

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**  
**DOCTORADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**SABRINA BRITO GRANADOS**

**DESEMPENHO DE REMINERALIZADORES DO SOLO APÓS**  
**TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES, COM**  
**ÊNFASE NA DISPONIBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO ÀS PLANTAS**

**LAGES, SC**

**2024**

**SABRINA BRITO GRANADOS**

**DESEMPENHO DE REMINERALIZADORES DO SOLO APÓS  
TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES, COM  
ÊNFASE NA DISPONIBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO ÀS PLANTAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo, na área de concentração Química e Fertilidade do Solo.

Orientador: Ph.D. Paulo Roberto Ernani

**LAGES, SC**

**2024**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da  
Biblioteca Universitária Udesc,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

BRITO GRANADOS, SABRINA

Desempenho de remineralizadores do solo após tratamentos químicos para liberação de nutrientes, com ênfase na disponibilização de potássio às plantas / SABRINA BRITO GRANADOS. -- 2024.

112 p.

Orientador: PAULO ROBERTO ERNANI

Tese (doutorado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação, Lages, 2024.

1. Fonolito. 2. Olivina-melilito. 3. Ácidos orgânicos. 4. Fertilização potássica. I. ERNANI, PAULO ROBERTO. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação. III. Título.

**SABRINA BRITO GRANADOS**

**DESEMPENHO DE REMINERALIZADORES DO SOLO APÓS  
TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES, COM  
ÊNFASE NA DISPONIBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO ÀS PLANTAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo, na área de concentração Química e Fertilidade do Solo.

Orientador: Ph.D. Paulo Roberto Ernani

**BANCA EXAMINADORA**

Orientador: \_\_\_\_\_

Ph.D. Paulo Roberto Ernani  
CAV/UEDESC

Membros: \_\_\_\_\_

Dra. SUELI HEBERLE MAFRA  
Centro de Educação Profissional Caetano Costa

\_\_\_\_\_  
Dra. GENICELLI MAFRA RIBEIRO  
GMR Consultoria Agrosustentável

\_\_\_\_\_  
Dra. MARLIZE NARA CIOTTA  
EPAGRI /EEL

\_\_\_\_\_  
Dr. PAULO CÉSAR CASSOL  
CAV/UEDESC

**Lages, 29 de maio de 2024**

Aos meus pais, Francisco e Cecilia, que sempre  
me incentivaram para estudar e acreditam  
fortemente em mim.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Francisco e Cecília, e à minha irmã Yamile, meu profundo apreço pelo amor infinito e pelo apoio constante que sempre me brindam. Vocês preenchem meu coração de gratidão. Ao meu companheiro de vida, Juan, gratidão pelo apoio incondicional, pela companhia e pela paciência demonstrada ao longo de todo este processo. Obrigado por sempre segurar minha mão nesta jornada.

Ao professor Paulo Roberto Ernani, agradeço pela orientação precisa e pelo acompanhamento assíduo. Ao Professor Paulo Cesar Cassol, pelo apoio na concepção e realização deste trabalho. Ao Professor Álvaro Mafra, pela oportunidade de realizar minha pós-graduação neste país, Brasil. A todos os professores da pós-graduação, Mari Lucia, Jackson, Jaime e David, pelos ensinamentos e pelo acompanhamento nesta fase importante da minha vida acadêmica. Ao querido professor e amigo Milton, minha gratidão pelas sugestões e pela disponibilidade em auxiliar neste trabalho, além dos momentos compartilhados. Ao pessoal administrativo da pós-graduação, Melissa, Leandro e Ederson Padilha, pela disposição e auxílio nos trâmites burocráticos, além dos momentos de conversa compartilhados.

À família Lourenço, minha família brasileira, meu profundo agradecimento pelo apoio e acolhimento desde o meu primeiro dia neste país. O carinho imenso e os momentos compartilhados, especialmente com dona Célia, Daiane e Isabele, que serão sempre lembradas com carinho. Ao meu caro amigo André, agradeço por sua constante presença e pelo contato mantido ao longo do tempo, além dos inúmeros momentos de risadas e descontração compartilhados.

Aos colegas e amigos da pós-graduação, Diana, Daniel, Luana, Rodolfo, meu agradecimento pela amizade e pelo companheirismo durante esta jornada. Ao meu fiel e incansável bolsista Mario, expresse minha gratidão pelas horas de trabalho dedicadas e pelos momentos de descontração no laboratório. À Genicelli Mafra, pela disposição em ajudar e fornecer os pós de rocha fundamentais para esta pesquisa. À Sueli, por aceitar fazer parte deste trabalho e pela amizade oferecida. À empresa Dinamisa Agrominerais, pela concessão da matéria-prima, os pós de rocha, que foram o ponto de partida para esta pesquisa e representam uma alternativa para uma agricultura mais sustentável.

Ao Programa de Bolsas de Monitoria de Pós-Graduação - PROMOP, da UDESC, agradeço pela concessão da bolsa de estudos que tornou possível a realização deste trabalho.

Aos meus amigos de longa data, Javi, Katy, Julito, Sami, Adrian, Greta e Rosita meu sincero agradecimento por estarem presentes mesmo à distância temporal e geográfica. Aos amigos e professores da minha alma mater, La Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, especialmente ao Gustavo Fermín e Lina Sarmiento, expresse minha gratidão por serem fontes de inspiração para minha trajetória até aqui.

Por fim, meu imenso agradecimento a este grande país, Brasil, que me acolheu e me fez sentir em casa.

