, intervalo de $0,02^\circ 2\theta$, velocidade de exposição de $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ e variação angular de $3\text{-}70^\circ 2\theta$. As interpretações qualitativas dos espectros obtidos foram realizadas de acordo com o Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1974) e Resende et al. (2011).

A análise litogeoquímica foi realizada pelo Laboratório Acme *Analytical Laboratories* Ltda., por meio da utilização das amostras de todas as rochas em pó (0,2 g). Os principais óxidos foram analisados com o espectrômetro de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP – ES). Em seguida, as amostras foram submetidas à fusão em metaborato/tetraborato de lítio e à digestão em ácido nítrico diluído, sendo a perda ao fogo determinada pela diferença de peso da amostra antes e depois do aquecimento a 1.000°C . A reserva potencial mineral de nutrientes foi calculada para os macronutrientes P, K, Ca e Mg, a partir dos resultados da análise química das rochas, de acordo com a concentração do nutriente na composição dos óxidos.

Para avaliar a eficiência agronômica de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2006), os materiais obtidos das diferentes rochas foram submetidos à análise como corretivos e fertilizantes, conforme metodologia proposta por Brasil (2007), no Laboratório de Análises de Corretivos e Fertilizantes da Universidade Federal de Lavras, em Lavras, MG. Para a análise das rochas como fertilizantes, o nitrogênio total foi determinado pelo micrométodo da liga de Raney; o potássio solúvel, em água por fotometria de chama; o fósforo total solúvel em água e o solúvel em citrato neutro de amônio e água foram determinados pelo método gravimétrico do quimiociac. Para a análise das rochas como corretivos, o poder de neutralização foi determinado pelo método de

titulação ácido-base e os teores de cálcio, magnésio e óxidos de cálcio e magnésio foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Considerando que as rochas podem constituir fontes alternativas de potássio (K) e, visando avaliar o teor disponível destes nutrientes, foram realizados testes de solubilidade utilizando-se extratores com diferente poder de solubilização: água, ácido cítrico (ác cítrico), citrato neutro de amônio + água (CNA) e ácido nítrico 1 mol L⁻¹ (ác nítrico), de acordo com os protocolos estabelecidos por Brasil (2007), e ácido nítrico em micro-ondas pelo protocolo USEPA 3051a (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2007). Os resultados de solubilidade foram submetidos à análise de variância e ao teste de médias, por meio do programa Sisvar (FERREIRA, 2011).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise petrográfica

Os resultados da análise petrográfica, com a descrição e a quantificação dos minerais constituintes das rochas anfibolito, sienito nefelínico, micaxisto e glauconita, são descritos a seguir.

ANFIBOLITO

Rocha metamórfica de coloração cinza-escura-esverdeada, com lineações evidentes bem orientadas devido à presença de anfibólios. Estes são os minerais mais abundantes na rocha, caracterizados pelo forte pleocroísmo e orientados numa textura nematoblástica. Lâminas de anfibólio se alternam com lâminas contendo quartzo e plagioclásio que também se orientam, sendo os cristais de quartzo alongados. Observa-se a presença de muitos minerais opacos, com forma semelhante à das magnetitas, com coloração avermelhada, sugerindo magnetitas totalmente martitizadas (transformadas em hematitas com aumento da fugacidade do oxigênio) (Figura 1A).

Muitos feldspatos não exibem as maclas (intercrescimento de dois ou mais cristais do mesmo mineral) polissintéticas características do plagioclásio e alguns mostram as maclas oblíquas em relação à orientação dos anfibólios, indicando rotação ou geração em ambiente distensivo (Figura 1B).

A rocha é constituída, essencialmente, pelo anfibólio actinolita (61,94%), com predomínio do ferro sobre magnésio e por 18% de quartzo (SiO_2), 16,4% de plagioclásio $[(\text{Ca}, \text{Na})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8]$, 3,6% de minerais opacos e 0,06% de zircão como mineral secundário.

Dentre os minerais constituintes da rocha anfibolito, nenhum apresenta potássio em sua composição. No entanto, a predominância do mineral actinolita $[\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$ e sua ocorrência em calcários dolomíticos (impuros, formados pelo processo de recristalização da rocha), somadas à sua composição química (12,81% de CaO e 13,81% de MgO) (MACHADO et al., 2013) podem sugerir seu efeito como material condicionador ou corretivo do solo.

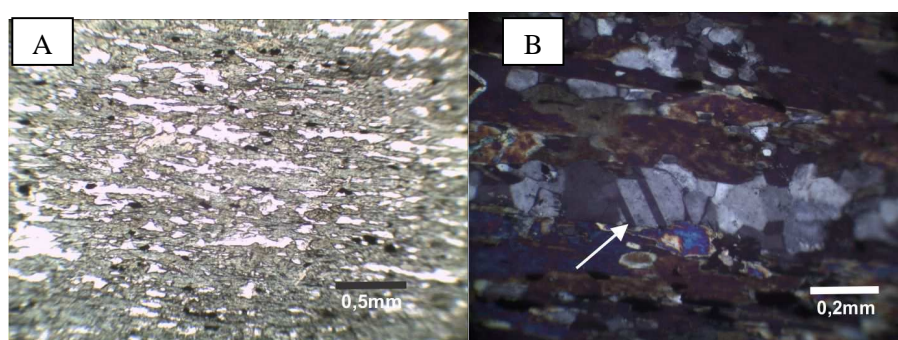


Figura 1 A) Fotomicrografia do anfibolito em luz plana paralela (ppl), com a distribuição de minerais opacos entre os cristais alongados do anfibólio verde-azulado em textura nematoblástica. Quartzo e plagioclásio incolores estão distribuídos em menor proporção entre os anfibólios, sendo a distinção entre o plagioclásio e o quartzo observada (B) pelas maclas polissintéticas (seta), sob luz polarizada (ppx)

SIENITO NEFELÍNICO

Rocha ígnea de coloração cinza-escuro e granulação muito fina, sem evidências de foliação ou quaisquer estruturas planares. A textura é afanítica e, sob luz plana polarizada (ppl), alguns minerais tendem a orientar-se em uma mesma direção, sugerindo uma textura traquitoide ou pilotaxítica, correspondente à textura observada em lavas vulcânicas (Figura 2A). Minerais verdes com forte pleocroísmo e terminações em ângulo reto são o clinopiroxênio

aegirina-augita, comuns em rochas alcalinas. Raros vazios parcialmente preenchidos por opacos e zeólitas sugerem a presença de vesículas, dada a natureza vulcânica da rocha.

A mineralogia é dada por: 39% do feldspatoide nefelina [$\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$], sendo também incluídos nesta quantificação os minerais leucita (KAlSi_2O_6) e analcita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), que foram observados na lâmina delgada; 31,77% do k-feldspato sanidina; 13,17% de aegirina-augita; 8,2% de epidoto e 2% de olivina. Como minerais acessórios, além da rara titanita (0,2%), podem ser observados diminutos grãos de zircão (0,19%) e de apatita (0,47%).

O grupo dos feldspatoídes pode ser considerado como derivados dos feldspatos, pela falta de sílica (MACHADO et al., 2013) e, em condições de equilíbrio, os primeiros não podem ser estáveis em ambientes saturados e ou supersaturados em sílica, pois esta reagiria com eles, ocasionando a formação dos feldspatos alcalinos (como exemplo, anortita e feldspatos potássicos) (VLACH, 2002).

A leucita não é considerada um mineral estável sob muitas condições. Com o resfriamento do basalto, seus fenocristais podem reagir com o magma e a leucita pode ser substituída pela sanidina [$(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$]. Os cristais de leucita solidificados em rochas já formadas podem também se transformar em agregados de microclínio, muscovita e zeólitas, sob a influência de soluções alcalinas residuais. Finalmente, analcita, caulinita e carbonatos podem facilmente substituir a leucita durante o intemperismo, e este processo origina solos férteis, ricos em potássio, nutriente que foi removido deste mineral (WENK; BULAKH, 2004).

O grupo das zeólitas ao qual pertence o mineral analcita caracteriza-se por minerais de baixas temperaturas e formados sob condições hidrotermais, pela alteração da nefelina em rochas alcalinas ou pela cristalização de soluções hidrotermais em cavidades e amídalas de basaltos. Uma importante característica

do grupo das zeólitas reside na grande capacidade de troca catiônica apresentada pelos minerais (WENK; BULAKH, 2004).

A presença de 31,77% do k-feldspato sanidina $[(KAlSi_3O_8)]$, constituído por 12,88% de K_2O (MACHADO et al., 2013), poderia representar uma potencial fonte de potássio para o sistema solo/planta. No entanto, os altos teores de sílica e sua posição na série de estabilidade de minerais de Goldich colocam-no entre os últimos minerais a serem cristalizados, sendo, conseqüentemente, estável e mais resistente ao intemperismo.

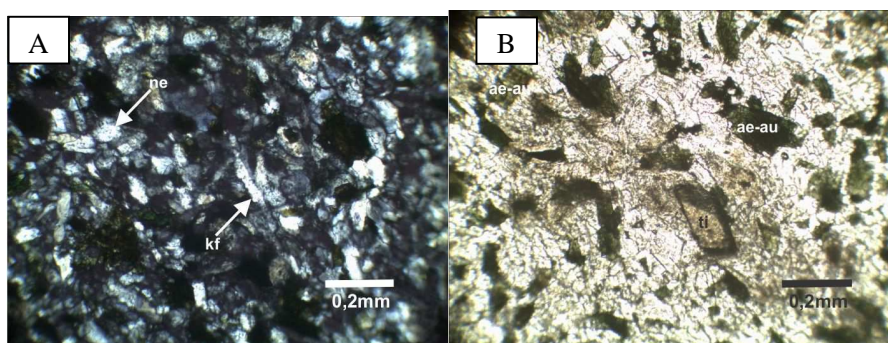


Figura 2 A) A orientação dos grãos de nefelina (ne) e k-feldspato (kf) confere a textura pilotaxítica, típica de lavas vulcânicas, sob luz polarizada; B) Destaque para os cristais verdes de aegirina-augita (ae-au) e raros cristais de titanita (ti), além de minerais opacos pouco definidos, em luz plana paralela

MICAXISTO

Rocha de textura granolepidoblástica anastomosada (origem metamórfica) e de coloração cinza-esverdeada, com lâminas verdes mais escuras e verdes mais claras. Exibe uma foliação anastomosada (veios) irregular, dada, principalmente, por orientações de feixes da mica muscovita entre cristais de calcita, por vezes maclados com as maclas polissintéticas (Figuras 3A e 3B). Além da calcita e da muscovita, apresenta quartzo e raros grãos arredondados de

zircão. A rocha exibe também clorita entre as palhetas de muscovita, indicando um metamorfismo na fácies xisto verde ou zona da clorita (baixo grau metamórfico). Apresenta turmalina e zircão como minerais acessórios. O provável protólito (rocha “mãe”) desta rocha é uma margá, sedimento composto de argila e carbonatos.

A composição mineralógica é dada por 53,44% de calcita (CaCO_3), 19% de quartzo, 16,6% de muscovita $[\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$, 10,4% de clorita $[(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_{12}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]$, 0,22% de turmalina e 0,1% de zircão.

Considerando que a rocha micaxisto é material originado do decapeamento de jazida de calcário, pode-se justificar a presença do mineral calcita em sua composição mineralógica.

A significativa proporção de calcita (53,44%) e os reduzidos teores de quartzo (19%), aliados à reduzida estabilidade e à maior velocidade de intemperismo apresentada pela calcita de acordo com a série de estabilidade de minerais de Goldich (Figura 1), além dos teores de CaO existentes nesse mineral, da ordem de 53% (MACHADO et al., 2013), sugerem uma potencial fonte de cálcio, podendo esse mineral atuar como corretivo da acidez e ou condicionador do solo. Contudo, um fator limitante ao seu uso natural como corretivo está na baixa solubilidade em água desse carbonato, sugerindo o emprego de processos químicos (ácidos) que promovam sua solubilização.

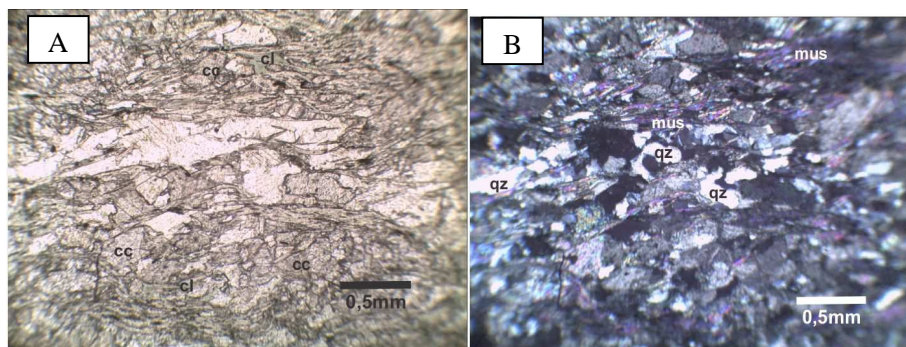


Figura 3 A Em luz plana paralela, forte foliação anastomosada exibida pela rocha, constituída essencialmente de calcita (cc), clorita (cl), quartzo (qz) e muscovita (mus), estes dois últimos minerais mais bem visualizados sob luz polarizada (B)

GLAUCONITA

Rocha de granulometria muito fina, no intervalo de argila a silte. Sob grande aumento (400x) é possível observar certa orientação de diminutas palhetas de mica branca, podendo raras delas atingir até 0,1 mm (Figura 4-A). Observam-se opacos disseminados com uma ligeira coloração avermelhada (provável hematita) e grãos de quartzo com formas que sugerem quartzo autigênico.

Raramente se observam minerais que lembrem a glauconita que, em geral, tem forma de *pellets* ou diminutos grãos. Foi observada a presença de algumas formas escuras com um tom esverdeado, o que sugere ser o mineral glauconita (Figura 4-B). A massa é constituída de minerais de argila, ou cloritas indistintas ao microscópio. Sob polarizadores cruzados (ppx) observam-se muitos minerais fibrosos, que podem ser illita (hidromuscovita) ou algum outro mineral de argila. Na mesma foto observa-se um mineral alongado que pode ser albita.

A constituição mineralógica é de 85% de minerais de argila e clorita, 5% de glauconita, 3,67% mica branca, 3,33% dos minerais quartzo e albita e 3% de

minerais opacos. Dentre os minerais identificados na petrografia, poderiam ser consideradas como fontes de potássio a glauconita e a mica branca.

No grupo das micas, a suscetibilidade à alteração é em função da fixação do potássio. Um fator geralmente aceitável que influencia a retenção do potássio é a quantidade de cargas negativas originadas nas camadas de silicatos, devido à substituição de cátions em posições tetraédricas e octaédricas. Entre micas dioctaedrais e trioctaedrais, a diferença justifica-se pela ligação do íon potássio, que é fortemente retido na estrutura da primeira, devido à repulsão eletrostática entre o íon hidrogênio e o potássio que estão situados próximos na estrutura dessas micas, quando comparada às trioctaedrais (BASSETT, 1960).

A estrutura dioctaedral da mica glauconita confere a maior retenção do potássio no mineral, fato que não impossibilita a sua liberação. Como exemplo, tratamentos ácidos e ou térmicos podem favorecer a alteração da estrutura do mineral, com a conseqüente liberação de potássio e de outros elementos.

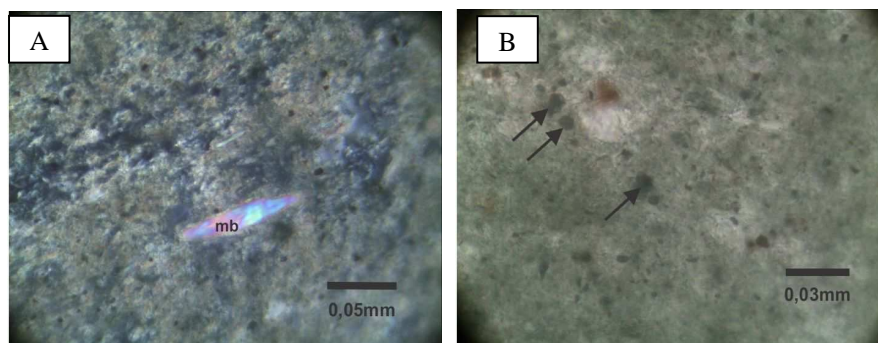


Figura 4 A) Palhetas de mica branca (mb) que podem atingir até 0,01 mm (luz polarizada cruzada) e B) em luz plana paralela, algumas formas escuras com o tom esverdeado (setas) sugerem a mica glauconita

3.2 Difração de raios X (DRx)

A caracterização mineralógica das rochas anfíbolito, sienito nefelínico, glauconita e zinwaldita foi realizada pela difratometria de raios x, sendo que, nos difratogramas das rochas, as fases cristalinas correspondem aos picos das amostras. Os difratogramas das rochas encontram-se nas Figuras 5 e 6.

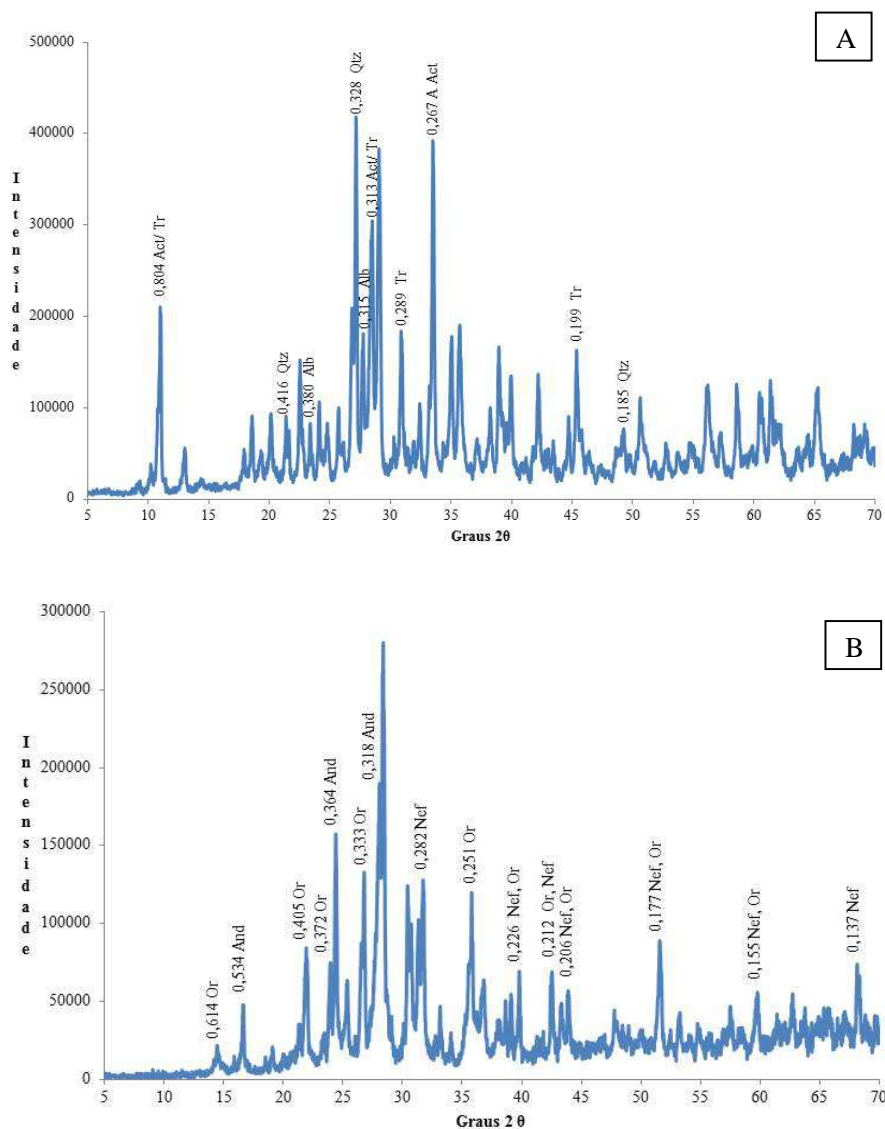


Figura 5 Difratomogramas de raios X (DrX) das rochas: A – anfibolito, em que Act/Tr: minerais da série actinolita/tremolita; Alb: albita; Qz: quartzo; Tr: tremolita; B – sienito nefelínico, em que And: andesina; Nef: nefelina; Or: ortoclásio (feldspato potássico). Números representam espaçamento d, em nm. CuK α /Ni