“Essencialmente, toda a vida depende do solo... não pode haver vida sem o solo e nem solo sem vida; eles evoluíram juntos”  
Charles E. Kellogg, Anuário de Agricultura do USDA, 1938

## RESUMO

Os pós de rocha surgiram como alternativa para fertilizar o solo e fornecer nutrientes às plantas, principalmente o potássio. O uso desse material, definido como remineralizador pela Legislação brasileira, pode substituir parte da demanda por fertilizantes solúveis. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de duas rochas silicáticas, fonolito e olivina-melilitito, na liberação de K para as plantas, previamente tratadas ou não com ácidos. Os ácidos orgânicos foram adicionados às rochas na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e na relação de 1:1 (massa/massa) da solução ácida e da rocha, e em seguida incubadas por 60 dias, em laboratório. A composição química das rochas foi quantificada por energia dispersível de raios X (EDX) e por digestão nítrica, para sua aplicação no solo. O experimento com solo foi conduzido em casa de vegetação, em vasos com 3,5 kg contendo Nitossolo. Este foi submetido à calagem para atingir pH 6,0 seguido por cultivos sucessivos de trigo e milho, sem adição prévia de K, para esgotar este nutriente no solo. Em seguida, foram aplicados os tratamentos com potássio, que consistiram de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, na forma de rochas moídas, fonolito e olivina-melilitito, aplicadas puras e previamente tratadas com ácido cítrico e ácido húmico, além de cinco doses de K na forma de KCl ( $12,5$ ;  $25$ ;  $50$ ;  $100$  e  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K) e uma testemunha, sem fertilização com K, perfazendo um total de 12 tratamentos. Usou-se o delineamento experimental de blocos casualizados, com 3 repetições. Realizaram-se três ciclos de cultivo sucessivos em casa de vegetação, respectivamente, alho, milho e milho. Ao final de cada cultivo, foi determinada a massa seca das plantas e os teores de K absorvido pela biomassa produzida. O tecido vegetal foi digerido com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, e o K determinado por espectrofotometria de emissão de chama. No solo, foi feita a caracterização química completa, os teores de K trocável foram extraídos com acetato de amônio, o K não trocável determinado através de digestão nítrica. Os resultados das rochas foram analisados por meio de contrastes lineares, e na curva de resposta de KCl foi feito o ajuste de regressão linear ou quadrática. Na incubação ácida das rochas, observou-se que a condutividade elétrica e o pH foram maiores para a rocha olivina-melilitito do que para a rocha fonolito, especialmente na presença do tratamento com ácido cítrico, indicando um aumento substancial na solubilidade, provavelmente devido à moagem do material e à presença de uma fração mais fina e rapidamente solúvel, assim como maiores teores de Ca na estrutura dessa rocha. A análise elementar das rochas revelou um fonolito com altos teores de K, porém de baixa disponibilidade devido à

estrutura rígida do material, refletida nos altos teores de Si e menores teores de K semitotal. No solo houve uma liberação mais lenta do K das rochas em comparação com o KCl. Não foram observadas diferenças significativas na solubilização de íons entre os tratamentos com ácidos orgânicos nas rochas. No entanto, a composição mineralógica das rochas influenciou sua capacidade de solubilização, destacando a olivina-melilito com maior potencial fertilizante em relação ao fonolito. Quanto ao desenvolvimento das culturas, os tratamentos com KCl e olivina-melilito resultaram em maior produção de biomassa vegetal e quantidades de K absorvidas pelas plantas, enquanto a testemunha e o fonolito apresentaram os menores valores. Essas diferenças foram mais evidentes na segunda cultura (milheto) da sucessão do que na terceira (milho). Este estudo ressalta a viabilidade do uso de remineralizadores como fonte alternativa de K, com destaque para a importância da composição mineralógica das rochas na eficácia do fertilizante.

**Palavras-chave:** fonolito, olivina-melilito, ácidos orgânicos, fertilização potássica

## ABSTRACT

Rock powders emerged as an alternative to fertilize the soil and provide nutrients to plants, especially potassium. The use of this material, defined as remineralizing by Brazilian legislation, can replace part of the demand for soluble fertilizers. Thus, the objective of this work was to evaluate the efficiency of two silicate rocks, phonolite and olivine-melilitite, in releasing K to plants, with and without a previous acid treatment. Organic acids were added to the rocks at a concentration of  $0.06 \text{ mol L}^{-1}$  in a ratio of 1:1 (mass/mass) of acid solution and rock, and then incubated for 60 days in the laboratory. The chemical composition of the rocks was quantified by energy dispersible X-rays (EDX) and by nitric digestion. The experiment was conducted in a greenhouse, using 3.5 kg pots containing an Haplumox. Soil was limed to reach pH 6.0 followed by successive crops of wheat and millet, without prior addition of K to deplete this nutrient in the soil. Then, potassium treatments were applied, which consisted of  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  of K, in the form of ground rocks (phonolite and olivine-melilitite), previously treated or not with citric acid and humic acid, in addition to five rates of K in the form of KCl (12.5, 25; 50, 100 and  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  of K) and a control, without K fertilization, performing a total of 12 treatments, distributed in a randomized block experimental design, with 3 replications. Three successive cultivation cycles were carried out in a greenhouse, respectively for garlic, millet and corn. At the end of each cultivation, the dry mass of the plants and the K levels absorbed by the biomass produced were determined. The plant tissue was digested with sulfuric acid and hydrogen peroxide, and K was determined by flame emission spectrophotometry. In the soil, complete chemical characterization was carried out, exchangeable K levels were extracted with ammonium acetate, and non-exchangeable K was determined through nitric digestion. Results were analyzed using linear contrasts, and linear or quadratic regression adjustment was made to the KCl response curve. In acid incubation of the rocks, it was observed that electrical conductivity and pH were higher for olivine-melilitite than for phonolite, especially in the presence of citric acid treatment, indicating a substantial increase in solubility, probably due to grinding of the material and the presence of a finer and more quickly soluble fraction, as well as higher Ca contents in the structure of this rock. The elemental analysis of the rocks revealed a phonolite with higher K contents, but low availability due to the rigid structure of the material, reflected in the higher Si contents and lower pseudototal K contents. In the soil there was a slower release of K from rocks compared

to KCl. No significant differences were observed in ion solubilization between treatments with organic acids in rocks. However, the mineralogical composition of the rocks influenced their solubilization capacity, highlighting olivine-melilitite with greater fertilizer potential compared to phonolite. Regarding crop development, treatments with KCl and olivine-melilitite resulted in greater production of plant biomass and amounts of K absorbed by plants, while the control and phonolite presented the lowest values. These differences were more evident in the second crop (millet) of the succession than in the third (corn). This study highlights the feasibility of using remineralizers as an alternative source of K, highlighting the importance of the mineralogical composition of the rocks in the effectiveness of the fertilizer, contributing to more sustainable and economically advantageous agricultural practices.

**Keywords:** phonolite, olivine-melilitite, organic acids, potassium fertilization

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Condutividade elétrica de amostras de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), tratadas com soluções de ácido cítrico e ácido húmico na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e submetidas a um período de incubação de 60 dias. Na função quadrática, quando a equação da curva é seguida por (\*) indica significância estatística. .... 40
- Figura 2 - Valores de pH de amostras de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), tratadas com soluções de ácido cítrico e ácido húmico na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e submetidas a um período de incubação de 60 dias. Na função quadrática, quando a equação da curva é seguida por (\*) indica significância estatística. .... 41
- Figura 3 - Potássio trocável no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl sem a utilização de plantas. Média de três repetições..... 62
- Figura 4 - Potássio trocável no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl ou de rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O). Média de três repetições. .... 63
- Figura 5 - Potássio não trocável no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl no solo, em laboratório, sem a utilização de plantas. Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável..... 64
- Figura 6 - Potássio não trocável determinado no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl ou de rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O). Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável. .... 64
- Figura 7 - Potássio trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições..... 65
- Figura 8 - Potássio trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições..... 66

- Figura 9 - Potássio não trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável. .... 66
- Figura 10 - Potássio não trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável. .... 67
- Figura 11 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e fonolito (F), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após dois ciclos de cultura (alho-milho). Média de três repetições. .... 68
- Figura 12 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após dois ciclos de cultura (alho-milho). Média de três repetições. .... 69
- Figura 13 - Potássio não trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após dois ciclos de cultura (alho-milho). Média de três repetições. .... 70
- Figura 14 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e fonolito (F), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após três ciclos de cultura (alho-milho-milho). Média de três repetições. .... 72
- Figura 15 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após três ciclos de cultura (alho-milho-milho). Média de três repetições. .... 72
- Figura 16 – Potássio não trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após três ciclos de cultura (alho-milho-milho). Média de três repetições. .... 73

- Figura 17 - Relação entre os valores de K trocável extraídos do Nitossolo pelos métodos de Mehlich 1 e acetato de amônio a pH 7, em amostras tratadas com rochas potássicas e com doses crescentes de KCl, 15 dias após a incubação, porém antes do estabelecimento das culturas. .... 74
- Figura 18 - Relação entre os valores de K trocável extraídos do Nitossolo pelos métodos de Mehlich 1 e acetato de amônio a pH 7, em amostras tratadas com rochas potássicas e com doses crescentes de KCl, após três ciclos de cultura (alho-milheto-milho)..... 75
- Figura 19 – Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições..... 76
- Figura 20 – Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições..... 77
- Figura 21 - Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl (direita). Média de três repetições.78
- Figura 22 - Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições. .... 78
- Figura 23 - Potássio absorvido pelo milho em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições..... 80
- Figura 24 - Potássio absorvido pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O) na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições. .... 80
- Figura 25 - Potássio absorvido pelo milho, em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições. .... 81
- Figura 26 - Potássio absorvido pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O) na presença ou

não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições.....	82
Figura 27 - Potássio total absorvido pelo alho, milho e milho, em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm <sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O) e KCl. Média de três repetições. .	83
Figura 28 - Potássio total absorvido pelas culturas de alho, milho e milho, em decorrência da aplicação de 200 mg dm <sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O) na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição percentual média do tamanho de partículas das rochas.....	42
Tabela 2 - Composição elementar dos produtos obtidos de rochas moídas, fonolito e olivina-melilitito, tratadas com solução de ácido cítrico (AC) e ácido húmico (AH), quantificado por energia dispersível de raios-X (EDX).....	43
Tabela 3 - Teores semitotais e solubilizados de potássio presente nos produtos obtidos de rochas moídas, fonolito e olivina-melilitito, tratadas com solução de ácido cítrico (AC) e ácido húmico (AH) nas concentrações 0,06 mol L <sup>-1</sup> . O primeiro determinado por digestão nítrica, e o segundo por extração do elemento em água, utilizando membrana de celulose de 0,45 mm para determinação dos cátions.....	44
Tabela 4 - Atributos químicos do Nitossolo em seu estado inicial (original) após a coleta no campo, e posterior à aplicação de fertilizantes e calcário.....	61