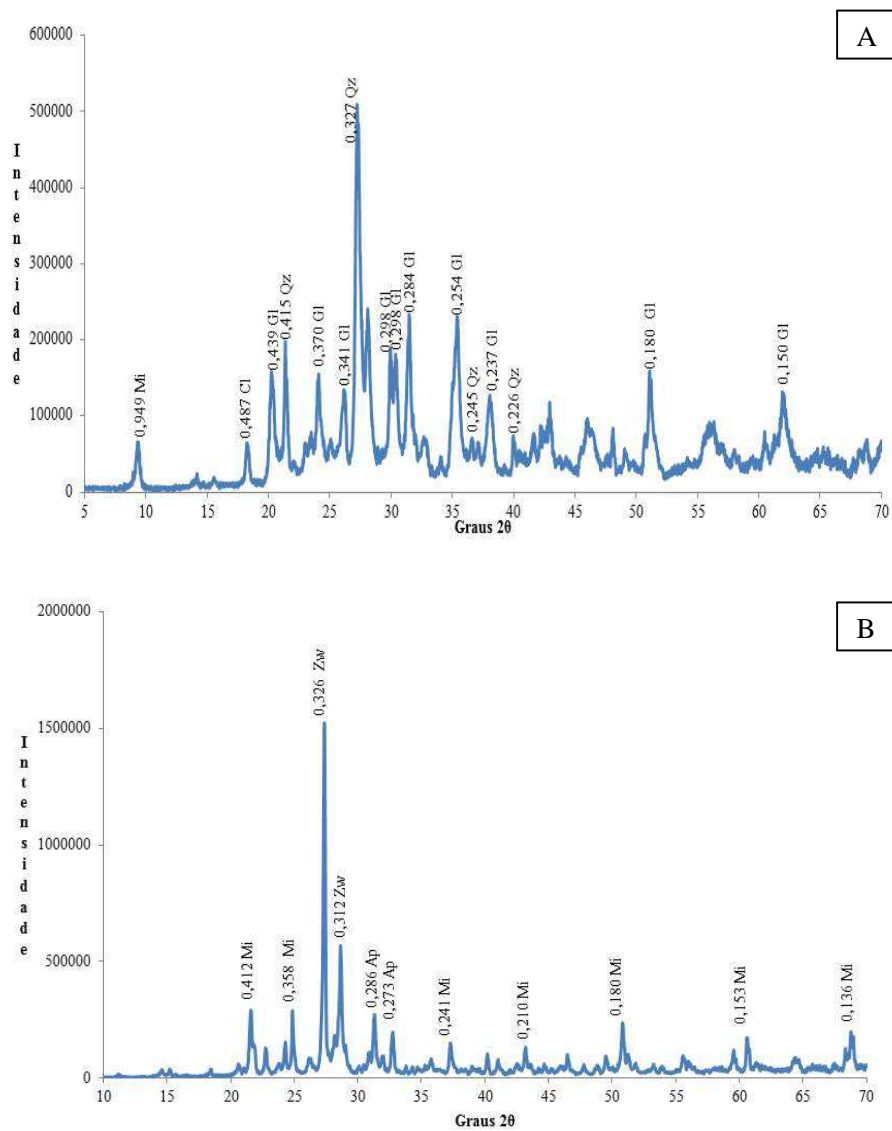


Figura 6 Difractogramas de raios-X (DrX) das rochas: A- Glauconita, onde Al: albita; Gl:glauconita; Mi: mineral do grupo das micas, provavelmente sericita; Qz: quartzo; B – zinwaldita, em que Mi: mineral do grupo das micas, provavelmente biotita; Ap: apatita; Zw: zinwaldita. Números representam espaçamento d em nm. CuK α /Ni

A rocha anfibolito apresenta, em algumas regiões no difratograma (Figura 5A), a coincidência entre os picos dos anfibólios actinolita e tremolita, e isso pode ser justificado pelo fato de se tratarem de minerais da mesma série isomórfica, o que dificulta a adequada diferenciação. Para Machado et al. (2013), a classificação dos anfibólios pode ser baseada na composição química ou cristaloquímica, em propriedades ópticas e outras propriedades determinativas, a exemplo da difração de raios X. Todavia, as propriedades ópticas e, principalmente, a difração não permitem diferenciar todas as variedades de um mesmo grupo, sendo necessário, normalmente, usar mais de um método para a classificação.

No difratograma de raios X da rocha sienito nefelínico (Figura 5B) verifica-se a presença do feldspatoide nefelina e do feldspato potássico ortoclásio, minerais que perfazem, aproximadamente, 70% da rocha, de acordo com a análise petrográfica. O mineral andesina pertence ao grupo dos feldspatos, série plagioclásio, comum em rochas ígneas com teores médios de sílica, como sienitos e andesitos (ANTHONY et al., 2012).

Os mesmos minerais foram identificados por Andrade et al. (2005) na difratometria dessa rocha, nos quais os autores identificaram também o piroxênio aegirina, também observado no presente trabalho, pela análise petrográfica (Figura 2-B). Dentre os minerais identificados, o ortoclásio pode ser considerado como potencial fonte de potássio para o sistema solo-planta. No entanto, de acordo com a série de reações de Bowen, apresenta reduzida temperatura de cristalização e, conseqüentemente, maior resistência ao intemperismo, fato que colabora para a reduzida solubilidade deste.

Na composição mineralógica da rocha glauconita, de origem sedimentar, foram observados os minerais sericita [$\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$], albita [$(\text{Na}_{1-0,9}\text{Ca}_{0-0,1})\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1}\text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8$], glauconita [$(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}_{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2((\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$] e quartzo (Figura 6A).

Sericita é uma mica branca de grão fino, similar à muscovita, ilita ou paragonita, que não difere quimicamente da muscovita, embora ela possua, frequentemente, teor elevado de SiO₂, MgO e H₂O e baixo teor de K₂O (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992).

Pela análise da composição química do mineral albita (NaAlSi₃O₈), pertencente ao grupo dos plagioclásios, observa-se que este não constitui fonte de potássio.

Para Odin e Matter (1981), o termo glauconita é utilizado para uma mica dioctaedral contendo menos que 5% de camadas expansíveis e com fórmula estrutural intermediária entre celadonita e ilita, sendo tal porcentagem de camadas expansíveis reduzidas com o aumento no conteúdo de potássio. Esse mineral é, geralmente, encontrado na forma arredondada (ou na forma de pellets) e ocorre, comumente, em sedimentos marinhos (também há relatos de ocorrência em ambientes aluviais e lacustres), podendo sua formação ser autigênica ou alogênica e ser encontrada em rochas sedimentares formadas desde o período pré-cambriano (540 MA) até os dias atuais (MCRAE, 1972).

A rocha zinwaldita é composta, pela interpretação do difratograma (Figura 6B), dos minerais biotita, apatita e zinwaldita. A composição química do mineral zinwaldita [K₂(Fe⁺²₂,Li₂Al₂)(Si₆Al₂O₂₀)(F,OH)₄] é de 10,78 % K₂O, 3,42 % Li₂O, 23,33 % Al₂O₃, 16,44 % FeO, 41,24 % SiO₂, 1,03 % H₂O e sua semelhança com a biotita (estrutura trioctaedral) (MACHADO et al., 2013) poderia sugerir uma fonte potencial de potássio ao sistema solo-planta. No entanto, para a melhor caracterização dos materiais, sugere-se, junto ao difratograma de raios X, o estudo da análise química das rochas.

3.3 Análise química

Os resultados da análise química e a reserva potencial mineral de nutrientes para as rochas estudadas encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Considerando a série de estabilidade de minerais de Goldich, na qual o quartzo é considerado o mineral mais resistente ao intemperismo, pode-se relacionar o conteúdo de sílica das rochas com sua perda ao fogo e também com o comportamento destas frente ao intemperismo. Com isso, quanto mais fresca a rocha (menor teor de sílica), menor o valor de perda ao fogo e menor resistência ao intemperismo, sendo que rochas com maiores teores de sílica podem ser consideradas mais estáveis em relação ao intemperismo. O processo de perda ao fogo também se caracteriza pela perda de materiais orgânicos e das hidroxilas que constituem os minerais. No presente trabalho, uma proposição da sequência de facilidade ao intemperismo baseada nos valores de perda ao fogo pode ser sugerida, em ordem decrescente, como zinwaldita > anfibolito > sienito nefelínico > glauconita > micaxisto.

Os teores de CaO e MgO do mineral actinolita, da ordem de 8,66% e 7,07%, respectivamente, para a rocha anfibolito, são inferiores aos citados por Anthony et al. (2012), que são de 12,08%, para o CaO e de 16,21%, para o MgO. Mesmo com os valores de óxidos reduzidos, quando se analisa a reserva potencial de nutrientes, dentre as rochas estudadas, o anfibolito destaca-se como segunda melhor fonte de magnésio e a terceira melhor fonte de cálcio.

Tabela 1 Composição química das amostras (% em peso)

Rochas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	P.F. ¹
%												
Anfibolito	51,36	13,77	12,72	7,07	8,66	2,31	0,58	1,07	0,14	0,19	0,041	1,8
Glauconita	51,70	14,48	6,02	3,68	4,83	0,08	9,87	0,70	0,09	0,08	0,014	8,2
Micaxisto	42,57	12,63	5,66	8,07	10,49	0,85	3,47	0,75	0,16	0,09	0,010	14,9
Sienito												
Nefelínico	53,95	20,95	3,59	0,27	1,52	7,10	8,57	0,56	0,06	0,23	0,002	2,7
Zinwaldita	73,82	16,44	1,20	0,44	0,97	3,42	2,53	0,10	0,12	0,14	0,003	0,7

¹ P.F.: perda ao fogo

Tabela 2 Reserva potencial mineral de nutrientes apresentados pelas rochas em estudo

Rochas	Mg (g)	Ca (g)	K (g)	P(g)
	g/kg			
Anfibolito	42,6	61,9	4,8	0,6
Glauconita	22,2	34,5	81,9	0,4
Micaxisto	48,7	74,9	28,8	0,7
Sienito Nefelínico	1,6	10,9	71,1	0,3
Zinwaldita	2,7	6,9	21,0	0,5

O sienito nefelínico apresenta teores consideráveis de óxido de sódio (7,10% de Na₂O), devido à presença do mineral analcita, uma zeólita com teores médios de Na₂O de 12% (ANTHONY et al., 2012).

Em se tratando da reserva potencial mineral de nutrientes, a rocha destaca-se como fonte de potássio (71,1 g kg⁻¹). No entanto, deve-se considerar que esse valor foi determinado a partir dos valores dos teores totais de óxidos obtidos das rochas que foram submetidas a processos químicos (digestão ácida) para a sua quantificação. Com isso, a quantidade apresentada de cada elemento pode não corresponder à quantidade prontamente disponível ao sistema solo-planta, visto que cada elemento compõe diferentes estruturas nos minerais e estes apresentam diferentes reações frente ao intemperismo.

Os minerais calcita (CaCO₃), clorita (Mg,Al,Fe)₁₂(Si,Al)₈O₂₀(OH)₁₆ e muscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH,F)₂), que compõem a rocha micaxisto, podem ser responsáveis pelas reservas potenciais dos nutrientes cálcio (74,9 g kg⁻¹), magnésio (48,7 g kg⁻¹) e potássio (28,8 g kg⁻¹) (Tabela 2), respectivamente. O caráter dioctaedral da mica muscovita confere a maior ligação do íon potássio à estrutura do mineral (CURI; KAMPF; MARQUES, 2005), o que significa que este nutriente não se encontra prontamente disponível.

O mineral glauconita presente na composição da rocha glauconita é formado sob condições de diagênese marinha em águas rasas sob condições de redução, sendo, geralmente, a biotita detrítica o mineral que origina a sua formação (ANTHONY et al., 2012). A estrutura trioctaedral da mica biotita e a relativa suscetibilidade ao intemperismo (CURI; KAMPF; MARQUES, 2005), bem como os teores de K_2O , da ordem de 10% (MACHADO et al., 2013), contribuem para os elevados teores de K_2O apresentados pela amostra (9,87%) (Tabela1) e para a maior reserva potencial mineral de potássio ($81,9 \text{ g kg}^{-1}$).

A análise química da rocha zinwaldita (Tabela 1) revela o elevado teor de sílica (73,82%) e, apesar da presença dos minerais biotita, a própria mica zinwaldita, que apresenta propriedades semelhantes à da biotita, e a apatita, consideradas fontes potenciais de potássio e fósforo, respectivamente. A alta estabilidade da rocha frente ao intemperismo, de acordo com a série de estabilidade de minerais de Goldich, pode ser limitante ao seu uso na forma “in natura”, sendo sugerido o emprego de tratamentos térmicos ou químicos para sua solubilização.

3.4 Potencial agronômico das rochas

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados, respectivamente, os resultados das análises das rochas como fertilizantes e corretivos. Em relação aos valores de K_2O apresentados, deve ser enfatizado que a metodologia utilizada de extração com água visa quantificar apenas o K prontamente disponível na solução e que, de acordo com os aspectos mineralógicos das rochas já discutidos em tópicos anteriores, grande parte do potássio encontra-se retida nas estruturas dos minerais, não estando prontamente disponível para as plantas.

A instrução normativa nº 5, de 23 de fevereiro de 2007 (MAPA), estabelece, para fertilizantes minerais mistos, teores mínimos de NPK de 21%

(em peso) e de 18% para as demais combinações (NP, NK, PK). Para as rochas em estudo, considerando como único critério de classificação as especificações e as garantias mínimas do índice NPK, os diminutos teores encontrados para N total, P_2O_5 e K_2O inviabilizam seu enquadramento na categoria de fertilizantes minerais (BRASIL, 2007).

Tabela 3 Análise das rochas como fertilizantes

Rocha	N total	P_2O_5	P_2O_5 total	P_2O_5 H ₂ O	K_2O
		CNA+H ₂ O			
%					
Anfibolito	0,20	6,64	4,74	5,05	0,00
Glauconita	0,23	6,23	4,62	5,33	0,90
Micaxisto	0,11	0,66	0,42	0,26	0,00
Sienito nefelínico	0,00	1,92	0,05	1,06	0,00
Zinwaldita	0,08	6,53	3,41	5,84	0,00

Tabela 4 Análise das rochas como corretivos

Rocha	CaO	MgO	CaO+MgO	PN	Ca	Mg
Anfibolito	0,64	0,92	1,56	0,69	0,46	0,55
Glauconita	3,89	1,14	5,03	7,92	2,78	0,68
Micaxisto	9,04	4,02	13,06	24,78	6,46	2,41
Sienito nefelínico	0,99	0,05	1,49	5,75	0,71	0,03
Zinwaldita	0,28	0,10	0,38	0,01	0,20	0,06
MAPA	-	-	38,00	67,00	-	-

O poder de neutralização (PN) indica a capacidade potencial ou teórica do corretivo em neutralizar a acidez dos solos, sendo o carbonato de cálcio (CaCO_3) o neutralizante utilizado como referência (100%). O PN é expresso em porcentagem equivalente de CaCO_3 . Para o calcário, o PN é utilizado junto à reatividade (percentual de reação do corretivo no período de três meses, devido à granulometria) para a determinação do poder relativo de neutralização total. Valores de granulometria inferiores a 0,3 mm garantem a taxa de reatividade de 100% (ALCARDE, 2005).

Considerando os valores mínimos de Ca, Mg e PN estabelecidos pela Instrução Normativa do MAPA atualmente vigente, para a categoria “outros corretivos de acidez”, os valores encontrados para as rochas em estudo estão inferiores ao mínimo recomendado para este tipo de insumo (poder de neutralização mínimo: 67%; soma de % CaO e % MgO mínimo de 38%).

Mesmo considerados valores abaixo do mínimo recomendado, a rocha micaxisto apresentou maior poder de neutralização, fato que pode ser justificado pela presença do mineral calcita, um carbonato de cálcio. Vale ressaltar que a instrução normativa para “outros corretivos de acidez” visa estabelecer critérios para corretivos comerciais. Neste contexto, o aprofundamento de pesquisas objetivando a adequação destes parâmetros para condicionadores alternativos do solo pode representar um aspecto positivo.

3.5 Teores de potássio solúvel

Os teores de potássio solúvel variaram significativamente ($p < 0,05$) entre as rochas e em função do método de extração (Tabela 5). Verifica-se que o método que promoveu maior solubilização do potássio contido em todas as rochas foi USEPA 3051, seguido do ácido nítrico, tendo os teores de K

decrescido, conforme a capacidade de extração dos métodos, na seguinte ordem: USEPA 3051 > ácido nítrico > ácido cítrico > água > CNA.

O sienito nefelínico, entre as rochas analisadas, foi o que apresentou a maior solubilidade, considerando-se os diferentes extratores. Por outro lado, os menores teores de potássio solúvel foram observados para a rocha micaxisto. Mesmo com a predominância do mineral calcita na composição da rocha micaxisto e sua elevada solubilidade, este não apresenta potássio em sua fórmula química, o que justifica os reduzidos valores de potássio solúvel apresentados por essa rocha, com o uso dos diferentes extratores.

Tabela 4 Teores de potássio solúvel (% K₂O), em função dos diferentes extratores utilizados

Rocha	Extratores				
	Água	CNA	Ác. cítrico	Ác. nítrico	USEPA 3051
Anfibolito	0,012 cB	0,007 dB	0,033 bB	0,150 bA	0,145 cA
Glauconita	0,029 bD	0,010 cC	0,031 bC	0,140 bB	0,363 bA
Micaxisto	0,007 dC	0,003 eC	0,012 cC	0,092 dB	0,151 cA
Sienito nefelínico	0,200 aC	0,017 aC	0,033 bC	0,722 aA	0,597 aB
Zinwaldita	0,014 cD	0,013 bD	0,046 aC	0,111 cB	0,184 cA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

A comparação dos valores de K solubilizado aos teores totais de K₂O apresentados pelas rochas em estudo (Tabela 1) demonstra que o método USEPA 3051, com maior capacidade de extração, possibilitou a solubilização de 25% do K presente no anfibolito (K-anfibolito), 4,3% do K-micaxisto, 3,7% do K-glauconita e 7,35 do K-zinwaldita. Para a rocha sienito nefelínico, o método

do ácido nítrico a quente promoveu a maior solubilização, correspondendo a 8,4% do K total.

Os extratores água, CNA e ácido cítrico são os comumente recomendados para avaliar a solubilidade de fertilizantes e nutrientes, visto que permitem quantificar o nutriente prontamente disponível para as plantas. Os extratores ácido nítrico 1 mol L⁻¹ e o método USEPA 3051 foram empregados visando obter estimativas do possível efeito residual das rochas em estudo, pois também permitem quantificar, em função do maior poder de extração, o potássio não trocável das amostras, que corresponde àquele retido na estrutura dos minerais (K estrutural), tais como os feldspatos potássicos e as micas, bem como ao K fixado nas entrecamadas de argilominerais expansivos, como a vermiculita e a esmectita (CURI; KAMPF; MARQUES, 2005; ERNANI; ALMEIDA; SANTOS, 2007), os quais apresentam solubilidade mais lenta e estariam disponíveis a médio ou a longo prazo.

Considerando as quantidades solubilizadas pelos extratores, bem como a quantidade de potássio prontamente disponível às plantas ou, mesmo, o efeito residual do nutriente apresentado pelas rochas, uma alternativa a ser sugerida está na validação dos resultados ou sua confirmação agronômica, por meio de estudos comprobatórios em condições controladas e em campo.

4 CONCLUSÕES

As rochas consideradas potenciais fontes de potássio são a glauconita e o sienito nefelínico. A rocha micaxisto pode ser classificada como potencial condicionadora do solo.

Não foi possível classificar as rochas em estudo como corretivos e fertilizantes. No entanto, é importante considerar a necessidade da elaboração de normas e metodologias específicas para materiais que sejam potenciais fontes de nutrientes que apresentem solubilidade mais lenta que os fertilizantes comerciais.

Os extratores que quantificaram maiores teores de potássio solúvel foram, em ordem decrescente, USEPA 3051, ácido nítrico, ácido cítrico, água e CNA.