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>8</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>20</b>
<b>HIPÓTESES .....</b>	<b>21</b>
<b>OBJETIVO .....</b>	<b>21</b>
<b>JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>22</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
<b><u>CAPÍTULO 1 – SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO CONTIDO NAS ROCHAS MOÍDAS, FONOLITO E OLIVINA-MELILITO, COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO E ÁCIDO HÚMICO.....</u></b>	<b><u>30</u></b>
<b>1.1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>31</b>
1.1.1 USO DE ROCHAS MOÍDAS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	31
1.1.3 ÁCIDO HÚMICO .....	34
<b>1.2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
1.2.1 INCUBAÇÃO DAS ROCHAS MOÍDAS EM ÁCIDOS ORGÂNICOS .....	36
1.2.2 ANÁLISES E DETERMINAÇÕES .....	37
<b>1.3 RESULTADOS.....</b>	<b>39</b>
1.3.1 EFEITO DOS TRATAMENTOS NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	39
1.3.2 EFEITOS DOS TRATAMENTOS NO PH.....	40
1.3.3 GRANULOMETRIA DA ROCHA.....	41
1.3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA .....	42
<b>1.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS: INCUBAÇÃO DE ROCHAS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS .....</b>	<b>45</b>
1.4.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DURANTE A INCUBAÇÃO .....	45
1.4.2 PH DURANTE A INCUBAÇÃO.....	47
1.4.3 POTÁSSIO TOTAL E SOLÚVEL NOS PRODUTOS DE ROCHA COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO FINAL DA INCUBAÇÃO.....	48
<b>1.5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>51</b>
<b><u>CAPÍTULO 2 – POTÁSSIO NO SOLO E SUA ABSORÇÃO PELAS PLANTAS APÓS APLICAÇÃO DE PÓS DE ROCHA TRATADOS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....</u></b>	<b><u>52</u></b>
<b>2.1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
2.2.1 DESENHO EXPERIMENTAL .....	55
2.2.2 COLETA E PREPARO DO SOLO.....	56
2.2.3 APLICAÇÃO DOS TRATAMENTOS NO SOLO E DESEMPENHO NA SUCESSÃO DE CULTURAS, ALHO-MILHETO-MILHO .....	57
2.2.4 ANÁLISES E DETERMINAÇÕES .....	59
<b>2.3 RESULTADOS.....</b>	<b>61</b>
2.3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO: ANTES E DEPOIS DO PREPARO PARA APLICAÇÃO DAS ROCHAS EM EXPERIMENTO DE EFICIÊNCIA AGRONÔMICA.....	61

2.3.2 POTÁSSIO NO SOLO.....	62
2.3.3 ROCHAS COM TRATAMENTOS ÁCIDOS.....	68
2.3.4 CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE K TROCÁVEL.....	73
2.3.5 BIOMASSA PRODUZIDA CULTURAS.....	75
2.3.6 POTÁSSIO ABSORVIDO.....	79
<b>2.4 DISCUSSÃO.....</b>	<b>85</b>
2.4.1 K TROCÁVEL E K NÃO TROCÁVEL NO SOLO.....	85
2.4.2 TRATAMENTOS ÁCIDOS NA ROCHA.....	88
2.4.3 BIOMASSA PRODUZIDA PELOS CULTIVOS.....	91
2.4.5 POTÁSSIO ABSORVIDO PELOS CULTIVOS.....	93
<b>2.5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b><u>REFERÊNCIAS.....</u></b>	<b><u>97</u></b>
<b><u>APÊNDICES.....</u></b>	<b><u>102</u></b>



## INTRODUÇÃO GERAL

A agricultura é uma das principais bases da economia brasileira, em virtude das condições climáticas favoráveis e da aptidão agrícola do território brasileiro. Entretanto, o clima tropical favorece o intemperismo dos minerais do solo e a perda de nutrientes, o que torna os solos brasileiros ácidos e com baixa fertilidade natural. Em consequência, para recuperar e manter a produtividade dos solos, são utilizadas elevadas quantidades de fertilizantes minerais solúveis. Isso coloca o Brasil como o quarto maior consumidor de fertilizantes potássicos do mundo, atrás apenas da China, Índia e dos Estados Unidos, com o consumo global de fertilizantes de aproximadamente 8% (Martins *et al.*, 2008; Ribeiro *et al.*, 2010; Carvalho, 2012; Teixeira *et al.*, 2012; Vegro, 2018; ANDA, 2024; PNF, 2024).

Vale lembrar que em 2023 foram utilizadas 45,8 milhões de toneladas de fertilizante no país, dos quais 39,5 milhões foram importados. Isso reflete que 86 % dos fertilizantes utilizados no território nacional são importados, evidenciando um elevado nível de dependência externa em um mercado dominado por poucos fornecedores de acordo com a ANDA (2024) e o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF, 2024). A alta demanda internacional por alimentos estimula a expansão da produção, assim como o aumento no consumo de fertilizantes solúveis na agricultura brasileira (ANDA, 2024), acentuando a dependência externa do país nesses insumos (Carvalho, 2012). O alto custo de produção dos fertilizantes consome divisas do país progressivamente, agravando a situação com a tendência de queda na produção nacional (ANDA, 2024).

Além disso, os fertilizantes são recursos minerais não renováveis. A tendência de elevação nos preços do gás natural e do petróleo incrementa os custos de transporte, onerando ainda mais o custo dos fertilizantes (Nascimento; Lapido-Loureiro, 2004; Van Straaten, 2006; Vegro, 2018). Essa situação é mais problemática nos países em desenvolvimento, onde o fertilizante potássico é pouco aplicado devido ao seu alto custo, o que eleva à deficiência deste nutriente nas culturas. Em contraste com a aplicação de N e P, os fertilizantes K são aplicados em uma taxa muito menor. Shirale *et al.* (2019) reportaram que menos de 50% do K removido pelas culturas é reabastecido a cada ano, nos países em desenvolvimento incluindo o Sudeste Asiático, África Subsaariana e no Cone Sul da América Latina.