REFERÊNCIAS

ALCARDE, J. C. **Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas**. São Paulo: ANDA, 2005. 20 p. (Boletim Técnico, 6). Disponível em: <http://www.anda.org.br/multimedia/boletim_06.pdf>. Acesso em: 29 out. 2013.

ANDRADE, P. M. et al. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulínica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 32, p. 361-370, out./dez. 2005.

ANTHONY, J. W. et al. (Ed.). **Handbook of mineralogy**. Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.org/>>. Acesso em: 23 mar. 2012.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS. **Anuário estatístico setor de fertilizantes**. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 23 ago. 2013.

BASSET, W. A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. **Bulletin of the Geological Society of America**, Washington, v. 71, p. 449-456, Apr. 1960.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 5**, de 23 de fevereiro de 2007. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. Brasília, 2007. Disponível em: <<http://www.diariodasleis.com.br/busca/exibmlink.php?numlink=1-77-23-2007-02-23-5>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa Nº 35**, de 4 de julho de 2006. Fica aprovada as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura, na forma do anexo a esta instrução normativa. Brasília, 2006. Disponível em: <[http://www.agrolink.com.br/fertilizantes/arquivos/instrucoes_normativas/in_35_2006\[1\].pdf](http://www.agrolink.com.br/fertilizantes/arquivos/instrucoes_normativas/in_35_2006[1].pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília, 2007. 141 p.

CURI, N.; KAMPF, N.; MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2005. p. 71-86.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock forming minerals**. London: Prentice Hall, 1992. 692 p.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 551-594.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, nov./dez. 2011.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **Selected powder diffraction data for minerals**. Pennsylvania, 1974. 833 p.

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

MACHADO, F. B. et al. **Enciclopédia multimídia de minerais**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>. Acesso em: 5 mar. 2013.

MCRAE, S. G. Glauconite. **Earth-Science Review**, New York, n. 8, p. 397-440, 1972.

NASCIMENTO, M.; LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira**. São Paulo: CETEM, 2004. 59 p. (Série Estudos e Documentos).

ODIN, G. S.; MATTER, A. De glauconiarum origine. **Sedimentology**, Oxford, v. 28, p. 611-641, 1981.

OLIVEIRA, L. A. M. **Potássio**. Brasília: DNPM, 2012. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6388>. Acesso em: 10 mar. 2013.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretações e aplicações**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2011. 192 p.

STRAATEN, P. van. Rochas e minerais como fertilizantes alternativas na agricultura: uma experiência internacional. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHO, Z. C. (Ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 235-264.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.
Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils: EPA SW 846 3051a. Washington, 2007. 30 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2013.

VLACH, S. R. F. **A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercícios**. São Paulo: USP, 2002. 49 p. (Série Didática, 1).

WENK, H. R.; BULAKH, A. **Minerals:** their constitution and origin.
Cambridge: Cambridge University, 2004. 646 p.

CAPÍTULO 3

Fontes alternativas de nutrientes para a cultura do milho

RESUMO

A elevada produção de alimentos para suprir a crescente população mundial ocasiona o elevado consumo de fertilizantes potássicos e a dependência brasileira da importação desses produtos, sugerindo a necessidade do estudo da viabilidade do uso de fontes alternativas de nutrientes. Objetivou-se, com o presente estudo, avaliar o efeito de cinco rochas potássicas (anfíbolito, sienito nefelínico, micaxisto, glauconita e zinwaldita) na cultura do milho. Para isso, foi conduzido um experimento com a utilização de distintos solos: Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ). A determinação da massa seca da parte aérea (MSPA) para dois cultivos, a análise química para a determinação dos teores e acúmulo de nutrientes e o índice de eficiência agrônômica das fontes testadas foram avaliados. No 1º cultivo, para todos os solos em estudo, as rochas potássicas não apresentaram respostas significativas para a produção de matéria seca, em relação aos tratamentos convencionais. Maiores produções de MSPA foram observadas no 2º cultivo e, nesse cultivo, para o LV e LVA, as rochas sienito nefelínico e micaxisto promoveram MSPA das plantas de milho superior aos tratamentos convencionais. O maior tempo de reação da rocha-solo no 2º cultivo sugere o efeito residual desses materiais. O efeito dessas rochas na liberação de nutrientes e a sua validação em outras culturas e em condições de campo permitirão definir seu uso como fontes alternativas potenciais para a agricultura.

Palavras-chave: Rochagem. Rochas potássicas. Matéria seca. Nutrientes.

ABSTRACT

High food production to supply the growing world population leads to the high application of and potash fertilizers and Brazilian dependence on the importation of these products, suggesting the need to study the feasibility of alternative sources of nutrients. The objective of the present study was to evaluate the effect of potassic rocks (amphibolite, nepheline syenite, mica-schist, glauconite and zinnwaldite) on the millet crop. An experiment was conducted with the use of different soils: Red Oxisol, Red Yellow Oxisol and Quartz-Sand Neosol. The aerial part dry mass (APDM) and chemical analysis determination for both cultivations and agronomic efficiency of the tested rocks were evaluated. In the first cultivation, for all soils, the potassic rocks showed no significant responses for dry matter production compared to conventional treatments. Higher APDM was observed on 2nd cultivation, where for Red Oxisol and Red Yellow Oxisol, nepheline syenite and mica-schist rocks promoted APDM of millet plants superior to conventional treatments. The longer time of rock-soil reaction on 2nd cultivation suggests residual effect of these materials. The effect of these rocks in the release of nutrients and their validation in other cultures and under field conditions allow define their use as potential alternative sources for agriculture.

Index terms: Stonemeal. Potassic rocks. Dry mass. Nutrients.

1 INTRODUÇÃO

O cenário atual brasileiro, no que se refere ao consumo de fertilizantes, revela a elevada e crescente dependência do país com relação a esse recurso. Em 2012, esse consumo foi da ordem de 29.537.006 toneladas, representando um aumento de 4,3%, quando comparado ao do ano de 2011 (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS - ANDA, 2012).

Os fertilizantes fosfatados e potássicos, exigidos em grandes quantidades pelas culturas destacam-se como os mais requeridos. A produção brasileira de fertilizantes potássicos, em 2010, foi de 417 mil toneladas, o que representa 1% da produção mundial, estimada em 33 milhões de toneladas. A quantidade importada, no mesmo ano, alcançou 6 milhões de toneladas, sendo 76% maior que o volume de 2009, que foi de 3,4 milhões de toneladas. O Canadá é o líder em produção, com 9,5 milhões de toneladas (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM, 2012). Essa situação sugere a adoção de medidas que minimizem a dependência de insumos do país, gerando, se possível, algum saldo positivo para a balança comercial brasileira.

Em meados da década de 1990, foram reintroduzidos conceitos e estudos de rochas como fontes alternativas de nutrientes. Nesses estudos, fatores como características da rocha (mineralogia, química, solubilidade), fatores do solo (pH, conteúdo de matéria orgânica, presença de microrganismos, umidade) e fatores da cultura (ciclo da planta, exigências nutricionais), dentre outros fatores ambientais e de manejo e suas interações, devem ser considerados influentes na resposta das plantas, principalmente com relação à produtividade. No entanto, a inexistência de recomendações de rochas adequadas, das doses a serem aplicadas, além de fontes solubilizadoras de rochas, granulometria ideal e características mineralógicas das rochas demonstram a escassez de informações

sobre o assunto e ressaltam a importância da continuidade de estudos sobre o tema.

O milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.), uma gramínea forrageira tropical, apresentou rápida expansão, principalmente na região do Cerrado, em virtude da sua fácil instalação e da adaptação às condições desfavoráveis de cultivo, destacando-se tolerância à seca, crescimento rápido e maior capacidade de ciclagem de nutrientes, alta produção de biomassa, boa adaptação a diferentes níveis de fertilidade, sistema radicular profundo e abundante, facilidade de mecanização, resistência a pragas e doenças, facilidade de produção de semente e aproveitamento para pecuária, decorrente da boa qualidade e da elevada produção de forragem (SANTOS; COELHO; RESENDE, 2009).

O presente estudo, conduzido em condições controladas, foi realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização de rochas como fontes potenciais de potássio para a cultura do milheto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização dos experimentos e respectivos tratamentos

Os experimentos foram realizados no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras, MG, situada sob as coordenadas 21°14' S e 45°00' W, à altitude de 918 m, no período de agosto a dezembro de 2011. O clima do município, de acordo com a classificação climática de Koppen, é Cwa, temperado chuvoso, com inverno seco e verão chuvoso.

Foram utilizados três solos com distinta mineralogia e textura, coletados na camada de 0-20 cm, sendo Latossolo Vermelho (LV) (Solo 1), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) (Solo 2) e Neossolo Quartzarênico (RQ) (Solo 3). Após a coleta, as amostras dos solos foram secas à temperatura ambiente e peneirados (peneira de 2 mm), com a retirada de uma subamostra para análise de seus atributos (Tabelas 1 e 2). Na análise química, foram determinados os seguintes atributos, segundo protocolo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997): pH em água, teores de potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al), acidez potencial (H⁺ Al), soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions ou CTC efetiva (t), CTC a pH 7,0 (T), saturação por alumínio (m), saturação por bases (V) e matéria orgânica (MO).

O estudo foi conduzido, sob condições controladas, em casa de vegetação, com a utilização de vasos com capacidade para 3,0 dm³. As rochas utilizadas como fonte de nutriente (potássio) foram homogeneizadas e padronizadas na granulometria < 0,3 mm.

Os tratamentos consistiram de tratamento completo (T1) e completo sem calagem (T2); tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfíbolito com calagem (T5) e anfíbolito sem calagem (T6);

sienito nefelínico com calagem (T7) e sienito nefelínico sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e micaxisto sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e glauconita sem calagem (T12); zinwaldita com calagem (T13) e zinwaldita sem calagem (14).

Os tratamentos “com calagem” foram submetidos à correção da acidez do solo, com o uso de calcário dolomítico, visando elevar a saturação por bases (V%) para 55%. Nos tratamentos completos com e sem calagem (T1 e T2), a adubação foi realizada de acordo com as recomendações de Malavolta (1980) modificado, com o suprimento de N, P, K, Ca, S, Mg, B, Cu, Fe, Mo, Zn e Mn, nas doses de 300; 200; 150; 75; 50; 15; 0,5; 1,5; 5,0; 0,1; 5,0 e 3,6 mg dm⁻³, respectivamente. O tratamento completo sem Ca e Mg (T3) também seguiu as recomendações daquele autor, com a omissão de Ca e Mg.

As doses das rochas foram definidas em função de estudos preliminares de campo e da disponibilidade dos materiais, com a utilização de 10 t/ha⁻¹ das rochas, equivalentes a 10 g/vaso.

Vasos com 2 dm³ de solo foram submetidos, inicialmente, a um período de incubação (20 dias) contendo a mistura do calcário + rochas ou somente rochas. Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições.

Tabela 1 Atributos dos solos em estudo, antes da instalação do experimento.

Solo	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	(t)	(T)	V	m	MO
		mg dm ⁻³cmolc dm ⁻³				%		%	dag kg ⁻¹		
LV	5,8	0,7	0,1	0,8	0,3	0,2	3,6	1,4	4,9	25,5	13,9	2,5
LVA	5,6	1,0	0,18	0,5	0,3	0,2	2,3	1,2	3,3	29,7	16,9	1,2
RQ	5,8	4,3	0,1	0,1	0,1	0,5	2,9	0,8	3,2	8,9	63,8	1,1

Tabela 2 Classes texturais dos solos utilizados no experimento

Solo	Areia	Silte	Argila	Textura
	dag kg ⁻¹			
LV	13,0	28,0	59,0	Argilosa
LVA	67,0	9,0	24,0	Média
RQ	92,0	1,0	7,0	Arenosa

2.2 Planta teste, cultivo e avaliações

O milho (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) foi utilizado como planta teste. Após o período de incubação, foi efetuada a sua semeadura, mantendo-se, após o desbaste, 15 plantas por vaso. Irrigações diárias visaram manter a umidade do solo em 60% do volume total de poros (VTP), com água deionizada.

Após a semeadura, parte do nitrogênio foi fornecida em adubação de cobertura, na forma de nitrato de amônio, para todos os tratamentos (exceto o tratamento testemunha absoluta – T4), em doses correspondentes a 100 mg dm⁻³, aos 15 dias após a semeadura. Aos 30 dias após a semeadura, uma segunda adubação nitrogenada foi feita, seguindo a mesma fonte e dose aplicadas na primeira adubação de cobertura.

Visando avaliar o efeito residual das rochas em estudo, foi conduzido um segundo cultivo para o milho. Aos 68 dias após a semeadura, período correspondente ao início do florescimento da cultura, foi realizado o corte da parte aérea do 1º cultivo. Nova semeadura foi realizada, sem a correção e a adubação do solo, com a manutenção da mesma densidade de plantas por vaso (15 plantas). Com o florescimento do milho do 2º cultivo, foi novamente realizado o corte da parte aérea. O material colhido foi colocado em estufa de circulação forçada de ar, a 60 °C, até atingir peso constante, para posterior determinação da produção de matéria seca. Amostras foram moídas em moinho tipo Willey e encaminhadas para análise química de tecidos, de acordo com

metodologias descritas por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997), visando quantificar os teores e o acúmulo de nutrientes nas plantas de milho em resposta aos tratamentos.

O índice de eficiência agrônômica (IEA) foi calculado para os tratamentos com rochas, com os dados de produção de matéria seca cumulativos (soma dos dois cultivos) por meio da fórmula

$$\text{IEA} \quad (\%) = \left(\frac{\text{Produção Tratamento Rocha} - \text{Produção Tratamento Testemunha}}{\text{Produção Tratamento Completo} - \text{Produção Testemunha}} \right) * 100$$

conforme Novais e Smyth (1999).

Nos cálculos do IEA para os tratamentos de rochas sem calagem, foi utilizado o tratamento completo sem calagem como referência.

Os dados foram submetidos à análise de variância por meio do programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2011). As médias dos tratamentos foram comparadas utilizando-se o teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Primeiro cultivo

A análise de variância para a produção de matéria seca da parte aérea do milho foi significativa ($p < 0,01$) para as fontes de K aplicadas (fonte convencional e rochas) nos três solos em estudo.

As médias de produção de matéria seca da parte aérea (g. planta⁻¹) do 1º cultivo para o Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Amarelo (LA) e Neossolo Quartzarênico (RQ) encontram-se na Tabela 3. Para todos os solos, os tratamentos T1, T2 e T3 diferiram estatisticamente dos demais tratamentos. Os maiores valores de produção de matéria seca dos tratamentos completo com calagem, completo sem calagem (T1 e T2) e completo sem Ca e Mg (T3) justificam-se pelas fontes solúveis aplicadas e, conseqüentemente, maior absorção e crescimento das plantas de milho.

Tabela 3 Produção de matéria seca da parte aérea do milho (primeiro e segundo cultivo) nos tratamentos com os diferentes solos em estudo

TRATAMENTOS	MSPA (g.vaso ⁻¹)					
	LV		LVA		RQ	
	1º cult.	2º cult.	1º cult.	2º cult.	1º cult.	2º cult.
T1	16,84a	35,87 b	21,70 a	25,18 c	29,63 a	27,41 a
T2	15,81a	38,97 a	19,26 b	26,07 c	14,57 c	24,52 b
T3	15,48a	34,07 b	19,48 b	26,30 c	27,69 b	21,13 c
T4	0,29c	0,72 g	0,32 e	0,83 e	0,91 d	1,10 h
T5	0,49 c	29,76 c	0,39 e	27,38 c	1,82 d	7,56 f
T6	0,34 c	25,23 d	0,57 e	26,34 c	0,76 d	6,50 g
T7	0,51 c	34,96 b	0,54 e	43,24 a	2,63 d	14,38 d
T8	0,36 c	30,49 c	0,48 e	32,01 b	1,11 d	15,29 d
T9	0,39 c	34,04 b	0,49 e	30,33 b	2,40 d	9,13 e
T10	0,41 c	29,62 c	0,49 e	28,74 b	2,01 d	9,04 e
T11	0,48 c	31,35 c	0,53 e	26,04 c	2,66 d	9,42 e
T12	0,39 c	29,78 c	0,47 e	24,32 c	1,68 d	9,45 e
T13	0,37 c	26,96 d	0,55 e	25,17 c	1,95 d	8,22 e
T14	0,36 c	23,01 e	0,49 e	24,99 c	1,00 d	8,96 e

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Scott Knott. (T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfibolito com calagem (T5) e anfibolito sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sienito nefelínico sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e micaxisto sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e glauconita sem calagem (T12); zinwaldita com calagem (T13) e zinwaldita sem calagem (T14)

Resultados de literatura mostram que a produção de massa seca, quando o milho é cultivado na primavera ou no verão, em condições de campo, varia de 6 a 20 t.ha⁻¹, enquanto, na safrinha, varia de 3 a 10 t.ha⁻¹ com cultivares melhoradas (SANTOS; COELHO; RESENDE, 2009). No presente estudo, desenvolvido em condições de casa de vegetação, considerando o volume de solo por vaso (2 dm³) e o período de cultivo do milho (primavera/verão), a produção equivalente de massa seca corresponderia a valores de 6 a 20 g. No 1º cultivo, os tratamentos T1, T2 e T3, para todos os solos estudados, apresentaram valores de produção de massa seca dentro da faixa considerada.

Com relação ao grupo de rochas potássicas, não houve diferença significativa na produção de matéria seca para o milho, nos solos estudados. Aspectos relacionados às rochas, como a mineralogia e a solubilidade desses minerais, aliados ao tempo de reação da rocha no solo no 1º cultivo (68 dias), podem ter influenciado o processo de solubilização desses materiais.

Para Resende et al. (2006b), a limitada solubilidade de materiais fontes de K, desde que não venha a comprometer o desenvolvimento das culturas, promove a disponibilização mais lenta e gradual de nutrientes, e pode contribuir para a otimização do aproveitamento do nutriente pelas plantas e reduzir eventuais perdas por lixiviação. Dentre as alternativas para a solubilização do pó de rocha estão o uso de microrganismos biossolubilizadores (CABRAL et al., 2007; DACIN, 2008; SCHNEIDER et al., 2010), responsáveis pela acidificação do meio e, mesmo, a utilização de processos físicos e químicos que alterem a solubilidade dos minerais constituintes das rochas.

Os baixos resultados de solubilidade apresentados por essas rochas (capítulo 1 – Tabela 4) com o uso de extratores que simulam a quantidade de nutrientes prontamente disponíveis para as plantas (água, CNA e ácido cítrico) também confirmam a reduzida disponibilidade imediata de K.

O fator planta também deve ser considerado na resposta da produção de matéria seca no 1º cultivo, pois o milho é considerado uma espécie vegetal com grande capacidade de absorção e ciclagem de nutrientes, e o consumo de luxo é um comportamento típico desta espécie (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997), o que significa que, mesmo com variações nos teores foliares do nutriente, não há resposta em crescimento da planta.

Em termos absolutos, no 1º cultivo, o RQ apresentou, para grande parte dos tratamentos (exceto os tratamentos convencionais T1, T2 e T3), os maiores valores de produção de matéria seca, quando comparados aos outros dois solos (Tabela 3). Este fato pode ser atribuído às características texturais do RQ, com maior quantidade de macroporos e fluxo de água e ar mais intensos, o que permite o melhor aprofundamento do sistema radicular e maior desenvolvimento da parte aérea. A composição do RQ com o predomínio de areias constituídas de quartzo apresentam limitações pela baixa capacidade de armazenar água e nutrientes para as plantas (LEPSCH, 2011).

Duarte et al. (2012), trabalhando com doses crescentes da rocha biotita e de cloreto de potássio (KCl) em Neossolo Quartzarênico Órtico para a cultura do milho, observaram valores de produção de matéria seca para os tratamentos com a rocha de 8 a 12 g.vaso⁻¹. A adubação de acordo com as exigências nutricionais da cultura, com exceção do potássio, foi realizada para todos os tratamentos.

No trabalho de Sobral et al. (2006), com o uso de diferentes doses das rochas fontes de K flogopitito, brecha e ultramáfica em tratamentos com e sem calagem, para a cultura da soja seguida pela cultura do milho, foi observado efeito das rochas no desenvolvimento da parte aérea do milho. Nesse estudo a aplicação das rochas foi simultânea à de soluções nutritivas nos vasos.

No presente trabalho, exceto para os tratamentos completo, completo sem calagem e completo sem Ca e Mg, não foi realizada adubação nos

tratamentos com as rochas, fato que, somado ao reduzido tempo de reação rocha-solo, pode ter influenciado as baixas produções de matéria seca para o 1º cultivo. Além deste aspecto, a pequena dose das rochas utilizadas (10 g por vaso), em função de resultados preliminares de campo (PÁDUA, 2012), também pode ter influenciado os resultados obtidos.

3.2 Segundo cultivo

A análise de variância para a produção de matéria seca no segundo cultivo do milheto, em cada solo estudado, foi significativa ($p \leq 0,05$) para as fontes de potássio aplicadas (fonte convencional e rochas) (Tabela 3).

Os tratamentos T1, T2 e T3 para o LV e RQ apresentaram as maiores produções de matéria seca, quando comparados aos outros tratamentos. De forma geral, considerando-se todos os solos, verifica-se que, assim como observado para o 1º cultivo, os tratamentos com calagem apresentaram maiores valores (absolutos) na produção de matéria seca. Os reflexos na produtividade com a prática da calagem podem ser justificados pelos benefícios proporcionados por esta, como, por exemplo, a diminuição da toxidez de H^+ , Al^{3+} e Mn^{2+} ; aumento da mineralização da matéria orgânica com o aumento da disponibilidade de N, S, P e B; aumento dos teores de Ca e Mg (adição direta ao solo) e P e Mo (presentes em formas fixadas e menos disponíveis em solos ácidos) e aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo reduzindo problemas de lixiviação de cátions, dentre outros benefícios (FURTINI NETO et al., 2001).

No LVA, os tratamentos com a rocha sienito nefelínico (T7 e T8) e a rocha micaxisto (T9 e T10) obtiveram produção superior à dos tratamentos convencionais (T1, T2 e T3). Os tratamentos correspondentes à aplicação destas rochas também apresentaram produções significativas de MSPA para o LV e a

rocha sienito nefelínico para o RQ. Considerando que, nos tratamentos T4 a T14, não foram aplicados nutrientes solúveis, a maior produção de matéria seca do milho no 2º cultivo pode ser justificada pelo maior tempo de reação das rochas no solo, fato que pode ter favorecido a solubilização dos minerais componentes dessas rochas, com a disponibilização de nutrientes para a pronta absorção pelas plantas, demonstrando, com isso, o seu efeito residual.

Comparando-se as médias de produção de matéria seca nos tratamentos entre os cultivos para os diferentes solos, observam-se valores superiores de produção para o 2º cultivo, exceto para o tratamento testemunha, cuja produção não foi diferenciada estatisticamente entre os cultivos.

Oliveira et al. (2006), avaliando o efeito residual da adubação potássica com o uso das rochas arenito vulcânico, brecha alcalina, carbonatito, biotita xisto, ultramáfica alcalina e a fonte convencional (KCl) em doses crescentes (0, 150 e 300 mg kg⁻¹ de K₂O), na cultura da soja em sucessão ao girassol, em Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) e Neossolo Quartzarênico (RQ), verificaram as maiores produções de matéria seca para adubação residual com as rochas ultramáfica alcalina e biotita xisto, seguidas da brecha alcalina e KCl no LVdf e as rochas ultramáfica alcalina e carbonatito, seguidas da biotita xisto e KCl no RQ.

As análises de variância para a produção de matéria seca da raiz (MSR) do 2º cultivo e matéria seca total (MST) dos tratamentos, para os três solos estudados, foram significativas ($p \leq 0,05$) e são apresentadas na Tabela 4. Para todos os solos, os tratamentos T1, T2 e T3 proporcionaram maiores produções de MSR, em função das fontes de nutrientes prontamente disponíveis presentes nestes tratamentos. Para LV e LVA, verificaram-se valores estatisticamente iguais aos tratamentos T1, T2 e T3 de alguns tratamentos de rochas com calagem, como, por exemplo, nos tratamentos T5 (anfíbolito), T7 (sienito nefelínico) e T11 (glauconita), para o LV e T9 (micaxisto) e T11 (glauconita),

para o LVA. Além dos benefícios da calagem, como o desenvolvimento de sistemas radiculares mais extensos e melhor aproveitamento de água e nutrientes (RAIJ, 2011), as características do milheto com o sistema radicular profundo e abundante (atingindo, em alguns casos, mais de 2 m de profundidade), como forma de adaptabilidade a solos ácidos e de baixa fertilidade (SANTOS; COELHO; RESENDE, 2009), somados à solubilização de minerais componentes das rochas anfíbrito e micaxisto, que podem atuar como fonte de nutrientes (principalmente Ca e Mg), podem justificar as produções de MSR nos tratamentos com as rochas.

Os latossolos caracterizam-se por caráter ácido, baixa saturação por bases, distróficos ou alumínicos, com baixa capacidade de troca de cátions da fração argila ($<17 \text{ cmolc kg}^{-1}$ de argila), e são solos muito evoluídos e profundos (EMBRAPA, 2006), sendo a mineralogia da fração areia composta por quartzo, pouco ou nenhum silte e, na fração argila, o predomínio de caulinita, gibbsita, goethita e hematita, em proporções variáveis (KER, 2013; LEPSCH, 2011). As diferenças texturais entre o Latossolo Vermelho Amarelo, textura média, com maior teor de areia (Tabela 2) e o Latossolo Vermelho, de textura argilosa, podem favorecer a maior retenção de nutrientes por esse último, devido ao seu maior teor de argila (590 g kg^{-1}).

Tabela 4 Produção de matéria seca da raiz e matéria seca total do milho, em função dos tratamentos nos solos em estudo

Tratamentos	LV		LVA		NQ	
	MSR	MST*	MSR	MST*	MSR	MST*
T1	4,09 b	8,46 b	5,44 a	8,56 a	6,80 a	10,60 a
T2	6,94 a	10,51 a	3,09 b	6,12 b	2,80 b	5,41 b
T3	7,20 a	11,32 a	4,16 a	7,22 b	2,50 b	5,76 b
T4	0,26 c	0,37 e	0,32 c	0,40 d	0,29 d	0,42 e
T5	5,91 a	8,01 b	2,61 b	4,47 c	0,60 d	1,22 d
T6	2,99 b	4,72 d	2,86 b	4,65 c	1,76 c	2,24 c
T7	6,31 a	8,81 b	2,47 b	5,39 c	1,47 c	2,61 c
T8	2,70 b	4,81 d	2,51 b	4,68 c	2,10 c	3,19 c
T9	4,17 b	6,60 c	4,93 a	6,99 b	0,81 d	1,59 d
T10	2,81 b	4,91 d	2,49 b	4,44 c	1,55 c	2,29 c
T11	5,47 a	7,74 b	4,17 a	5,94 c	1,63 c	2,44 c
T12	3,54 b	5,64 c	2,63 b	4,28 c	0,97 d	1,71 d
T13	3,52 b	5,45 c	2,31 b	4,03 c	0,98 d	1,66 d
T14	2,33 b	3,93 d	3,50 b	5,20 c	0,87 d	1,53 d

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Scott Knott. *MST: soma da matéria seca da parte aérea do 1º e 2º cultivo e matéria seca da raiz (2º cultivo). (T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfibolito com (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com (T9) e sem calagem (T10); glauconita com (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com (T13) e sem calagem (T14)

3.3 Absorção de potássio e outros nutrientes pelo milho

Os teores e o acúmulo de nutrientes na matéria seca do milho, referentes ao 1º e ao 2º cultivo para os diferentes solos em estudo, encontram-se nas Tabelas 5, 6 e 7. O milho caracteriza-se pela adaptabilidade a solos ácidos e de baixa fertilidade, e as exigências nutricionais variam com a idade da planta,

intensificando-se no início da fase reprodutiva. Na fase de enchimento de grãos, que corresponde ao período de 42 a 77 dias após emergência (MAGALHÃES; DURÃES, 2009), há elevada taxa de acúmulo de massa seca, que deve ser acompanhada pelo acúmulo de nutrientes (SANTOS; COELHO; RESENDE, 2009).

Com relação à demanda nutricional do milheto, a extração dos macro e micronutrientes aumenta com o incremento na produtividade de massa seca e a maior exigência da cultura segue a seguinte ordem: potássio>nitrogênio>cálcio>magnésio>fósforo>enxofre (SANTOS; COELHO; RESENDE, 2009).

Os teores de macronutrientes encontrados no milheto para o LV, no 1º e no 2º cultivo (Tabelas 5 e 6), mostraram-se variáveis com os tratamentos, no entanto, apresentam-se dentro da faixa de valores encontrados por outros trabalhos para essa cultura. Teixeira et al. (2005) encontraram, para o milheto (cultivo solteiro) em Latossolo Vermelho Distroférrico Típico (LVdf), teores de N:16,7; P:2,3; K:17,5; Ca:3,8; Mg:1,6; S:1,5 g kg⁻¹, e Cazzeta, Fornaseri Filho e Giroto (2005) encontraram teores de N: 26,5; P: 3,0; K: 14,2; Ca 5,9; Mg: 3,5; S: 1,6 g kg⁻¹ e 31,4 mg kg⁻¹ de Zn em LVdf.

Verifica-se que os teores de macronutrientes foram maiores no 1º cultivo, o que pode ser justificado pelo efeito de concentração devido à baixa produção de matéria seca do milheto nesse cultivo. Os teores iniciais disponíveis de K nos solos em estudo são classificados em médio, alto e adequado, para os solos LV, LVA e NQ (Tabela 1), respectivamente, o que justifica os maiores teores de K apresentados no 1º cultivo.

Para todos os solos estudados, foram verificados maiores teores de fósforo (P) no 2º cultivo, com teores reduzidos para a maioria dos tratamentos no 1º cultivo (inclusive os tratamentos completo, completo sem calagem e

completo sem Ca e Mg). Em todos os solos estudados, os teores iniciais de P foram classificados como muito baixos (Tabela 1), o que pode justificar os baixos valores encontrados para os tratamentos com as rochas e testemunha, nos quais não foi aplicada nenhuma fonte solúvel de nutrientes.

Nos tratamentos T1, T2 e T3, em que foi aplicada fonte solúvel de P, as baixas solubilidade e mobilidade dos compostos de fósforo existentes no solo e a alta capacidade de adsorção desse elemento nos latossolos (LV e LVA) são fatores que podem justificar os reduzidos teores encontrados na solução do solo (RAIJ, 2011). Sintomas de deficiência de fósforo foram observados ao final do 1º cultivo, procedendo-se à aplicação de monoamônio fosfato (MAP), antes da semeadura do 2º cultivo, o que pode justificar o aumento do P neste cultivo.

Com relação ao K, no RQ, os tratamentos correspondentes às rochas glauconita sem calagem (T12) e zinwaldita (T13 e T14) apresentaram altos teores desse nutriente com valores, respectivamente, de 16,3; 15,2 e 20,8 g kg⁻¹ (Tabela 10). Os minerais fontes de potássio identificados pela difratometria de raios X (DrX) (capítulo 2), para a rocha glauconita, foram as micas sericita e glauconita e, na rocha zinwaldita, as micas biotita e zinwaldita. As condições ácidas do solo nos tratamentos sem calagem (T12 e T14), o tempo de reação rocha/solo e, mesmo, a estrutura dioctaedral apresentada pela biotita (mais facilmente alterável) podem ter favorecido a solubilização desse nutriente.

No 2º cultivo do milho para o LV e LVA (Tabelas 5 e 6), os teores de cálcio (Ca) apresentaram-se maiores nos tratamentos com a rocha anfíbolito (T5 e T6) e, no RQ (Tabela 7), os tratamentos com as rochas glauconita (T11 e T12) e zinwaldita (T13 e T14) apresentaram o mesmo comportamento. Nos tratamentos (T5), para LV e LVA e T11 e T13 para o RQ, a calagem pode ter contribuído para os teores de cálcio encontrados. A presença dos anfíbólios actinolita $[(Ca,Na)_2(Mg,Fe)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2]$ e tremolita $[(Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2)]$ na rocha anfíbolito, sua posição na série de estabilidade

de minerais de Bowen e o tempo de reação rocha/solo podem favorecer a solubilização desses minerais com a liberação de Ca. O mineral apatita $[(Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl))]$, observado na DRX da rocha zinwaldita, apresenta variações na solubilidade de acordo com a sua origem (apatitas de origem ígnea mais cristalinas são menos solúveis que as de origem sedimentar). Esse mineral pode ser o responsável pelos teores de Ca apresentados nas plantas dos tratamentos T13 e T14.

Teores consideráveis de magnésio Mg foram observados nas plantas dos tratamentos com a rocha sienito nefelínico (T7 e T8) para todos os solos, também no 2º cultivo. A presença do piroxênio augita $[(Ca,Mg,Al)_2(Si,Al)_2O_6]$ na análise petrográfica da rocha sienito nefelínico, a proporção de 15% de MgO na composição do mineral (MACHADO et al., 2013) e a posição dos piroxênios na série de estabilidade de minerais de Bowen, sendo um dos primeiros minerais a cristalizar (menor resistência ao intemperismo), podem ocasionar umaumento na solubilidade do mineral, com conseqüente aumento na disponibilidade de Mg.

O comportamento das rochas nos diferentes solos e tratamentos e os aspectos relativos à liberação dos nutrientes por esses materiais demonstram o efeito residual apresentado pelas rochas em estudo. No caso do K, nutriente alvo do presente trabalho, o fator tempo e a composição mineralógica, somados à estabilidade dos minerais frente ao intemperismo, podem justificar os baixos teores encontrados nos tratamentos com as rochas consideradas fontes potenciais deste elemento. O aumento nos teores de Ca e MG, verificados para algumas rochas, como anfíbolito, sienito nefelínico e micaxisto, sugere o efeito corretivo desses materiais. No entanto, para que sejam consideradas e comercializadas como corretivos da acidez, elas devem ser submetidas a outros estudos e a normas específicas estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Tabela 5 Teor (T em g.kg⁻¹) e acúmulo (Ac em g.planta⁻¹) de macronutrientes para o Latossolo Vermelho, na parte aérea do milho, em resposta aos tratamentos. Primeiro (1°) e segundo (2°) cultivo

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
N-1°	T	22,0	23,0	20,0	34,0	49,0	52,0	50,0	53,0	46,0	50,0	53,0	55,0	53,0	53,0
	Ac	370,6	363,6	309,6	9,9	24,3	17,6	25,6	19,3	18,1	20,8	25,4	21,6	19,9	19,3
N-2°	T	16,0	15,0	16,0	52,0	21,0	23,0	22,0	21,0	23,0	21,0	21,0	20,0	20,0	26,0
	Ac	574,0	584,6	545,1	37,7	625,0	580,3	769,1	640,4	783,0	622,1	658,4	595,6	539,3	598,4
P-1°	T	1,1	1,1	1,3	0,7	0,9	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
	Ac	19	17,9	19,5	0,2	0,5	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3
P-2°	T	3,8	2,7	3,3	2,3	6,0	6,2	3,3	3,8	2,7	3,1	5,9	5,1	6,4	0,9
	Ac	136,0	104,1	112,1	1,6	179,8	156,7	115,0	115,6	90,9	91,8	184,0	152,5	172,3	20,3
K-1°	T	14,2	17,2	19,0	17,2	20,2	14,2	19,6	17,8	15,4	16,6	19,0	17,8	17,8	14,8
	Ac	239,9	272	294	5,0	10,0	4,8	10,0	6,5	6,1	6,9	9,1	7,0	6,7	5,4
K-2°	T	4,4	4,4	4,7	4,9	5,2	5,4	4,0	4,4	3,0	3,9	4,7	4,2	3,9	16,8
	Ac	157,1	170,7	160,8	3,5	155,3	137,3	141,2	133,6	101,4	114,6	148,0	125,4	106,0	387,6
Ca-1°	T	7,6	9,1	9,5	17,5	29,5	23,3	22,7	19,3	34,4	33,2	26,3	29,9	25,2	20,8
	Ac	128,7	143,2	147,2	5,1	14,6	7,8	11,6	7,0	13,5	13,8	12,6	11,7	9,5	7,6
Ca-2°	T	9,6	7,1	8,4	6,1	14,9	14,8	9,7	9,2	8,6	7,9	8,0	7,0	6,5	14,6
	Ac	345,1	277,1	285,5	4,4	442,8	373,7	338,1	281,8	293,1	233,7	250,8	207,5	176,3	336,0
Mg-1°	T	7,8	5,8	5,5	8,4	12,6	9,5	11,0	8,0	13,5	12,1	14,4	10,8	11,9	8,6
	Ac	131,9	92,0	85,1	2,5	6,2	3,2	5,6	2,9	5,3	5,0	6,9	4,2	4,5	3,1

Tabela 5, continuação

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
Mg - 2°	T	9,4	5,8	8,2	4,6	10,3	8,2	12,1	10,0	9,0	5,2	4,7	4,0	3,6	8,4
	Ac	336,5	227,2	280,1	3,3	305,9	207,2	421,3	304,0	307,7	154,6	147,0	120,0	97,6	192,2
S - 1°	T	2,7	2,9	3,3	3,7	2,8	2,7	3,0	2,7	3,6	3,3	3,5	3,1	2,9	2,5
	Ac	44,6	45,8	50,6	1,1	1,4	0,9	1,5	1,0	1,4	1,4	1,7	1,2	1,1	0,9
S - 2°	T	6,1	4,9	6,2	3,8	7,0	7,6	7,6	7,8	5,9	4,7	5,3	5,0	4,4	8,0
	Ac	217,0	189,4	211,9	2,7	206,8	191,0	264,6	237,9	200,2	140,1	165,5	148,9	117,6	185,0

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfíbolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com calagem (T13) e sem calagem (T14)

Tabela 6 Teor (T em g.kg⁻¹) e acúmulo (Ac em g.planta⁻¹) de macronutrientes para o Latossolo Vermelho Amarelo, na parte aérea do milho, em resposta aos tratamentos. Primeiro (1º) e segundo (2º) cultivo

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
N – 1º	T	13,0	14,0	15,0	35,0	56,0	60,0	51,0	50,0	48,0	50,0	49,0	50,0	40,0	69,0
	Ac	282,0	269,6	292,3	11,4	21,8	34,1	27,4	23,9	23,8	24,8	26,1	23,8	21,9	33,8
N – 2º	T	17,0	15,0	16,0	43,0	19,0	20,0	19,0	25,0	22,0	21,0	20,0	20,0	24,0	28,0
	Ac	428,1	392,6	420,9	35,8	520,3	526,9	821,6	800,3	667,3	603,6	520,8	486,4	604,1	699,7
P – 1º	T	1,8	2,1	1,9	0,8	0,8	0,9	0,7	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Ac	39,7	39,7	37,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
P – 2º	T	3,5	4,6	4,1	3,8	7,4	7,9	4,3	3,6	3,9	3,3	6,6	6,2	7,4	4,2
	Ac	87,6	120,1	108,1	3,2	202,6	207,3	187,7	114,6	118,0	94,6	171,1	151,0	186,3	105,7
K – 1º	T	11,9	12,5	15,4	21,4	20,2	22,0	19,6	22,0	10,1	21,4	20,2	20,2	18,4	16,0
	Ac	257,5	240,0	300,7	6,9	7,9	12,5	10,5	10,5	5,0	10,6	10,7	9,6	10,1	7,8
K – 2º	T	4,5	5,3	6,8	8,1	4,7	4,9	4,9	5,1	6,3	6,6	4,0	4,2	4,4	12,9
	Ac	113,1	138,2	178,6	6,7	129,3	128,6	213,6	161,7	190,8	190,3	103,9	100,9	111,5	322,6
Ca – 1º	T	4,3	4,7	3,4	12,9	27,3	16,6	21,9	12,7	13,0	24,5	29,9	22,3	20,2	15,4
	Ac	92,6	89,9	66,6	4,2	10,6	9,4	11,8	6,0	6,4	12,1	15,9	10,6	11,1	7,5
Ca – 2º	T	6,8	6,6	6,8	5,4	11,3	11,2	9,1	9,0	7,8	5,7	8,1	4,0	3,5	9,7
	Ac	170,7	173,0	178,6	4,5	308,6	295,3	393,1	286,5	236,6	163,3	211,4	98,2	88,1	241,7