Além disso, os fertilizantes potássicos solúveis suscetíveis à lixiviação de K, especialmente em solos arenosos com pouca argila e matéria orgânica (Ernani, 2016).

Muitos fertilizantes potássicos como o cloreto de potássio (KCl) são sais solúveis que podem, se aplicados em altas quantidades, causar problemas para culturas sensíveis ao excesso de sais (Shirale *et al.*, 2019). Resultando em problemas econômicos e ambientais (Van Straaten, 2006; Ribeiro, 2018; Vegro, 2018).

Por outro lado, algumas rochas silicatadas que contém K e ocorrem em diferentes regiões do Brasil evidenciaram uso potencial como fonte desse nutriente às plantas, porém possuem baixa capacidade de dissolução no solo (Ribeiro *et al.*, 2010). Apesar dos minerais silicáticos não serem tão eficazes quanto os fertilizantes potássicos comerciais, considera-se altamente oportuna e justificável a busca de novas abordagens competitivas que possam acelerar a liberação de K dessas fontes minerais e, com isso, suprir parte da demanda por fertilizantes potássicos da agricultura brasileira.

## **HIPÓTESES**

- a. As rochas potássicas moídas apresentam dissolução parcial e, em consequência, liberam proporção menor do K contido em relação aos fertilizantes potássicos solúveis como o KCl.
- b. A adição de ácidos cítrico e húmico nas rochas fonolito e olivina-melilitito aumentam a taxa de dissolução dos minerais, aumentando a liberação dos nutrientes nelas contidos, principalmente o K.
- c. A dissolução e consequente liberação do K varia entre as rochas potássicas em função da composição mineralógica das mesmas.

## **OBJETIVO**

Avaliar o efeito do tratamento de rochas moídas (fonolito e olivina-melilitito) tratadas com solução de ácidos orgânicos (cítrico e húmico) no aumento da disponibilização de K às plantas após a aplicação das mesmas ao solo.

## JUSTIFICATIVA

O potássio é um dos elementos essenciais para o crescimento de plantas e animais, não sendo possível a vida em plenitude sem o suprimento adequado desse nutriente. Embora as reservas totais de K serem grandes na maioria dos solos, as quantidades de K disponíveis às plantas são pequenas. Aproximadamente 92 a 98 % do K total do solo existe como K mineral estrutural na forma fixa ou não trocável; o restante, de 1 a 2 % está disponível em taxas de liberação de curto e médio prazo, presentes na solução do solo e principalmente nas cargas elétricas negativas (K trocável). Isto indica uma liberação natural lenta do K do solo para as plantas, que pode ser insuficiente para as culturas exigentes em K (Lalitha; Dhakshinamoorthy, 2014; Basak *et al.*, 2017).

Assim, a demanda por fertilizantes potássicos no Brasil tende a crescer de forma contínua. Salienta-se que a proporção média de consumo nacional de N: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: K<sub>2</sub>O foi de 1: 1,5: 1,7 no ano de 2004, enquanto a proporção média mundial foi em torno de 1: 0,4: 0,3. Faz 20 anos que no Brasil a proporção de K e P utilizados na fertilização é expressivamente maior em relação à proporção média mundial, o que coloca o Brasil numa posição de alta dependência externa devido às altas taxas de consumo e baixas taxas de produção de fertilizantes (Nascimento *et al.*, 2008).

Atualmente as vendas de fertilizante no mercado brasileiro no mês de janeiro de 2024 totalizaram 3.708 mil toneladas, registrando um crescimento de 8,3 % em relação a janeiro de 2023. Além disso, a importação de fertilizantes intermediários, em janeiro de 2024, foi de 2.931 mil toneladas, indicando um crescimento de 14,5 % em relação ao mesmo período de 2023, segundo dados da ANDA (2024) e do PNF (2024). Além disso, os altos custos dos fertilizantes e a crescente preocupação com os impactos ambientais que esses insumos podem causar, tornam ainda mais importante a busca por alternativas de fertilização potássica, que possam agregar vantagens do ponto de vista econômico e ambiental. Isso reforça a importância de buscar fontes alternativas aos tradicionais fertilizantes altamente solúveis, constituídos por cloretos e sulfatos de potássio, obtidos a partir de depósitos sedimentares de sais ricos em K (Martins *et al.*, 2008; Shirale *et al.*, 2019).

Diversas rochas, que se enquadram na legislação brasileira como remineralizadores do solo (BRASIL, 2013), e comumente denominados de “pó de rocha”, têm mostrado potencial para uso no solo, e isso pode diminuir a dependência externa do Brasil em fertilizantes (Nascimento; Lápido-Loureiro, 2004; Martins *et al.*, 2008;

Nascimento *et al.*, 2008; Carvalho, 2012; Teixeira *et al.*, 2012; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020). Portanto, entre as alternativas para aumentar a oferta de fontes de K para agricultura brasileira, destacam-se o uso de rochas silicatadas que contém K e outros nutrientes. Esse recurso ainda tem sido pouco explorado comercialmente, devido ao conhecimento escasso sobre seu potencial, à falta de disponibilidade no mercado (Ribeiro, 2018) e a sua baixa taxa de dissolução no solo.