Tabela 6, continuação

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
Mg – 1°	T	6,4	5,3	4,1	8,5	10,3	11,0	10,7	7,7	6,3	11,9	13,5	10,3	10,3	7,7
	Ac	137,7	102,7	79,1	2,8	4,0	6,2	5,8	3,7	3,1	5,9	7,2	4,9	5,6	3,8
Mg – 2°	T	6,5	5,7	7,6	5,1	7,9	6,1	10,4	10,3	7,9	5,7	4,2	3,7	3,6	8,4
	Ac	164,2	148,4	201,0	4,2	216,3	161,8	450,1	330,7	239,6	164,4	108,8	90,7	91,1	210,2
S – 1°	T	3,8	3,8	3,7	2,7	3,2	2,7	2,9	2,5	1,1	2,9	3,1	2,9	2,7	2,7
	Ac	81,8	72,6	71,5	0,9	1,2	1,5	1,6	1,2	0,6	1,4	1,6	1,4	1,5	1,3
S – 2°	T	8,8	9,1	10,8	9,4	8,8	8,8	8,3	10,4	11,3	9,4	6,1	3,9	6,8	6,6
	Ac	221,9	238,1	284,9	7,8	241,3	232,1	358,0	333,9	341,2	270,2	157,5	94,8	170,2	164,7

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfíbolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com calagem (T13) e sem calagem (T14)

Tabela 7 Teor (T em g.kg⁻¹) e acúmulo (Ac em g.planta⁻¹) de macronutrientes para o Neossolo Quartzarênico, na parte aérea do milho, em resposta aos tratamentos. Primeiro (1º) e segundo (2º) cultivo

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
N – 1º	T	13,0	12,0	24,0	19,0	39,0	63,0	37,0	35,0	31,0	33,0	30,0	32,0	25,0	31,0
	Ac	385,2	174,9	664,6	17,3	70,9	47,7	97,5	38,9	74,4	66,3	80,0	53,9	48,8	31,2
N – 2º	T	16,0	18,0	20,0	48,0	42,0	40,0	19,0	22,0	45,0	32,0	29,0	30,0	32,0	33,0
	Ac	438,6	441,4	422,6	53,0	317,6	201,5	273,2	336,4	411,1	289,4	273,3	283,5	263,0	295,8
P – 1º	T	4,5	4,0	7,9	2,9	3,0	1,9	2,5	1,5	2,6	3,2	2,6	2,6	2,6	1,8
	Ac	133,6	58,9	217,6	2,6	5,5	1,4	6,5	1,6	6,3	6,4	7,0	4,4	5,1	1,8
P – 2º	T	7,6	7,9	2,8	2,8	4,6	12,8	16,3	6,4	5,6	6,0	7,2	7,0	6,2	6,6
	Ac	209,1	193,0	59,8	3,1	34,7	83,0	233,8	97,7	50,7	54,6	67,7	65,9	51,0	58,9
K – 1º	T	7,7	11,3	18,4	23,7	17,2	10,7	22,6	15,4	16,6	16,6	16,0	15,4	15,4	8,3
	Ac	228,5	164,2	509,5	21,6	31,3	8,1	59,4	17,1	39,9	33,4	42,7	26,0	30,1	8,4
K – 2º	T	6,1	9,0	4,9	7,7	5,2	7,6	4,8	5,0	4,6	6,3	16,3	15,2	20,8	20,8
	Ac	167,7	220,2	103,1	8,5	39,0	49,6	68,6	76,5	41,6	56,9	153,4	143,3	170,7	186,2
Ca – 1º	T	3,8	4,8	3,4	7,2	16,1	11,6	10,8	8,5	16,2	13,8	14,4	15,1	13,1	8,6
	Ac	112,6	70,4	92,8	6,6	29,3	8,8	28,5	9,4	39,0	27,7	38,3	25,4	25,5	8,7
Ca – 2º	T	8,3	4,1	5,2	3,6	9,8	7,6	10,1	9,4	6,2	3,9	32,3	32,1	27,4	25,2
	Ac	228,6	101,5	109,0	4,0	74,2	49,7	145,5	143,4	56,9	35,0	304,7	303,2	225,1	225,6

Tabela 7, continuação

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
Mg – 1°	T	6,0	3,9	3,1	6,0	15,7	8,9	13,5	6,5	17,1	14,6	15,0	12,0	14,2	7,6
	Ac	176,6	56,5	86,7	5,5	28,6	6,8	35,6	7,3	41,0	29,3	40,0	20,2	27,7	7,7
Mg – 2°	T	14,1	6,7	8,4	4,2	13,2	8,0	18,5	14,4	9,8	5,6	5,8	5,9	5,2	4,4
	Ac	385,9	164,3	176,4	4,7	99,5	52,1	266,0	220,7	89,9	50,7	54,2	55,8	43,1	39,7
S – 1°	T	4,3	3,4	6,0	1,5	0,9	1,5	1,0	1,7	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,7
	Ac	128,3	49,1	166,4	1,3	1,6	1,2	2,5	1,9	1,5	0,9	1,2	1,0	0,9	0,7
S – 2°	T	11,0	14,9	8,8	10,8	6,9	10,6	7,3	7,6	7,3	11,0	3,4	3,1	4,9	3,7
	Ac	302,3	365,9	186,1	12,0	52,5	69,1	104,7	116,7	66,5	99,7	31,8	29,1	39,9	33,0

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfíbolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com calagem (T13) e sem calagem (T14)

Os teores e o acúmulo de micronutrientes para o milho em função dos tratamentos são apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10. No LV e LVA foram observados, no 1º cultivo, elevados teores de ferro (Fe) nas folhas do milho, para todos os tratamentos com rochas potássicas. Além do efeito de concentração do nutriente justificado pelas baixas produções de matéria seca, a composição mineralógica das rochas e os teores consideráveis óxidos de Fe nos latossolos (KER, 2013) podem justificar os resultados observados. Em trabalho com a rocha sienito nefelínico, Cortes et al. (2010) observaram teores iniciais de Fe no solo de 5,03 a 5,4 mg dm⁻³ e, após a adição do sienito, esses teores variaram de 27 a 31 mg dm⁻³, concluindo os autores que essa rocha caracteriza-se por adicionar grandes quantidades de Fe ao solo.

Nos tratamentos com as rochas glauconita e zinwaldita para o LV no 2º cultivo, foram observados altos teores de manganês (Mn) e zinco (Zn). No LVA, altos teores de Mn foram verificados nos tratamentos com as rochas anfíbolito, micaxisto e zinwaldita e Zn, para as rochas glauconita e zinwaldita. Esses elementos (Mn, Zn) não estão presentes nos minerais identificados pela análise petrográfica e difratometria de raios X das rochas em estudo (capítulo 2). No caso do Mn, presente na análise química das rochas como óxido de manganês (MnO) (capítulo 2 – Tabela 1), as quantidades desse elemento que poderiam ser adicionados com o uso de 10 g das rochas anfíbolito, glauconita, micaxisto e zinwaldita (correspondente à quantidade adicionada por vaso) são de 14,6 mg, 6,17 mg, 6,9 mg e 10,8 mg, respectivamente. Além das adições promovidas pelas rochas, pode-se ressaltar que, nos tratamentos com as rochas sem calagem, o baixo pH pode favorecer a disponibilidade de micronutrientes catiônicos ou, mesmo, influenciar o aumento na absorção pelas raízes do milho devido a interações de inibição interiônica na rizosfera (MALAVOLTA, 2006).

Tabela 8 Teor (T em mg.kg⁻¹) e acúmulo (Ac em g.planta⁻¹) de micronutrientes para o Latossolo Vermelho na parte aérea do milho, em resposta aos tratamentos. Primeiro (1º) e segundo (2º) cultivo

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
B – 1º	T	15,2	15,2	13,4	28,7	42,4	44,8	40,2	40,2	36,0	44,8	27,9	30,4	23,2	27,9
	Ac	256,4	240,6	207,9	8,4	21,0	15,1	20,6	14,7	14,1	18,6	13,4	11,9	8,7	10,2
B – 2º	T	14,0	9,5	14,0	30,6	12,0	10,8	13,4	7,1	12,0	9,5	9,5	7,7	7,7	9,5
	Ac	503,0	371,0	477,7	22,1	358,3	271,8	466,7	217,1	409,9	282,0	298,5	229,6	207,9	219,1
Cu – 1º	T	10,4	13,1	13,0	23,1	20,7	18,1	10,3	25,6	19,5	17,7	15,6	18,7	13,9	16,2
	Ac	174,3	207,2	200,6	6,7	10,2	6,1	5,3	9,3	7,7	7,4	7,5	7,4	5,2	5,9
Cu – 2º	T	10,1	9,2	8,1	7,0	16,7	16,5	8,2	7,8	6,9	9,6	8,0	7,6	7,6	21,4
	Ac	360,9	358,2	276,3	5,1	495,5	416,1	286,7	239,1	233,2	283,5	251,4	225,4	204,9	492,1
Fe – 1º	T	794,2	298,9	262,0	14602,8	1359,4	4329,3	5450,4	4618,8	10564,4	2902,8	6311,7	3470,7	4343,5	3329,2
	Ac	13378,5	4724,5	4055,1	4271,3	672,9	1461,1	2793,3	1685,9	4146,5	1204,7	3029,6	1362,3	1628,8	1215,1
Fe – 2º	T	132,5	128,6	134,3	114,8	204,9	368,3	143,0	103,6	117,9	159,8	119,8	93,6	116,6	1833,7
	Ac	4753,8	5010,7	4573,9	83,2	6097,8	9292,6	4997,9	3158,1	4012,9	4734,6	3756,0	2786,9	3142,7	42201,9
Mn – 1º	T	131,9	285,0	271,8	122,8	81,4	181,2	70,2	159,0	55,9	72,6	53,7	119,7	72,4	166,6
	Ac	2221,7	4504,3	4207,9	35,9	40,3	61,2	36,0	58,0	22,0	30,1	25,8	47,0	27,2	60,8
Mn – 2º	T	173,9	269,1	155,9	208,4	281,6	298,3	81,8	133,8	187,4	268,9	392,2	468,9	507,3	421,9
	Ac	6236,9	10485,6	5310,2	151,1	8379,2	7527,9	2860,1	4079,6	6379,2	7964,0	12295,8	13963,9	13677,8	9710,9
Zn – 1º	T	76,9	86,1	103,7	70,9	88,2	59,7	52,1	60,2	195,9	71,8	70,6	73,3	60,9	69,3
	Ac	1295,7	1361,0	1605,4	20,7	43,7	20,2	26,7	22,0	76,9	29,8	33,9	28,8	22,8	25,3
Zn – 2º	T	37,7	37,7	33,2	27,9	49,3	45,9	29,4	33,4	31,7	33,9	60,0	81,9	60,0	100,4
	Ac	1352,8	1469,3	1131,8	20,2	1468,1	1158,7	1027,1	1018,8	1080,5	1005,1	1880,2	2439,4	1617,8	2310,9

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfíbolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com calagem (T13) e sem calagem (T14)

Tabela 9 Teor (T em mg.kg⁻¹) e acúmulo (Ac em g.planta⁻¹) de micronutrientes para o Latossolo Vermelho Amarelo na parte aérea do milho, em resposta aos tratamentos. Primeiro (1º) e segundo (2º) cultivo

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
B – 1º	T	14,6	15,8	13,4	59,1	32,2	25,5	32,2	37,0	28,7	30,4	24,7	33,1	35,0	30,4
	Ac	316,9	304,9	261,7	19,2	12,6	14,5	17,3	17,7	14,2	15,1	13,2	15,7	19,2	14,9
B – 2º	T	10,1	7,1	8,3	18,2	12,7	11,4	11,4	8,9	8,3	9,5	10,8	9,5	10,1	8,9
	Ac	255,4	186,3	218,3	15,2	347,8	300,3	492,9	285,2	251,8	273,6	280,5	231,5	255,2	222,7
Cu – 1º	T	5,5	6,3	6,3	15,8	14,8	17,6	13,0	10,8	5,0	11,8	10,2	9,6	12,2	12,7
	Ac	120,2	120,6	123,4	5,1	5,8	10,0	7,0	5,2	2,5	5,8	5,5	4,5	6,7	6,2
Cu – 2º	T	6,2	6,4	6,0	5,4	8,2	9,5	5,4	5,8	6,6	5,6	7,0	7,6	9,7	13,0
	Ac	155,4	167,7	158,1	4,5	225,1	250,3	234,8	185,0	199,0	160,4	182,0	185,8	243,9	324,6
Fe – 1º	T	66,6	106,7	91,5	1727,9	1401,8	1197,1	3366,7	873,9	1182,0	3531,9	2653,3	2680,6	3778,1	2309,6
	Ac	1444,3	2054,8	1783,7	561,6	546,7	679,4	1809,6	417,3	585,1	1748,3	1412,9	1273,3	2068,5	1131,7
Fe – 2º	T	127,8	137,4	95,7	104,2	204,0	179,6	100,2	110,6	115,2	113,2	93,3	92,6	108,3	379,9
	Ac	3219,1	3595,0	2517,4	86,8	5587,6	4730,8	4333,9	3539,1	3494,0	3253,9	2430,1	2252,3	2727,2	9493,5
Mn – 1º	T	140,1	296,4	208,8	121,9	266,3	352,5	142,7	156,4	28,4	86,6	93,3	148,3	195,8	355,8
	Ac	3038,3	5708,5	4069,2	39,6	103,9	200,1	76,7	74,7	14,1	42,9	49,7	70,5	107,2	174,3
Mn – 2º	T	268,7	381,6	238,6	322,4	377,3	474,8	106,6	196,3	319,7	430,4	293,3	311,2	439,7	323,0
	Ac	6766,8	9985,4	6275,6	268,4	10333,2	12507,3	4608,5	6284,0	9695,8	12371,3	7637,5	7566,6	11069,4	8072,8
Zn – 1º	T	74,7	83,1	86,7	67,0	89,0	97,1	76,6	68,9	29,9	64,7	65,7	86,2	79,4	86,8
	Ac	1620,0	1600,3	1690,2	21,8	34,7	55,1	41,2	32,9	14,8	32,0	35,0	41,0	43,5	42,5
Zn – 2º	T	35,5	36,1	37,5	43,2	47,0	61,1	28,2	35,8	42,2	42,1	112,8	80,6	133,7	87,9
	Ac	893,7	945,0	986,4	36,0	1285,7	1609,9	1218,9	1146,1	1279,4	1210,9	2936,0	1959,7	3366,3	2195,4

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfibolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com calagem (T13) e sem calagem (T14)

Tabela 10 Teor (T em mg.kg⁻¹) e acúmulo (Ac em g.planta⁻¹) de micronutrientes para o Neossolo Quartzarênico na parte aérea do milho, em resposta aos tratamentos. Primeiro (1º) e segundo (2º) cultivo

Nutriente		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
B – 1º	T	24,7	10,6	11,7	17,1	17,7	18,4	19,0	14,6	12,8	14,6	15,2	15,2	19,0	15,8
	Ac	732,8	154,5	324,2	15,5	32,2	13,9	50,2	16,2	30,8	29,4	40,6	25,6	37,1	15,9
B – 2º	T	5,4	2,1	4,8	14,0	16,8	15,4	14,7	11,4	17,5	16,8	18,2	18,2	19,7	8,3
	Ac	147,5	51,3	101,8	15,5	126,9	100,0	211,4	174,3	159,9	151,7	171,7	172,2	162,0	74,4
Cu – 1º	T	5,1	5,8	11,1	7,2	8,2	10,9	6,5	12,0	7,0	6,5	7,8	7,7	7,7	10,6
	Ac	149,6	84,7	308,2	6,5	14,9	8,3	17,0	13,3	16,7	13,0	20,9	12,9	15,0	10,6
Cu – 2º	T	14,3	11,6	6,7	6,4	10,7	14,0	12,4	16,0	10,8	12,5	3,6	3,1	4,3	3,8
	Ac	393,1	283,7	140,7	7,0	80,7	90,8	177,7	244,2	98,9	113,4	34,0	29,4	34,9	34,4
Fe – 1º	T	48,0	45,3	88,2	154,7	141,1	259,9	100,4	159,4	105,3	93,3	106,0	106,7	111,9	219,8
	Ac	1422,4	659,7	2441,4	140,8	256,5	196,8	264,6	176,9	252,6	187,5	282,4	179,9	218,2	220,9
Fe – 2º	T	201,6	232,1	130,4	107,4	184,0	207,6	185,1	233,2	161,0	206,8	365,7	289,7	264,0	297,6
	Ac	5525,9	5692,2	2754,4	118,7	1391,6	1349,7	2661,3	3566,8	1470,7	1870,3	3446,4	2737,5	2169,8	2667,5
Mn – 1º	T	126,0	262,5	283,7	180,6	148,9	342,2	116,4	244,3	92,5	111,5	103,7	191,8	132,7	293,0
	Ac	3734,9	3825,3	7856,5	164,3	270,6	259,2	306,8	271,2	222,0	224,2	276,5	323,2	258,8	294,5
Mn – 2º	T	353,3	268,9	217,2	282,5	386,6	394,3	238,4	323,4	269,6	264,1	96,0	85,3	97,9	88,6
	Ac	9684,8	6592,9	4588,9	312,2	2923,9	2563,1	3428,8	4945,1	2462,7	2387,9	905,0	806,2	805,0	794,2
Zn – 1º	T	66,3	105,2	122,4	46,8	59,1	128,0	59,4	87,1	47,8	49,8	48,0	53,5	49,2	98,3
	Ac	1965,2	1532,4	3388,4	42,6	107,4	97,0	156,6	96,6	114,6	100,1	127,9	90,2	95,9	98,8
Zn – 2º	T	63,8	73,6	37,4	43,5	48,2	87,6	41,0	53,2	49,0	66,7	14,1	12,1	17,6	15,8
	Ac	1749,6	1804,6	790,4	48,0	364,3	569,2	590,2	813,6	447,3	602,8	132,4	114,0	144,7	141,9

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfibolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com calagem (T9) e sem calagem (T10); glauconita com calagem (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com calagem (T13) e sem calagem (T14)

O índice de eficiência agronômica (IEA) dos tratamentos com rochas nos distintos solos estudados são apresentados na Tabela 11. Os reduzidos valores dos IEA no 1º cultivo decorrem da baixa produção de massa seca da parte aérea (MSPA) do milheto. Para todos os solos no 2º cultivo, os tratamentos com a rocha sienito nefelínico (T7 e T8) foram os que proporcionaram a maior produção de matéria seca da parte aérea, alcançando IEA superior em 74% ao tratamento completo (100%), para o Latossolo Vermelho Amarelo, no qual também foram observados os maiores valores no IEA das rochas estudadas. Esses resultados podem representar o efeito residual das rochas e ressaltam a importância do tempo de reação na solubilização de nutrientes e o consequente desenvolvimento das plantas.

Souza et al. (2010), trabalhando com rejeito de mineração com teores de K_2O da ordem de 2,7% a 3,0%, conduziram experimento com a cultura do milheto em tratamentos com doses crescentes de K_2O para o rejeito e para o KCl (60, 120 e 240 $kg\ ha^{-1}$ de K_2O) e verificaram o incremento no IEA pelo pó de rocha de, aproximadamente, 40% para a maior dose de K_2O testada.