Porém, considerando a escassez e a falta de sustentabilidade das fontes tradicionais de K, torna-se necessário o desenvolvimento de novas alternativas para uso na fertilização, a exemplo do uso de rochas moídas (Nascimento *et al.*, 2008; Teixeira *et al.*, 2012; Ribeiro, 2018). Contudo, os fertilizantes potássicos convencionais continuarão a predominar na agricultura devido à alta solubilidade (solúveis em água) e fácil disponibilidade para as plantas (Shirale *et al.*, 2019). Considerando a baixa reatividade das rochas em geral, também se faz necessário o desenvolvimento de novos tratamentos para aumentar a dissolução das mesmas e, conseqüentemente, a eficiência desses materiais como fertilizantes, principalmente como fontes de K. De fato, estudos revelam que estas rochas podem ser aplicadas aos solos e serem submetidas a tratamentos químicos ou biológicos (Carvalho, 2012). Nesse sentido, destacam-se os tratamentos com ácidos orgânicos (ácidos cítrico e húmico), que podem favorecer a dissolução dos minerais contidos nesses materiais, de forma gradual, modificando assim a fertilidade do solo.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na antiguidade, o potássio era obtido a partir de fontes naturais como cinzas de madeira e salmouras de sal marinho, porém em quantidades muito pequenas. Com o tempo, o mineral começou a ser explorado em várias minas ao redor do mundo, principalmente no hemisfério norte, pois o sul é consideravelmente pobre em depósitos de K. No Brasil, existe somente a mina Taquari-Vassoras (SE) em operação, que atende menos de 10% da necessidade do país em K, a partir de silvita (KCl) e da carnalita [KMgCl<sub>3</sub>.6(H<sub>2</sub>O)] (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

O solo é um dos principais componentes do ecossistema agrícola que pode ser modificado facilmente pelo homem. Nas regiões tropicais, como ocorre em grande parte do território brasileiro, há predominância de solos com carga variável, normalmente ácidos. Nesses solos, a correção da acidez é feita pela calagem, prática considerada necessária para se obter boas produtividades agrícolas. O aumento do pH dos solos brasileiros pode afetar a disponibilidade de K às plantas em decorrência das alterações produzidas no equilíbrio das formas disponíveis de K, pelo poder tampão do K no solo, e pela modificação do número de cargas elétricas negativas (Ernani, 2016; Duarte *et al.*, 2013).

Como alternativa complementar às fertilizações com fontes minerais solúveis, surgiu a aplicação de rochas moídas (RM), popularmente conhecida como aplicação de pó-de-rocha ou “rochagem”. Esta é uma prática que consiste na adição de materiais de natureza mineral silicatados, que são submetidos a processos de moagem para diminuição do tamanho de partículas, visando o incremento da dissolução do material, ou seja, sua reatividade e, com isso, aumentando a liberação de compostos de K solúveis (Priyono; Gilkes, 2008; Nascimento, 2008).

A adição de RMs ao solo para uso agrícola é uma prática conhecida desde a antiguidade. Vários estudos foram feitos até que os remineralizadores de solo e fertilizantes naturais fossem contemplados na legislação. Existem resultados de uso de rochas com fins agrícolas desde 1898, com os estudos do Dr. Julius Hensel, especialista em química agrícola. O pesquisador alemão foi o primeiro a propor o uso de ‘farinha de rocha’ como fertilizante químico após observar os efeitos positivo destes resíduos sobre as plantas do seu jardim. Posteriormente, no século XX, foram publicados os trabalhos de Ilchenko (1955) e Guimarães (1955, sobre a ‘utilização agrícola dos sienitos nefelínicos do Planalto de Poços de Caldas, MG’). Na década dos anos 1970/80, foram

desenvolvidos os trabalhos de Leonardos, Fyfe e Kromberg (1970/80), sobre ‘O uso de rochas moídas em sistemas lateríticos’. No ano 1980, foi criada a Lei nº 6.894/1980 (Lei dos Fertilizantes), e em 2004 saiu o Decreto nº 4.954/2004. Posteriormente, em 2012, foi criado um Grupo de Trabalho (GT) de “Normatização dos Pós de Rocha”, composto por representantes do Ministério de Minas e Energia (MME), Ciência Tecnologia e Inovação (MCTI) e Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Petrobras, Embrapa Cerrados e Universidades Federais. Como resultado, no final do mesmo ano houve a aprovação do “Projeto de Lei no Senado Federal” (PLS 212/2012) que, em sua ementa define “*os remineralizadores, como uma categoria de insumo agrícola*”. Em 2013, com a Publicação do Decreto Nº 8.059/2013, e a aprovação do Projeto de Lei na Câmara dos Deputados e sanção da Lei 12.890/2013, houve a regulamentação da Rochagem. O Decreto tem sofrido diversas alterações desde 2014, até o Lançamento do Plano Nacional de Fertilizantes, no DEC. Nº 10.991, de 11 de março de 2022 (ABRAFEN, 2022).

A regulamentação da Lei 12890/2013 considera a prática da *Rochagem* como o uso de todo material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo (ABRAFEN, 2022). Dentro do uso destes materiais, alguns silicatos ricos em K, tais como os feldspatos potássicos, a muscovita e a leucita, não são consideradas fontes importantes desse nutriente, já que não são tão eficazes quanto os fertilizantes potássicos comerciais, sendo não solúveis em água, pois suas estruturas se rompem com dificuldade, por meios artificiais como é a moagem (Nascimento; Lapido-Loureiro, 2004; Basak *et al.*, 2017).

O potencial fertilizante dos remineralizadores é determinado pela solubilidade das formas de K e P presentes nas rochas, dependendo das características químicas, mineralógicas e físicas de cada material e da sua granulometria. Além disso, é influenciado pelas condições climáticas e edafológicas, como mineralogia, textura e composição orgânica do solo, assim como pela atividade microbiana na região da rizosfera (Nascimento; Lapido-Loureiro, 2004; Van Straaten, 2006; Basak *et al.*, 2017). Esse potencial também pode ser afetado pelas espécies cultivadas, que influenciam a disponibilidade do nutriente no solo. O tipo de plantas e sua arquitetura radicular desempenham um papel vital na liberação de K dos minerais. Um estudo com mica flogopita e feldspatos de potássio melhoraram o rendimento e a absorção de K pelo arroz, cultivado em solo arenoso, naturalmente pobres em K (Basak *et al.*, 2017).