Tabela 11 Eficiência agronômica (%) de tratamentos correspondentes às rochas fontes de potássio, nos diferentes solos em estudo, para o 1º e o 2º cultivo do milho

Tratamentos	LV		LVA		RQ	
	1º cultivo	2º cultivo	1º cultivo	2º cultivo	1º cultivo	2º cultivo
T5	1,22	82,6	0,30	109,0	3,16	24,5
T6	0,30	64,1	1,28	100,1	1,11	23,0
T7	1,33	97,4	1,00	174,1	6,01	50,4
T8	0,47	77,8	0,80	123,1	1,46	60,6
T9	0,60	94,8	0,80	121,1	5,19	30,5
T10	0,79	75,5	0,90	110,1	8,05	33,9
T11	1,13	87,1	0,97	103,5	6,11	31,6
T12	0,64	75,9	0,80	92,7	5,67	35,6
T13	0,50	74,6	1,04	100,0	3,62	27,0
T14	0,47	58,3	0,87	95,3	0,70	33,6

(T1): tratamento completo com calagem; (T2): tratamento completo sem calagem; tratamento completo sem cálcio e magnésio (T3); testemunha absoluta (T4); anfíbolito com calagem (T5) e sem calagem (T6); sienito nefelínico com calagem (T7) e sem calagem (T8); micaxisto com (T9) e sem calagem (T10); glauconita com (T11) e sem calagem (T12) e zinwaldita com (T13) e sem calagem (T14)

No entanto, de acordo com Resende et al. (2006a), deve-se ter cuidado na interpretação dos resultados de eficiência agronômica, visto que os resultados foram obtidos em experimentos sob condições controladas, em casa de vegetação, fornecendo apenas um indicativo sobre o potencial agronômico das fontes testadas.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, o estudo permite concluir que

- a) no 1º cultivo, em todos os solos estudados, as rochas potássicas não proporcionaram respostas significativas na produção de matéria seca das plantas de milho em relação aos tratamentos convencionais. Maiores produções de MSPA foram observadas no 2º cultivo, sugerindo, com o maior tempo de contato rocha/solo, um efeito residual desses materiais;
- b) no 2º cultivo, em todos os solos estudados, a rocha sienito nefelínico proporcionou, nas plantas de milho, MSPA superior àquela dos tratamentos convencionais, mesmo comportamento observado nos tratamentos com a rocha micaxisto no LV e LVA;
- c) os efeitos das rochas na liberação de nutrientes, especialmente no segundo cultivo do milho (efeito residual), permitem considerá-las como fontes alternativas potenciais para a agricultura, sugerindo sua validação em outras culturas e em condições de campo.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS. **Anuário estatístico setor de fertilizantes**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 23 jun. 2013.

CABRAL, J. S. R. et al. Fontes fosfatadas e fungos solubilizadores de fosfato no desenvolvimento da cultura do arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: SBCS, 2007. 1 CD-ROM.

CAZZETA, D. A.; FORNASERI FILHO, D.; GIROTTO, F. Composição, produção de matéria seca e cobertura do solo em cultivo exclusivo e consorciado de milheto e crotalária. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, Maringá, v. 27, n. 4, p. 575-580, out./dez. 2005.

CORTES, G. P. et al. Fonolito como substituto do cloreto de potássio e/ou outras fontes de potássio na agricultura e pecuária no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2010, Planaltina. **Anais...** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. 1 CD-ROM.

DACIN, G. **Seleção de microrganismos promotores da disponibilidade de nutrientes contidos em rochas, produtos e rejeitos de mineração**. 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

DUARTE, I. N. et al. Biotita: fonte de potássio para a agricultura. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 28, n. 1, p. 98-103, mar. 2012. Suplemento.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manuel de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, nov./dez. 2011.

FURTINI NETO, A. E. et al. **Fertilidade do solo**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001. 252 p. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milheto/CultivodoMilheto/adubacao.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 6. ed. São Paulo, 2012. 28 p. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2012.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 17-40, jul. 2013.

LEPSCH, I. F. **19 lições de pedologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2011. 456 p.

MACHADO, F. B. et al. **Enciclopédia multimídia de minerais**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>. Acesso em: 5 mar. 2013.

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M. Ecofisiologia. In: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cultivo do milho**. Sete Lagoas, 2009. (Sistemas de Produção, 3). Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milheto/CultivodoMilheto/ecofisiologia.htm>>. Acesso em: 13 fev. 2013.

MALAVOLTA, E. **Elementos da nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: UFV, 1999. 399 p.

OLIVEIRA, F. A. et al. Eficiência da adubação residual com rochas brasileiras para a cultura da soja. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 231-246, 2006.

PÁDUA, E. J. de. **Rochagem como adubação complementar para culturas oleaginosas**. 2012. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p.

RESENDE, A. V. de et al. **Rochas moídas como fonte de potássio para o milho em solo de cerrado**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2006a. 20 p.

RESENDE, A. V. de et al. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas “in natura” na agricultura brasileira. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 19-42, 2006b.

SANTOS, F. C.; COELHO, A. M.; RESENDE, A. V. Fertilidade de solos. In: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cultivo do milho**. Sete Lagoas, 2009. (Sistemas de Produção, 3). Disponível em: <http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milheto_2_ed/adubacao.htm>. Acesso em: 10 abr. 2013.

SCHNEIDER, K. D. et al. Comparing phosphorus mobilization strategies using *Aspergillus niger* for the mineral dissolution of three phosphate rocks. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford, v. 108, n. 1, p. 366-374, Jan. 2010.

SOBRAL, L. F. et al. Liberação de potássio pelo flogopitito, ultramáfica e brecha em um latossolo amarelo dos tabuleiros costeiros. **Espaço e Geografia**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 117-133, 2006.

SOUZA, F. N. S. et al. Rejeito mineral como fonte de fertilizante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2010, Planaltina. **Anais...** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. 1 CD-ROM.

TEIXEIRA, C. M. et al. Produção de biomassa e teor de macronutrientes do milho, feijão-de-porco e guandu-anão em cultivo solteiro e consorciado. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 1, p. 93-99, jan./fev. 2005.

CAPÍTULO 4

Caracterização mineralógica e tecnologias para a solubilização de fontes alternativas de potássio

RESUMO

O conhecimento da composição mineralógica de rochas potenciais fontes de nutrientes permite inferir sobre a sua resistência e ou facilidade ao intemperismo e sobre a sua solubilização com o uso de diferentes extratores, concentrações molares e temperaturas, que possam promover a solubilização de nutrientes. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o uso de diferentes extratores na solubilização do potássio (K) presente em rochas consideradas potenciais fontes do nutriente e estudar o efeito do tempo de contato e da temperatura nesta solubilização. A caracterização das rochas foi realizada por meio de análises químicas dos principais óxidos e também com a microscopia eletrônica de varredura (SEM) junto a espectroscopia dispersiva de raios X (EDX). O experimento foi conduzido nos laboratórios da Universidade de Guelph (Canadá). No primeiro experimento, amostras de cada rocha foram tratadas com di-idrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$), cálcio di-idrogenofosfato ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada (testemunha). Os tratamentos foram submetidos à temperatura de 25 °C e 50 °C, por períodos de 3, 7, 10, 20 e 30 dias de contato amostra-extrator. Na análise dos extratos foram avaliados o pH, a condutividade elétrica e os teores de K e de alguns outros elementos componentes dos minerais. Os extratores que solubilizaram maiores quantidades de K das rochas em estudo foram, em ordem decrescente, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{NaOH} > \text{H}_2\text{O}$. Uma proposição da sequência de intemperismo das rochas baseado na %K solúvel, em ordem decrescente, foi sienito nefelínico > glauconita > biotita. O tempo de reação e a temperatura influenciaram os teores de K solubilizado.

Palavras-chave: Mineral. Extratores. Fertilizantes.

ABSTRACT

Knowledge of mineral composition of rocks as potential sources of nutrients allow infer from it's resistance to weathering and ease of solubilization with use of different extractors, molar concentrations and temperatures, that can promote solubilization of nutrients. The objective of this study was to evaluate the use of different extractants to solubilize potassium (K) present in rocks as potential sources of nutrient and study the effect of contact time and temperature on solubilization. The characterization of the rocks was performed with chemical analyzes of major oxides and also with scanning electron microscopy (SEM) with a dispersive spectroscopy X-ray (EDX). The experiment was conducted in the laboratories of the University of Guelph (Canada). In the first experiment samples of rocks wwere treated with Ammonium dihydrogenphosphate ($\text{NH}_4 (\text{H}_2\text{PO}_4)$), Calcium dihydrogenphosphate ($\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), Sodium hydroxide (NaOH) and distilled water (control). The treatments were subjected to a water bath shaker with temperature of 25°C and 50°C for periods of 3, 7, 10, 20 and 30 days of contact sample - extractant. In the extracts analysis were evaluated pH, electrical conductivity, K contents and some forming mineral elements. The extractants that extracted higher amounts of K to the rocks in the study were in descending order: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 > \text{NaOH} > \text{H}_2\text{O}$. A proposal of weathering sequence of rocks, based on % K sol in descending order was: nepheline syenite > glauconita > biotite. The reaction time and temperature influenced K contents solubilised.

Keywords: Mineral. Extractants. Fertilizers.

1 INTRODUÇÃO

O termo rochagem (*rocks for crops*) (STRAATEN, 2002) consiste na aplicação de rochas moídas ou de material contendo seus finos naturais, visando à fertilização dos solos, e pode representar uma alternativa para a minimização da dependência brasileira quanto à importação de fertilizantes que, no caso específico do potássio, coloca o país como o quarto maior importador mundial (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS - ANDA, 2012).

O conhecimento da mineralogia das rochas potenciais fontes de nutrientes é fundamental para se inferir sobre o seu comportamento com relação ao intemperismo de acordo com a série de estabilidade dos minerais de Goldich (GOLDICH, 1938), possibilitando a proposição de métodos que promovam a solubilização ou a dissolução mineral com consequente liberação de nutrientes.

Dentre os fatores que afetam a dissolução mineral podem-se citar o pH, a temperatura e a superfície reativa do mineral (MARTINS; MARTINS; REATTO, 2004). O efeito da solução extratora na taxa de dissolução, o pH da solução, a força iônica e a concentração individual de elementos devem ser considerados (LASAGA et al., 1994). Alguns trabalhos relacionando a dissolução mineral com variações no pH das soluções e temperatura são os de Wollast (1967), estudando o feldspato potássico (K- feldspato); o de Nagy e Lasaga (1992), com a gibbsita; de Kuwahara e Aoki (1995), com a flogopita; de Cama, Metz e Ganor (2002), com a caulinita; de Guidry e Mackenzie (2003), com a fluorapatita e de Zhou e Huang (2006a, 2006b), com a ilita, biotita, microclínio e muscovita.

Em vários dos trabalhos que avaliam a cinética de dissolução mineral e os fatores que influenciam essa reação adota-se, geralmente, a análise de apenas um mineral. No presente trabalho, avaliaram-se, em laboratório, reações que

poderiam ocorrer naturalmente no solo pela adição da mistura de rochas e fertilizantes, que poderia ser considerada uma mistura-multinutriente. Neste caso, os efeitos observados devem-se também aos fatores intrínsecos às rochas, como as suas características estruturais e seu distinto comportamento frente às soluções extratoras, o que torna ainda mais complexas suas interações.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o uso extratores, do tempo de contato e da temperatura na solubilização do K presente em rochas consideradas potenciais fontes do nutriente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As rochas em estudo, consideradas potenciais fontes de potássio, bem como suas respectivas denominações e municípios de ocorrência, foram biotita modificada (Mogi das Cruzes, SP), sienito nefelínico (planalto de Poços de Caldas, MG) e glauconita (região de Cedro do Abaeté, MG). O termo biotita modificada foi empregado, no presente trabalho, para o material resultante da separação magnética de finos de granito, visando à obtenção do mineral biotita.

Análises químicas das rochas foram realizadas pelo Laboratório Acme (GO), com a utilização das amostras das rochas em pó (0,2 g). Os principais óxidos foram analisados com o espectrômetro de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP-ES). As amostras foram submetidas à fusão em metaborato/tetraborato de lítio e digestão em ácido nítrico diluído, sendo a perda ao fogo determinada pela diferença de peso da amostra antes e depois do aquecimento a 1.000 °C (Tabela 1). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas no Geoscience Laboratories (Sudbury, Ontario), utilizando-se microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss Evo SEM, modelo EVO 50.

Tabela 1 Composição química das amostras (% peso)

Rochas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	P.F. ¹
	%											
Biotita modificada	52,53	15,00	14,99	3,33	1,98	1,72	6,41	1,89	0,41	0,22	0,003	1,1
Sienito nefelínico	53,95	20,95	3,59	0,27	1,52	7,10	8,57	0,56	0,06	0,23	0,002	2,7
Glauconita	51,70	14,48	6,02	3,68	4,83	0,08	9,87	0,70	0,09	0,08	0,014	8,2

¹P.F.: perda ao fogo

O experimento foi conduzido nos laboratórios da Escola de Ciências Ambientais (*School of Environmental Sciences*) da Universidade de Guelph. As rochas foram, inicialmente, moídas em britadores de mandíbula, seguidos por moinho de disco. A separação granulométrica foi realizada no aparelho W.S Tyler Ro-Tap Sieve Shaker, modelo RX-29, a fim de homogeneizar a granulometria a valores inferiores a 125 μm (0,125 mm).

Para o experimento de solubilização, 1 g de cada rocha foi suspenso em 10 ml dos extratores: 1 mol L^{-1} di-idrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$), 0,07mol L^{-1} de cálcio di-idrogenofosfato ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), 0,1mol L^{-1} de hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada (testemunha), em tubos de centrífuga de 15 ml. No preparo das soluções extratoras foram utilizados sais p.a. Os tratamentos foram submetidos a agitação de 120 rotações por minuto, em um agitador com banho-maria da marca Eppendorf, modelo Innova 3100, à temperatura da água de 25 °C, pelos períodos de 3, 7, 10, 20 e 30 dias de contato rocha-extrator. Cada tratamento foi realizado em três repetições, sendo o número de repetições para cada tempo de contato rocha-extrator. Para o extrator fosfato monocálcio, trabalhou-se com a molaridade correspondente à máxima solubilidade do sal (1,8 g em 100 ml). Um segundo experimento foi conduzido sob as mesmas condições que o primeiro, com a temperatura da água no agitador de 50 °C.

Ao final de cada tempo de reação, os tratamentos correspondentes a este período eram retirados do agitador, enquanto os tratamentos correspondentes aos tempos subsequentes permaneciam em agitação. A separação da mistura extrator-rocha nas amostras deu-se por centrifugação à velocidade de 3.000 rpm, por 20 minutos. Na análise dos extratos, foram avaliados o pH e a condutividade elétrica, seguidos pela determinação do K pela espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), em um espectrômetro marca Varian, modelo SpectrAA 50, equipado com um atomizador de chama ar-acetileno e lâmpada de cátodo oco HLA-4S. Considerando o efeito de matriz sobre a quantificação dos

elementos pela FAAS, foi construída uma curva padrão para cada extrator adotado. A porcentagem de K solúvel (%K sol) foi calculada com base na quantidade de K liberada por amostra (mg kg^{-1}), relativizando esse valor com a quantidade total de K presente na rocha, determinada pela análise geoquímica (Tabela 1). A quantificação de alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe), cálcio (Ca), magnésio (Mg), manganês (Mn), zinco (Zn) e estrôncio (Sr), nos tratamentos sob as duas temperaturas e nos períodos de três (início) e trinta dias (final), foi determinada por espectrofotometria de emissão ótica com fonte de plasma induzida (ICP-OES, Varian, Modelo Vista Pro). O sódio (Na) foi determinado por FAAS. Bário (Ba), cobre (Cu), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) foram analisados pela ICP-OES. O cálcio (Ca) foi determinado nos extratos de monoamônio fosfato (MAP) e água e, por ser componente do superfosfato triplo (TSP), não foi realizada a sua determinação neste extrato.

Os extratores di-idrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$) e di-idrogenofosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) correspondem à formulação dos fertilizantes comerciais MAP e TSP, respectivamente, e estes extratores serão abordados, no presente trabalho, com a abreviatura correspondente ao seu equivalente nome comercial.

O programa SIVAR (FERREIRA, 2011) foi utilizado para a análise estatística dos dados, que foram submetidos à análise de variância e, quando significativa, foi realizado o teste de médias Scott Knott, a 5% de probabilidade, para as variáveis qualitativas e regressões para as variáveis quantitativas. Na análise de regressão foram ajustados modelos de resposta relacionando a quantidade de potássio solubilizada (variável dependente) em função do tempo de reação, para cada extrator utilizado.

Análises de correlação entre a porcentagem de K solubilizada em cada extrator, pH, condutividade elétrica das soluções e temperatura foram realizadas com o uso do programa SigmaPlot versão 11.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das rochas – microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitou a identificação dos minerais formadores das rochas em estudo, sendo estes confirmados pela espectrometria dispersiva de raios X (EDX), que fornece informações relativas à composição química pontual das fases minerais presentes (Figura 1).

A rocha biotita modificada é originada da separação magnética do granito, e os outros minerais constituintes do granito (feldspato potássico e quartzo) são utilizados na indústria de cerâmica. Na análise por MEV verifica-se, além da mica biotita, a presença do feldspato potássico (K-feldspato), albita e quartzo (Figura 1-A). Dentre esses minerais, as possíveis fontes de K são K-feldspato e biotita.

O sienito nefelínico apresentou, em sua composição, o mineral nefelina e o K-feldspato, que podem ser considerados como principais fontes de K para essa rocha, tendo, em sua composição, também sido identificados os minerais albita, titanita e anfibólio (Figura 1-B).

Para a rocha glauconita, a glauconita constitui o principal mineral fonte de K (Figura 1C) junto ao argilomineral filossilicatado ilita, um mineral secundário importante fonte de K nos solos, não identificado na MEV, mas observado pela análise petrográfica (capítulo 1).

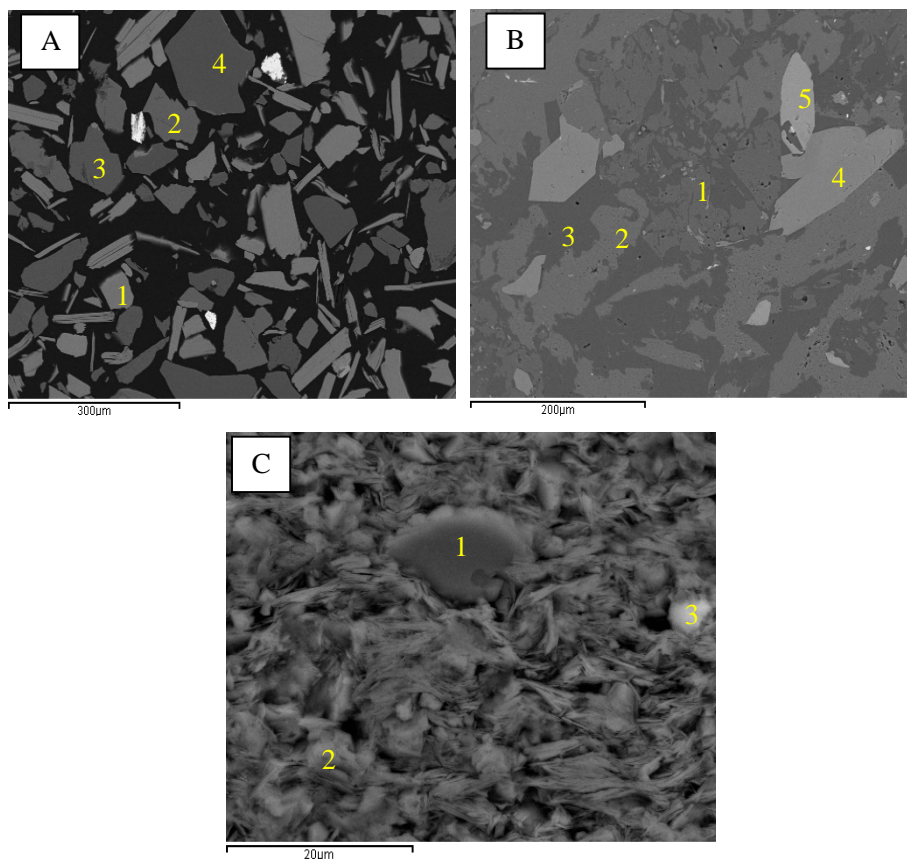


Figura 1 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das rochas e respectivos minerais constituintes. A) Rocha biotita modificada: 1- biotita, 2 – K- feldspato, 3 – albita, 4 - quartzo; B) rocha sienito nefelínico: 1- nefelina, 2- K-feldspato, 3- albita, 4- anfibólio, 5- titanita; C) rocha glauconita: 1,2: glauconita, 3 – titanita

3.2 Efeito dos extratores na solubilização de K

A porcentagem de K solúvel (%K sol) das rochas biotita modificada, sienito nefelínico e glauconita foi estatisticamente diferente sob o efeito dos extratores 1 mol L⁻¹ de NH₄(H₂PO₄), 0,07 mol L⁻¹ de Ca(H₂PO₄)₂, 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) e água, nas temperaturas de 25 °C e 50 °C (Tabelas 2

e 3). Considerando-se o mesmo extrator, também houve diferenças na %K solúvel entre as rochas em estudo.