Além da estrutura radicular, a distribuição das formas de K no solo mantêm um equilíbrio, onde a baixa disponibilidade de K no solo estimularia a solubilização das frações minerais (Lalitha; Dhakshinamoorthy, 2014). Desta forma, esses minerais podem ser fornecedores de K em solos altamente intemperizados, onde a eficiência do uso de fertilizantes solúveis pode ser baixa. Por exemplo, a aplicação de feldspato potássico serviu como alternativa ao uso de KCl na Colômbia, onde as condições econômicas e agrícolas, incluindo a ocorrência de Latossolos, causaram problemas com o uso de KCl. O teor inicial de K do solo também influencia a eficácia dos minerais, onde sua aplicação é bastante eficaz, particularmente em solos deficientes em K (Basak *et al.*, 2017).

Oficialmente, os remineralizadores devem atender certos requisitos estabelecidos na legislação quanto às suas propriedades, e estes são: uma soma de bases maior do que 9 %; teores de K maiores do que 1%; teores de As, Hg, Cd, Pb dentro dos limites máximos permitido para insumos utilizados na área agrícola, frações granulométricas aceitáveis, teores de SiO<sub>2</sub> livre ausente, sem quartzo na análise petrográfica, e quantidades expressivas de P total (BRASIL, 2013; Almeida *et al.*, 2018).

Algumas das rochas com potencial de uso agrônômico incluem as silicáticas multinutrientes, com distribuição no território brasileiro, também definidas como agrominerais silicáticos (Harley; Gilkes, 2000; Van Straaten, 2006). A utilização dessas rochas apresenta potencial fornecedor de diversos nutrientes para sistemas de produção agrícola, isolado ou em complementação aos fertilizantes solúveis, que normalmente só fornecem os macronutrientes principais N, P e K (Harley; Gilkes, 2000; Souza *et al.*, 2017). Essas rochas são compostas por uma variedade de minerais. Os mais testados em estudos de fertilidade incluem, biotita, flogopita, feldspatoides, feldspatos, granito, glauconita, gnaisse, e minerais máficos, que apresentam teores consideráveis de K, Ca, Mg, Si e outros nutrientes (Nascimento; Lapidou-Loureiro, 2004; Teixeira *et al.*, 2012; Basak *et al.*, 2017; Souza *et al.*, 2017; Ribeiro, 2018). Duas das rochas com potencial remineralizador do solo, com ampla disponibilidade no Estado de Santa Catarina, são o fonolito e a olivina-melilitito, devido aos conteúdos de elementos nutrientes que elas têm, além de sua capacidade de liberação de tais elementos (Teixeira *et al.*, 2012; Ribeiro, 2018).

A rocha fonolito utilizada nesse estudo provém do “Domo Alcalino de Lages”, com expressiva ocorrência na região de Lages, e disponível na serra Catarinense e em todo o estados de Santa Catarina. Esta é uma rocha de origem vulcânica, na sua composição mineralógica há predomínio de feldspato potássico, plagioclásios e

feldspatóides, sendo os últimos considerados menos resistentes ao intemperismo do que os primeiros (Nascimento; Lapido-Loureiro, 2004; Ribeiro, 2018). Outros estudos com fonolito também identificaram a presença de feldspato alcalino, egiirina-augita e nefelina como os principais componentes cristalinos, indicando a afinidade sódica da rocha (Aquino *et al.*, 2020). A aplicação in natura de fonolito também resultou em incremento de silício no solo (de 2 para 15 mg kg<sup>-1</sup>) (Tavares *et al.*, 2018). Os elevados teores de óxidos alcalinos enquadram o fonolito como uma rocha alcalina, intermediária, com altos conteúdos de óxido de potássio (cerca de 7% de K<sub>2</sub>O) e sódio, além de nutrientes como Si, Fe, Ca, Mg. Isso estimula o estudo desta rocha como fonte alternativa de fertilizante de liberação lenta de K (Teixeira *et al.*, 2012; Ribeiro, 2018). O aumento de sódio no solo, devido à aplicação contínua de altas doses de fonolito, pode resultar em acúmulos indesejáveis de sais. Porém, estas adubações com fonolito podem ser facilmente controladas com a aplicação conjunta de gesso agrícola (Tavares *et al.*, 2018).

A rocha olivina-melilitito utilizada nesse estudo é proveniente do município de Palmeira, Santa Catarina, e sua alta ocorrência facilita a sua disponibilidade na região. Esta é uma rocha vulcânica, ultrabásica, com teores altos de óxidos de Ca e Mg e baixos teores de óxidos de Si. Destacam-se especialmente pela boa capacidade de liberar K, devido ao fato de os minerais da rocha serem facilmente intemperizáveis e terem uma alta porcentagem de uma fração mais fina que favorece a dissolução dos minerais presentes (Duarte *et al.*, 2013; Ribeiro, 2018). Outro aspecto a considerar são as altas quantidades de flogopitas contida na olivina-melilitito, que, junto com a biotita, são micas de interesse especial fornecedoras de nutrientes para as plantas, que podem também disponibilizar Mg, Zn e Mn (Basak *et al.*, 2017). Elas geralmente apresentam teores de K<sub>2</sub>O maiores ao 10%. Estudos evidenciaram alta potencialidade dessa rocha para aumentar o nível de K nos solos brasileiros (Harley; Gilkes *et al.*, 2000; Shirale *et al.*, 2019). A rocha também apresenta minerais como olivina, apatitas e piroxênios, e as melilitas, que são minerais primários facilmente intemperizáveis (Ribeiro, 2018). Isto que lhe confere uma taxa de solubilização relativamente rápida de P, K e micronutrientes (Duarte *et al.*, 2013; Ribeiro, 2018). “A rocha olivina melilitito cumpre com todos os requisitos para ser considerada um remineralizador, segundo a lei brasileira” (Almeida *et al.*, 2018).