A maior %K solúvel nas rochas sienito nefelínico e glauconita foi verificada para o extrator $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, sob as temperaturas de reação de 25 °C e 50 °C. Para a rocha biotita modificada, o extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ promoveu maior solubilização do K (Tabelas 2 e 3). A semelhança de raio iônico entre os íons potássio e amônio e a elevada concentração de amônio na solução, devido à sua força iônica, podem ter colaborado para o deslocamento e a solubilização do K presente na superfície externa, nas entrecamadas e nos pontos de troca dos minerais componentes das rochas estudadas, quando submetidas ao tratamento com $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (1 mol L^{-1}).

No extrator água, os maiores valores de %K solúvel foram observados para a glauconita, o que se deve à composição mineralógica dessa rocha com a predominância de argilominerais (sericitas, ilitas e cloritais). Alguns trabalhos com a dissolução de filossilicatos (BIBI; SINGH; SILVESTER, 2011; KNAUSS; WOLERY, 1989) atribuem a rápida dissolução destes à presença de partículas finas na amostra mineral. A composição química desses minerais pode favorecer a troca de cátions e a maior liberação do K presente nas arestas quebradas e nas entrecamadas das micas.

Tabela 2 Porcentagem de potássio solúvel (%K sol) das rochas nos extratores estudados, sob a temperatura de 25 °C

Rocha	Extratores			
	$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	NaOH	Água
Biotita modificada	0,270 cB	0,581 cA	0,217 cC	0,115 bD
Sienito nefelínico	5,964 aA	2,258 aB	0,656 aC	0,112 bD
Glauconita	1,841 bA	1,154 bB	0,468 bC	0,238 aD

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (na coluna) e maiúscula (na linha) não diferem pelo teste de Scott Knott a 5% de probabilidade

Tabela 3 Porcentagem de potássio solúvel (%K sol) das rochas nos extratores estudados sob a temperatura de 50°C

Rocha	Extratores			
	NH ₄ (H ₂ PO ₄)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	NaOH	Água
Biotita modificada	0,401 cB	0,646 cA	0,208 cC	0,080 cD
Sienito nefelínico	12,89 aA	1,842 aB	0,969 aC	0,107 bD
Glauconita	1,796 bA	1,036 bB	0,511 bC	0,308 aD

Médias seguidas pela mesma letra minúscula (na coluna) e maiúscula (na linha) não diferem, pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade

O valor médio do pH das soluções extratoras foi de 4,05 (NH₄(H₂PO₄)), 3,5 (Ca(H₂PO₄)₂), 12,8 (NaOH) e 6,0 (água). O efeito do pH na dissolução mineral dá-se, por exemplo, em condições de pH ácido pela protonação por íons H⁺ das ligações metal-oxigênio na superfície mineral (complexos de superfície), originando sítios de carga positivas. Alguns estudos em dissolução mineral mostram que o pH da solução extratora próximo à neutralidade ou próximo ao valor do pH equivalente ao ponto de carga zero do mineral não contribui para a sua dissolução (KNAUSS; VOLERY, 1989).

Em extratores ácidos há a troca de cátions presentes na superfície externa dos minerais e arestas quebradas e entrecamadas (minerais micáceos), com o cátion H⁺ ocasionando a liberação de outros cátions, dentre eles o K e, com o consumo inicial de H⁺, é observado o aumento no pH da suspensão. Esse fenômeno foi observado por Wollast (1967), no intemperismo do ortoclásio (feldspato potássico) em água e por Chou e Wollast (1984), na dissolução de silicatos (albita). Considerando que condições ácidas podem ocasionar maior dissolução mineral e que minerais 2:1 são instáveis em pH ácido, no presente trabalho, os maiores valores de K solúvel foram observados para o extrator NH₄(H₂PO₄) com pH 0,55 pontos superior ao extrator Ca(H₂PO₄)₂.

Zhou e Huang (2006a), estudando o efeito dos extratores $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e NH_4Cl na solubilização de K dos minerais biotita, muscovita e microclínio, observaram que, mesmo com o menor pH apresentado pelo extrator NH_4Cl , após 28 dias de reação sob a temperatura de 35 °C, a maior solubilização de K foi verificada para o extrator $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Os autores atribuem este resultado ao efeito ligante dos íons di-idrogenofosfato (H_2PO_4^-). É razoável supor que o efeito se dê por uma possível afinidade do complexante H_2PO_4^- que se liga aos metais de transição, ou de pré e pós-transição, como Ca^{+2} e Al^{+3} , respectivamente liberados das rochas pelos tratamentos com os extratores. Esta liberação, indiretamente, poderia ocasionar também maior disponibilidade de K^+ pela dissolução dos minerais das redes cristalinas (MAHAN, 2003).

Comparando-se os diferentes extratores fosfatados, ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), os íons H_2PO_4^- são a forma predominante de P no solo, em valores de pH próximos a neutralidade (6,5). Já a forma HPO_4^- , presente no extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, prevalece em pHs mais elevados, sendo também insolúvel devido à presença do Ca^{+2} . O efeito ligante dos íons fosfato e a forma predominante dos íons H_2PO_4^- no extrator fosfatado ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$) justificam a maior solubilização do K^+ promovida por este reagente.

Além do efeito do pH, a força iônica da solução tem efeito sobre a dissolução mineral. O aumento na força iônica pode reduzir ou aumentar a taxa de dissolução mineral. Em soluções com maior concentração de cátions, a absorção destes pode inibir a absorção de íons H^+ , reduzindo a taxa de dissolução mineral. O aumento na taxa de dissolução mineral em soluções de elevada força iônica pode ocorrer devido à diferença no grau de saturação entre esta e a reduzida força iônica da solução originada da dissolução mineral, devido à formação de complexos iônicos. A solução tende para a supersaturação, quando comparada à solução de baixa força iônica, o que pode ocasionar altas taxas de dissolução mineral (GUIDRY; MACKENZIE, 2003).

A lei de ação de massas postula que a velocidade de uma reação química é proporcional às concentrações molares dos reagentes e, conforme o aumento na molaridade, há o aumento no número de colisões entre as partículas (SANTANA, 2013) possibilitando, com isso, a quebra de ligações na estrutura dos minerais, ocasionando a sua dissolução. No presente estudo, considerando as diferentes concentrações molares das soluções extratoras utilizadas, $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) - 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2: 0,07 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH}: 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e a lei de ação de massas, estas podem ter influenciado a maior ou a menor solubilização de K e de outros elementos.

Kuwahara e Aoki (1995) observaram a dissolução incongruente da mica flogopita em uma solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, à qual foi adicionado $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, sob as temperaturas de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e $120 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo a liberação preferencial de K ocorrido em quase todos os estágios da reação. Os autores concluíram que esse processo de liberação preferencial de K foi acelerado pelas reações de troca com os íons H^+ e Na^+ presentes na solução. Para os extratores fosfatados do presente estudo, o baixo pH e a predominância dos íons H^+ podem resultar na liberação preferencial do K^+ , devido à protonação das ligações metal/oxigênio na superfície mineral.

Grande parte dos trabalhos de dissolução mineral é fundamentada na cinética de dissolução, considerando a taxa do processo baseada na variação da energia livre de Gibbs e no coeficiente de atividade mineral. No entanto, no estudo da solubilização de rochas, deve-se atentar para os vários minerais e as proporções destes que a compõem, cada um deles com diferentes reatividades e áreas superficiais (GUDBRANDSSON et al., 2011).

O efeito do tempo de reação, em cada rocha estudada, foi estatisticamente significativo de acordo com os extratores utilizados e as temperaturas de reação. Nos tratamentos significativos para cada rocha, a equação de regressão visou descrever a porcentagem de K solubilizada em

função do tempo de reação, possibilitando também o conhecimento do tipo de função (linear, quadrática, cúbica) que melhor descreve essa relação (Figuras 2, 3 e 4).

A influência da temperatura na dissolução mineral está relacionada ao aumento exponencial na dissolução com a temperatura, conforme descrito pela lei de Arrhenius,

$$k = A e^{-E/RT}$$

em que (k) é a constante de dissolução, (A) fator pré exponencial (independente da temperatura), (e) é a energia de ativação, (R) a constante molar do gás e (T) a temperatura absoluta (em K). Altas temperaturas também promovem maior agitação dos íons em solução, ocasionando maiores trocas entre íons na interface solução-rocha. Ao se avaliar cada tempo de reação, a temperatura foi significativa para grande parte dos tratamentos rocha+extrator do presente trabalho (Tabela 4).

Mesmo considerando-se a maior facilidade de intemperismo da mica biotita (trioctaedral), quando comparada à muscovita (dioctaedral) (BASSET, 1960), no tratamento correspondente à rocha biotita modificada e ao extrator NaOH, as variáveis tempo e temperatura não apresentaram diferenças estatísticas. A biotita do presente estudo é resultado do processo da separação magnética de finos de granito e, como pode ser observado pela análise da microscopia eletrônica de varredura (Figura 1), há a presença dos minerais de quartzo e feldspato na amostra. O pH básico do extrator NaOH também indica que essa rocha apresenta melhores resultados de solubilização em condições ácidas, o que promove a maior instabilidade mineral.

Zhou e Huang (2006b), estudando a cinética de dissolução do mineral ilita sob a influência de diferentes fosfatos (0,5 M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) pH 2,5; 1 M

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ pH 4,0 e 1M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pH 8,0)) e diferentes temperaturas (25 °C e 45 °C), observaram que somente o efeito do íon H^+ na liberação de K foi fraco quando o pH era maior que 4,0 e que o aumento da liberação de K na solução de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foi devido ao efeito combinado do íon fosfato e H^+ . Os autores também verificaram que, com o aumento da temperatura, a diferença nas taxas de liberação de K entre as soluções $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ diminuiu, não existindo diferenças aos 45 °C. Os autores concluíram que o íon fosfato foi o fator mais importante na liberação de K em altas temperaturas. No presente estudo, o efeito do íon fosfato com o aumento da temperatura certamente proporcionou uma maior solubilização para a rocha sienito nefelínio no extrator $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, tendo, para as outras rochas e extratores, o efeito do íon e da temperatura na solubilização do K sido pouco expressivo e, em alguns tratamentos, há a redução do potássio solúvel com o aumento da temperatura.

Tabela 4 Efeito do tempo de reação (por extrator) em cada temperatura e o efeito de cada temperatura, por tempo de reação (dias), na porcentagem de potássio solubilizado para as rochas biotita, sienito nefelínico e glauconita

Rocha	Tempo (dias)	Extratores							
		NH ₄ (H ₂ PO ₄)		Ca(H ₂ PO ₄) ₂		NaOH		H ₂ O	
		25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C
Biotita modificada	3	0,23cA	0,18dA	0,57aA	0,57aA	0,21aA	0,20aA	0,10aA	0,10aA
	7	0,23cB	0,28cA	0,56aB	0,65aA	0,23aA	0,20aA	0,12aA	0,08bB
	10	0,26bA	0,31cA	0,58aB	0,65aA	0,22aA	0,21aA	0,11aA	0,07bB
	20	0,28bB	0,53bA	0,60aA	0,64aA	0,22aA	0,21aA	0,15aA	0,07bA
	30	0,35aB	0,71aA	0,59aB	0,72aA	0,21aA	0,22aA	0,10aA	0,08bB
Sienito nefelínico	3	4,20cB	11,63cA	2,21aA	2,00cA	0,70aB	0,93aA	0,11aA	0,09aB
	7	5,55bB	14,21aA	2,16aA	2,09cA	0,70aB	0,97aA	0,11aA	0,11aA
	10	5,47bB	12,93bA	2,38aA	1,82bB	0,68aB	0,98aA	0,10aA	0,09aA
	20	7,11aB	13,36bA	2,26aA	1,61aB	0,67aB	0,94aA	0,12aA	0,11aA
	30	7,49aB	12,32bA	2,29aA	1,72bB	0,54bB	1,03aA	0,11aA	0,12aA
Glauconita	3	1,36dB	1,67eA	1,15bA	1,04aB	0,60aA	0,57aA	0,21bB	0,28aA
	7	1,80cA	1,54dB	1,11bA	1,06aA	0,52bA	0,52bA	0,24aB	0,31aA
	10	1,86bA	1,66cB	1,11bA	0,97aB	0,45cB	0,51bA	0,24aB	0,32aA
	20	1,97aB	2,09bA	1,15bA	0,99aB	0,42cB	0,48cA	0,25aB	0,31aA
	30	1,91bB	2,34aA	1,24aA	1,13aB	0,35dB	0,48cA	0,25aA	0,31aA

Considerando-se cada rocha e extrator, médias seguidas pela mesma letra minúscula (na coluna) e maiúscula (na linha) não diferem, pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade

Silva et al. (2012), em experimento de solubilização de potássio usando-se extrações sequenciais com ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; ácido oxálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) na rocha verdete de Cedro do Abaeté- MG, verificaram, após 1.857 horas de experimento, a extração de 10,7%, 2,4% e 3% do potássio total presente na amostra, com o uso dos extratores ácido oxálico, ácido cítrico e Mehlich-1. Ao final de cada tempo de reação (1, 8, 24, 48, 72, 144, 288, 312, 336 e 624 horas), era coletada a alíquota para determinação do potássio e procedia-se nova aplicação dos extratores na rocha (10 extrações para cada tempo de contato), fato que acidificava mais o material e, conseqüentemente, liberava mais potássio.

A rocha glauconita, similar à rocha verdete, apresentou, como máximo teor de potássio solúvel, 2,3% para o extrator $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$. No presente estudo, o teor de K solúvel foi quantificado ao final de cada tempo de reação, o que pode justificar os reduzidos valores de K solúvel (2,3%), quando comparado ao extrator ácido oxálico (10,7%) do trabalho de Silva et al., (2012) no qual foram realizadas extrações sequenciais que podem ter favorecido, pela maior acidificação, a maior solubilização de K.

Em cada tratamento correspondente à combinação rocha-extrator foi realizada a correlação de Pearson para as variáveis pH, condutividade elétrica (EC), temperatura e % K solúvel (Tabelas 5, 6 e 7). Para a rocha biotita modificada, a temperatura apresentou correlação significativa e positiva com a porcentagem de K solúvel para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, e correlação negativa para o extrator testemunha (H_2O). A influência da temperatura nos valores de condutividade elétrica foi confirmada pela correlação entre estas variáveis para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e NaOH. Nos tratamentos da biotita modificada com o extrator NaOH, as variáveis pH, EC e temperatura não apresentaram correlação com a %K solúvel. Como previamente

discutido, o tempo de reação (Tabela 4) também não foi significativo na solubilização do K presente na rocha biotita modificada.

Tabela 5 Correlação entre temperatura, pH, condutividade elétrica (EC) e porcentagem de potássio solúvel (% K sol) para a rocha biotita modificada, em cada extrator

Biotita Modificada	NH ₄ (H ₂ PO ₄)			Ca(H ₂ PO ₄) ₂		
	% K sol.	Temp.	pH	%K sol.	Temp.	pH
Temp.	0,423*	-	-	0,615**	-	-
pH	0,178NS	0,02 NS	-	-0,435*	-0,869**	-
EC	-0,293NS	-0,693**	-0,032NS	-0,343NS	-0,546*	0,402*
	NaOH			H ₂ O		
	% K sol.	Temp.	pH	%K sol.	Temp.	pH
Temp.	-0,312NS	-	-	-0,587**	-	-
pH	-0,296NS	0,235NS	-	-0,348NS	0,114NS	-
EC	0,0474NS	-0,454*	0,595**	-0,076NS	-0,033NS	-0,179NS

*significativo a 5% de probabilidade; **significativo a 1% de probabilidade; NS: não significativo

Brady (1992), estudando a química superficial da sílica (SiO₂), quando submetida a soluções de diferentes forças iônicas (0,1 M NaCl e 1 M NaClO₄) e temperaturas (25 °C e 60°C), verificou que o pH exerce influência na carga de superfície com o aumento da temperatura, isto é, em determinada faixa de pH, a ionização da superfície da sílica torna-se mais dependente do pH com a temperatura.

Para a rocha biotita modificada, a relação significativa pH/temperatura foi observada para o extrator Ca(H₂PO₄)₂; no sienito nefelínico essa relação foi significativa para os extratores NH₄(H₂PO₄), TSP e H₂O e, para a glauconita,

para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente).

A temperatura apresentou alta correlação com a % de K solúvel para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e NaOH (correlação positiva) e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (correlação negativa) para a rocha sienito nefelínico e, dentre os extratores estudados, o pH apresentou correlação significativa com a % K sol para os extratores ácidos $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, fato que sugere a melhor solubilização de K na rocha sienito nefelínico sob condições de baixo pH.

Tabela 6 Correlação entre temperatura, pH, condutividade elétrica (EC) e porcentagem de potássio solúvel (% K sol) para a rocha sienito nefelínico, em cada extrator

Sienito nefelínico	$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$			$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$		
	% K sol.	Temp.	pH	%K sol.	Temp.	pH
Temp.	0,946**	-	-	-0,784**	-	-
pH	0,723**	0,545**	-	0,674**	-	-
EC	-0,526**	-0,412*	-	-	0,092NS	-
			0,512**	0,020NS		0,324NS
	NaOH			H ₂ O		
	% K sol.	Temp.	pH	%K sol.	Temp.	pH
Temp.	0,918**	-	-	-	-	-
pH	0,173NS	0,272NS	-	0,074NS	0,501**	-
EC	-	-	0,729**	0,119NS	0,764**	0,460*
	0,249NS	0,243NS				

*significativo a 5% de probabilidade; **significativo a 1% de probabilidade; NS: não significativo

A relação entre pH e condutividade elétrica (EC) foi significativa para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, NaOH e H_2O . Dentre alguns fatores que podem influenciar os valores de condutividade elétrica, podem-se citar a concentração total das substâncias ionizadas dissolvidas em água, a temperatura, a mobilidade dos íons, a valência destes e as concentrações real e relativa de cada íon (PINTO, 2007). A força iônica e a composição das soluções $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (1M) e NaOH (0,1M) sob pHs ácidos e básicos, respectivamente, ocasionam o aumento na concentração de íons e, conseqüentemente, elevam os valores de condutividade elétrica nos tratamentos.

Para a rocha glauconita não foi verificada correlação entre temperatura e %K solúvel para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e NaOH, sendo observada alta correlação entre estas variáveis para o extrator H_2O . No entanto, quando se compara a temperatura na solubilização do K em cada tempo de reação (Tabela 4), há diferenças estatísticas para estes extratores ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e NaOH).

No extrator H_2O , todas as variáveis (temperatura, pH e condutividade elétrica) correlacionaram-se significativamente com a %K sol, sendo a temperatura de reação a variável com maior correlação (0,886) (Tabela 7). Com o aumento na temperatura ocorreu a solubilização dos íons K^+ em solução, o que também justifica a significância correlação entre a % K sol e a condutividade elétrica.

Tabela 7 Correlação entre temperatura, pH, condutividade elétrica (EC) e porcentagem de potássio solúvel (% K sol) para a rocha glauconita, em cada extrator

Glauconita	NH ₄ (H ₂ PO ₄)			Ca(H ₂ PO ₄) ₂		
	% K sol.	Temp.	pH	%K sol.	Temp.	pH
Temp.	-0,082NS			0,570**		
pH	0,693**	0,507**		0,059NS	-0,721**	
EC	-0,415*	-0,506**	-0,611**	0,442*	-0,517**	0,206NS
	NaOH			H ₂ O		
	% K sol.	Temp.	pH	%K sol.	Temp.	pH
Temp.	0,296NS			0,886**		
pH	0,078NS	0,286NS		0,531**	0,114NS	
EC	-0,203NS	-0,108NS	0,759**	0,458*	0,336NS	0,397*

*significativo a 5% de probabilidade; **significativo a 1% de probabilidade; NS: não significativo

Como houve interação significativa entre o tempo de reação (dias) e a % de K solúvel (Tabela 4), foi realizado o desdobramento para este fator de variação em cada temperatura e em cada rocha estudada.

A relação entre o tempo de reação e a %K sol foi linear para a rocha biotita modificada e extrator NH₄(H₂PO₄), com o coeficiente de determinação (R²) de 95,41% e 99,65%, para as temperaturas de 25 °C e 50 °C, tendo esta última possibilitado a maior solubilização de K (Figura 2A). Outros extratores em que foi verificada correlação significativa entre o tempo de reação e a %K sol foram Ca(H₂PO₄)₂ e H₂O, na temperatura de 50 °C, que apresentaram relação cúbica e quadrática, respectivamente (Figura 2B).

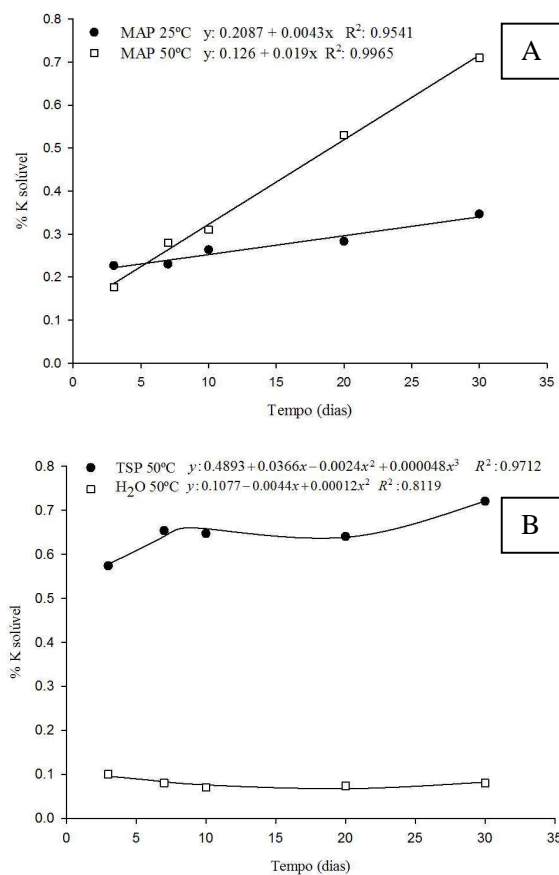


Figura 2 Porcentagem de potássio solúvel (%K sol) em função do tempo de reação (dias) para a rocha biotita modificada com o uso dos extratores A – $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ - MAP e B – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - TSP e H_2O

A equação quadrática foi a que melhor descreveu a %K sol para o extrator $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, sob ambas as temperaturas (25 °C e 50°C), para a rocha sienito nefelínico. Mesmo com os valores mais elevados de solubilidade, na temperatura de 50 °C é observada uma redução na %K sol, e esse fato pode ser devido à ligação do K com outros íons em solução formando precipitados (Figura 3A).

Os extratores NaOH (25 °C) e H₂O (50 °C) apresentaram comportamento linear entre o tempo de reação e %K sol, com valores de R² de 81,62% e 74,49%, respectivamente. Para o Ca(H₂PO₄)₂, a equação quadrática foi a que melhor descreveu a %K sol em função do tempo (Figura 3B).

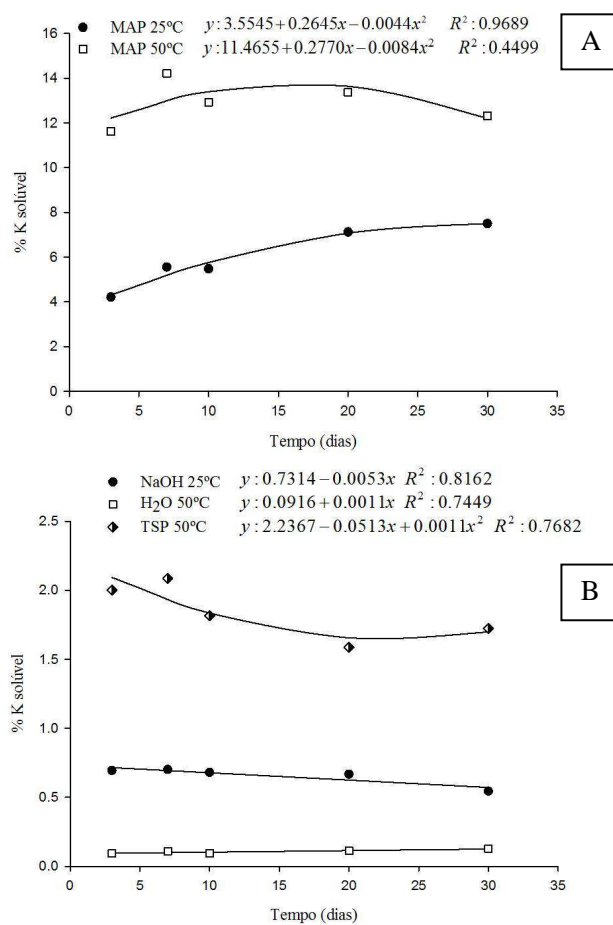


Figura 3 Porcentagem de potássio solúvel (%K sol) em função do tempo de reação (dias) para a rocha sienito nefelínico com o uso dos extratores: A – NH₄(H₂PO₄) - MAP e B – NaOH, H₂O e Ca(H₂PO₄)₂ -TSP

A relação entre %K sol e tempo de reação para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e NaOH, em ambas as temperaturas estudadas, na rocha glauconita, foi mais bem descrita pela equação quadrática, com valores de R^2 de 99,75% e 99,86% ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, em 25 °C e 50 °C, respectivamente) e de 98,54% e 96,97% (NaOH em 25 °C e 50 °C, respectivamente) (Figuras 4A e 4B). A diminuição na disponibilidade de K com o tempo para o extrator NaOH, em ambas as temperaturas, pode indicar a ligação deste com outros íons presentes em solução, ocasionando a precipitação do composto formado. Para os extratores $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e H_2O , equações lineares e quadráticas melhor descreveram a relação entre %K sol e o tempo de reação (Figura 4C).

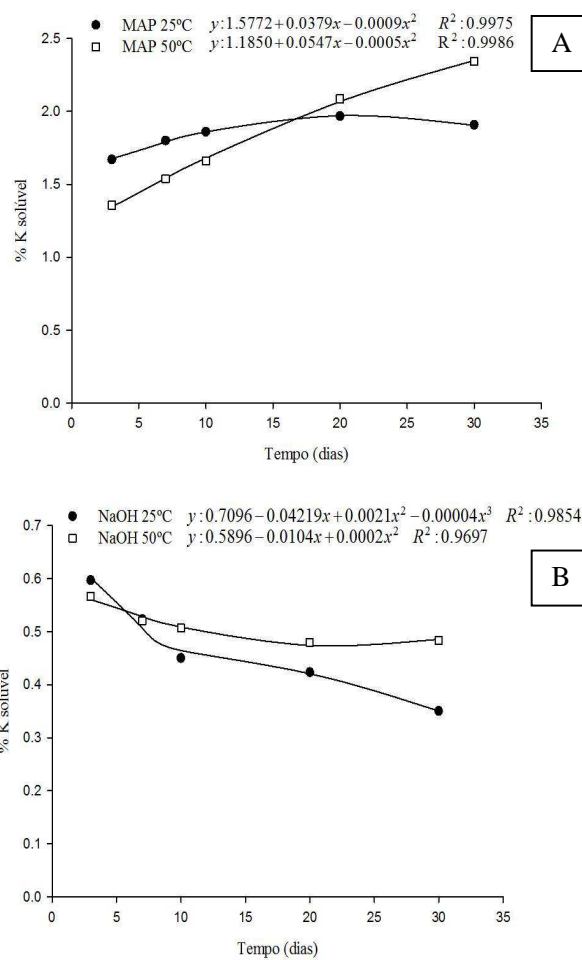
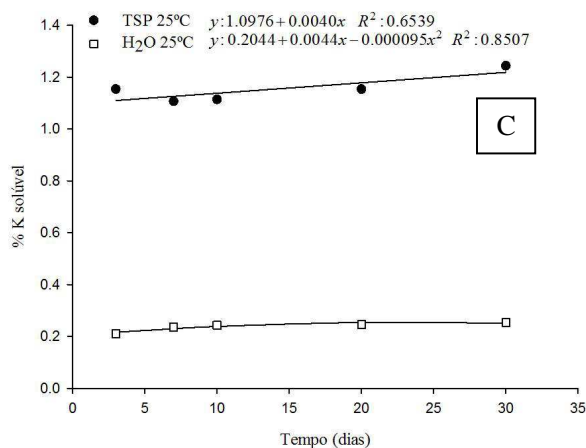


Figura 4 Porcentagem de potássio solúvel (%K sol) em função do tempo de reação (dias) para a rocha glauconita com o uso dos extratores: A – $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ - MAP e B – NaOH e C - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - TSP e H_2O (...continua...)



A quantificação dos principais elementos formadores dos minerais que compõem as rochas estudadas, realizada aos 3 (tempo inicial) e aos 30 dias após a reação (tempo final), para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e água, nas temperaturas de 25 °C e 50°C, é apresentada na Tabela 8.

Em termos absolutos, o extrator $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ promoveu a maior solubilização dos elementos presentes nos minerais componentes das rochas em estudo. No estudo petrográfico da rocha sienito nefelínico verifica-se como principal mineral componente, o feldspatoide nefelina [$\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$] (39%), sendo incluídos nesta quantificação os minerais leucita (KAlSi_2O_6), um feldspatoide rico em K; analcita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), que corresponde à fase dominante no processo de intemperismo da leucita (GIANNETTI; MASI, 1989) e também o K-feldspato sanidina (KAlSi_3O_8), compondo 31,77% da rocha.

Para esta rocha, o sódio (Na) apresentou alta solubilidade para os extratores $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Considerando a baixa estabilidade dos feldspatoídes e a alta suscetibilidade ao intemperismo, pode-se inferir que os extratores estão promovendo a dissolução destes minerais, ocasionando, além da

liberação do Na e de outros elementos, a solubilização do K, nutriente alvo do presente trabalho.

Na rocha composta pelo mineral biotita modificada, de fórmula química $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$, verifica-se, para os extratores $NH_4(H_2PO_4)$ e $Ca(H_2PO_4)_2$, consideráveis quantidades de ferro (Fe) e magnésio (Mg) em solução, fato que sugere a intemperização deste filossilicato ferromagnésiano. No extrator $NH_4(H_2PO_4)$, as quantidades elevadas de cálcio podem estar relacionadas à alteração do mineral albita, um plagioclásio sódico cálcico $[(Na_{1-0,9},Ca_{0-0,1})Al(Al_{0-0,1},Si_{1-0,9})Si_2O_8]$ que, quando comparado aos outros minerais presentes na rocha biotita modificada, tais como feldspato potássico e quartzo, é considerado menos estável, com menor resistência ao intemperismo, de acordo com a série de Goldich (GOLDICH, 1938).

Os minerais presentes na rocha glauconita descritos pela análise petrográfica (capítulo 1) foram as micas sericita $[KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$ e glauconita $[(K, Na)(Fe^{3+}, Al, Mg)_2((Si, Al)_4O_{10})(OH)_2]$, o plagioclásio sódico-cálcico albita $[(Na_{1-0,9},Ca_{0-0,1})Al(Al_{0-0,1},Si_{1-0,9})Si_2O_8]$ e quartzo (SiO_2). Elevados valores dos elementos ferro (Fe) e Mg para os tratamentos com os extratores $NH_4(H_2PO_4)$ e $Ca(H_2PO_4)_2$ (Tabela 8) podem sugerir o intemperismo do mineral glauconita.

Com relação aos elementos tóxicos que poderiam ser também solubilizados pelos extratores utilizados no presente estudo, tais como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr) e mercúrio (Hg), e também os elementos bário (Ba) e cobre (Cu), estes apresentaram leituras abaixo do limite de detecção do aparelho ICP-OES ($<0,001mg L^{-1}$) e, por isso, não foram apresentados. Seus valores também são inferiores aos limites máximos admitidos para fertilizantes minerais com K, conforme a Instrução Normativa nº 27 (BRASIL, 2006).

Tabela 8 Análise elementar das soluções MAP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - 1M), TSP ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ – 0,07M) e água, aos 3 e 30 dias após a reação com as rochas biotita modificada, sienito nefelínico e glauconita, sob as temperaturas de 25 °C e 50 °C

Extrator	Rocha	Tempo (dias)	Al	Si	Fe	Ca	Mg	Na	Mn	Zn	Sr
			mg kg ⁻¹								
$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)/$ 25 °C	Bio	3	17,5	402,7	8	714,6	127,5	96,1	37,9	1	2,1
		30	20,3	1085,5	52,9	711	330,9	10,3	64,7	1,6	3
	Fon	3	87,6	2855,6	1,8	1325	178,7	8230	42	1,6	13,4
		30	122,9	1370,6	8,3	998,7	2,4	11670	3,5	1,3	43,7
	Glau	3	39,6	951,3	34,1	<LD	298,1	6,3	31,4	1,1	1,5
		30	11,5	1051,3	31,6	<LD	364,5	6,9	51,3	<LD	1,5
$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)/$ 50 °C	Bio	3	50,9	1085,4	55,3	670,2	319	31	59,2	1,4	1,4
		30	38,3	1595	14,5	792,5	824,3	19,9	60,6	0,9	4,3
	Fon	3	72,5	1521,4	<LD	574,6	139,1	15680	23,4	1,4	3,3
		30	271,8	1326,1	2,2	897,1	62,4	18010	48,9	3,2	9,2
	Glau	3	44,6	1401,9	51,5	243,3	360,2	7,4	45,8	1,5	1,4
		30	7,6	1447,4	<LD	245,9	976,7	11	47,2	<LD	1,2
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2/$ 25 °C	Bio	3	10,2	246,7	2,5	n.d.	102,3	25,7	32,3	1,5	<LD
		30	7,6	737,6	2,1	n.d.	248,9	190	48,1	<LD	<LD
	Fon	3	155,1	6432	<LD	n.d.	72,4	3161,9	11,4	<LD	18,7
		30	309	7507,2	<LD	n.d.	41,6	4201,5	2,5	<LD	<LD
	Glau	3	15,9	705,9	<LD	n.d.	267,5	16,6	23,7	<LD	<LD
		30	11	943,4	1,4	n.d.	308,9	23,4	41,5	<LD	<LD
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2/$ 50 °C	Bio	3	5,9	834,9	5,9	n.d.	254,9	133	42,7	<LD	<LD
		30	4,3	1696,3	2,5	n.d.	544,3	81,7	62,9	<LD	<LD
	Fon	3	65,2	4584,5	<LD	n.d.	78,8	2307,5	13,6	<LD	50,4
		30	82	4226,3	<LD	n.d.	90,4	2505,9	10,1	<LD	23,2
	Glau	3	11,6	1178,4	1,5	n.d.	304,7	21,2	26,7	<LD	<LD
		30	5,2	1602	1,5	n.d.	385,6	22,4	61,8	1,6	<LD

Tabela 8, continuação

Extrator	Rocha	Tempo (dias)	Al	Si	Fe	Ca	Mg	Na	Mn	Zn	Sr
			mg kg ⁻¹								
Água/ 25 °C	Bio	3	<LD	17	<LD	81	5,8	30,4	<LD	<LD	<LD
		30	<LD	26	<LD	155,1	6,4	18,8	<LD	<LD	<LD
	Fon	3	1,2	17,1	<LD	45,2	2,9	385	<LD	<LD	4,4
		30	6,2	31	1	60,6	4,6	458	<LD	<LD	5,6
	Glau	3	<LD	82,1	<LD	4,2	3	12,9	<LD	<LD	<LD
		30	<LD	139,7	<LD	12	9,5	19,4	<LD	<LD	<LD
Água/ 50°C	Bio	3	<LD	51,1	<LD	172,3	9,8	82,9	<LD	<LD	<LD
		30	<LD	68,1	<LD	169,2	10,1	129	<LD	<LD	<LD
	Fon	3	1,7	29,7	<LD	47,1	3,4	539	<LD	<LD	4,4
		30	1,5	53,7	<LD	78,3	7	904	<LD	<LD	7,5
	Glau	3	60,9	378,5	86,7	8,5	32,4	15	<LD	<LD	<LD
		30	151	658,5	<LD	12,9	68,6	20,3	2,7	<LD	<LD

n.d.: elemento não determinado; <L.D.: elemento abaixo do limite de detecção (<0.001mg L⁻¹)

4 CONCLUSÕES

O tempo de reação, a temperatura e os extratores influenciaram os teores de K solubilizado nas rochas estudadas

Os extratores que promoveram maior solubilidade estimada pelos teores de potássio solúvel (%K sol) para as rochas biotita modificada, sienito nefelínico e glauconita foram, em ordem decrescente, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 > \text{NaOH} > \text{H}_2\text{O}$.

Uma proposição da sequência de intemperismo das rochas, baseado na porcentagem de potássio solúvel (%Ksol), em ordem decrescente, seria: sienito nefelínico > glauconita > biotita modificada.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS. **Anuário estatístico setor de fertilizantes**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 23 ago. 2013.

BASSETT, W. A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. **Bulletin of the Geological Society of America**, Washington, v. 71, p. 449-456, Apr. 1960.

BIBI, I.; SINGH, B.; SILVESTER, E. Dissolution of illite in saline-acidic solutions at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 75, p. 3237-3249, Mar. 2011.

BRADY, P. V. Silica surface chemistry at elevated temperatures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 56, p. 2941-2946, Apr. 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa SDA nº 27**, de 5 de junho de 2006. Aprova os limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidas nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes destinados à agricultura. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=76854>>. Acesso em: 1 maio 2013.

CAMA, J.; METZ, V.; GANOR, J. The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 66, n. 22, p. 3913-3926, May 2002.

CHOU, L.; WOLLAST, R. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 48, p. 2205-2217, 1984.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, nov./dez. 2011.

GIANNETTI, B.; MASI, U. Trace-element behavior during weathering of leucite in potassic rocks from the Roccamonfina volcano (Campania, southern Italy) and environmental implications. **Lithos**, Amsterdam, v. 22, n. 4, p. 317-324, Apr. 1989.

GOLDICH, S. S. A study in rock weathering. **The Journal of Geology**, Chicago, v. 46, n. 1, p. 17-58, Jan./Feb. 1938.

GUDBRANDSSON, S. et al. An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 \leq \text{pH} \leq 11$ and temperatures from 5 to 75°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 75, p. 5496-5509, July 2011.

GUIDRY, M. W.; MACKENZIE, F. T. Experimental studies of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium and temperature on dissolution rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 67, n. 16, p. 2949-2963, Apr. 2003.

KNAUSS, K. G.; WOLERY, T. J. Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 53, p. 1493-1501, Apr. 1989.

KUWAHARA, Y.; AOKI, Y. Dissolution process of phlogopite in acid solutions. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 43, n. 1, p. 39-50, 1995.

LASAGA, A. C. et al. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 58, n. 10, p. 2361-2386, 1994.

MAHAN, B. M. **Química**: um curso universitário. São Paulo: E. Blücher, 2003. 582 p.

MARTINS, J. C.; MARTINS, E. S.; REATTO, A. **Revisão de intemperismo de micas**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2004. 48 p.

NAGY, K. L.; LASAGA, A. C. Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 56, p. 3093-3111, Nov. 1992.

PINTO, M. G. F. **Manual medição in loco**: temperatura, pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido. Brasília: CPRM, 2007. 51 p. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/manual_medicoes_T_%20pH_OD.pdf>. Acesso em: 10 maio 2013.

SANTANA, G. P. **Equilíbrio químico**. São Paulo: Clube da Química, 2013. 177 p. Disponível em: <<http://www.clubedaquimica.com/attachments/article/81/equilibrio.pdf>>. Acesso em: 6 nov. 2013.

SILVA, A. A. S. da et al. Caracterização do verdete de Cedro do Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Holos**, Rio Claro, v. 28, n. 5, p. 42-51, 2012.

STRAATEN, P. van. **Rocks for crops**: agrominerals of Sub-Saharan Africa. Nairobi: ICRAF, 2002. 338 p.

WOLLAST, R. Kinetics of the alteration of K feldspar in buffered solutions at low temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 31, p. 635-648, 1967.

ZHOU, J. M.; HUANG, P. M. Kinetics and mechanisms of monoammonium phosphate-induced potassium release from selected potassium-bearing minerals. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 86, n. 5, p. 799-811, Sept. 2006.

ZHOU, J. M.; HUANG, P. M. Kinetics of potassium release from illite as influenced by different phosphates. **Geoderma**, Amsterdam, v. 138, p. 221-228, Nov. 2006.