Desta forma, o principal desafio com o uso de rochas e minerais como fertilizantes é aumentar suas solubilidades, para "desbloquear" o K da estrutura do silicato (Shirale *et al.*, 2019). Isso ocorre pelo equilíbrio entre o K trocável com o K da solução do solo, uma vez que este diminui pela remoção pelas culturas, ocorre uma reposição lentamente a

partir do K não trocável, fixado na estrutura mineral. Desta forma, a substituição do K da solução do solo, após esgotado, só acontecerá à medida que o K não trocável possa reabastecer aquela forma de K disponível (Lalitha; Dhakshinamoorthy, 2014; Basak *et al.*, 2017). Para isto, as principais características a serem determinadas nestes potenciais fontes fertilizantes são: a composição do material, sua solubilidade, modo de decomposição, e formas de reação do material com o solo, para assim conhecer a sua eficiência agrônômica (Goedert *et al.*, 1986).

Com este motivo é mantida a busca por modificar a estrutura da rocha e encontrar taxas de liberação de K sincronizadas com as necessidades das plantas (Shirale *et al.*, 2019), reduzindo, como consequência, a quantidade de materiais aplicados ao solo (Van Straaten, 2006; Priyono; Gilkes, 2008). Por exemplo, com as aplicações de RMs com matrizes orgânicas no solo pode destacar-se o incremento do pH e os maiores teores de K e P no solo. No entanto, os incrementos na CTC ocorrem mais com as aplicações de rocha pura segundo Carvalho (2012). Por outro lado, há estudos de laboratório que mostram como a ocorrência natural de compostos húmicos pode extrair grandes quantidades de K da estrutura cristalina de minerais como biotita e flogopita (Shirale *et al.*, 2019). As substâncias orgânicas, produzidas por atividade biológica, atuam através de diferentes mecanismos, liberando  $H^+$  ou ligantes complexantes, aumentando a liberação do K presente em rochas com baixa solubilidade (Pessoa *et al.*, 2015).

Deve ser considerado também o tamanho da partícula, pois a liberação/absorção do K presente nas frações mais finas e reativas do pó de rocha, no início do cultivo, pode influir na diminuição de disponibilidade deste nutriente nos seguintes ciclos (Duarte *et al.*, 2013). Há uma tendência crescente à liberação do K da rocha, que se ajusta a uma equação cinética de 1º ordem, e depende do gradiente de concentração deste elemento no material, assim como da finura das partículas minerais, possivelmente devido aos maiores sítios de troca presentes no material da fração mais fina (Basak *et al.*, 2018). O tempo de reação é mais um fator importante, para possibilitar as reações de solubilização de K quando se espera uma progressiva dissolução da rocha (Pessoa *et al.*, 2015). Não se pode esquecer que a solubilização dos minerais é um processo que também está diretamente relacionado à atividade biológica. Portanto, a liberação de nutrientes dos pós de rocha tende a ser mais efetiva quando sua utilização for realizada de forma concomitante com práticas culturais que estimulem a biota do solo (Carvalho, 2012). Neste sentido, alguns agricultores agroecológicos têm associado a aplicação de RM com diferentes matrizes

orgânicas (Priyono; Gilkes, 2008; Carvalho, 2012; Pessoa *et al.*, 2015; Ribeiro, 2018; Tavares *et al.*, 2018).

Além da liberação gradual do K, o ânion acompanhante destas fontes minerais (com baixa solubilidade) é o silicato. Este último é suscetível à adsorção específica por minerais oxídicos do solo, o que contribui para a menor mobilidade vertical do K para maiores profundidades. Além disso, este efeito também reflete a capacidade das rochas silicáticas para melhorar a CTC do solo, minimizando as perdas de K e outros cátions por processos de lixiviação (Duarte *et al.*, 2013).

## **CAPÍTULO 1 – SOLUBILIZAÇÃO DO POTÁSSIO CONTIDO NAS ROCHAS MOÍDAS, FONOLITO E OLIVINA-MELILITO, COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO E ÁCIDO HÚMICO**

**Resumo:** O uso de rochas silicáticas como potenciais fertilizantes potássicos caracterizam-se por sua dificuldade na solubilização de íons no curto prazo, demandando o desenvolvimento de tratamentos inovadores para aumentar a dissolução. Os tratamentos com ácidos orgânicos representam uma opção viável, que oferecem a dissolução gradual dos minerais presentes nesses materiais. Deste modo, foram testados o ácido cítrico e ácido húmico, adicionados às rochas fonolito e olivina-melilito, na concentração de 0,06 mol L<sup>-1</sup> com uma relação de 1:1 (massa/massa) da solução ácida e da rocha, além de testemunhas, onde as rochas foram misturadas com água deionizada. Na sequência, os tratamentos foram incubados por 60 dias, em laboratório, em temperatura ambiente. Este delineamento resultou em seis tratamentos, com três repetições cada, totalizando 18 unidades experimentais. Foram utilizados vasos de plástico de 300 ml, com tampa, permitindo a circulação do ar. A condutividade elétrica e o pH dos extratos foram monitorados a cada 10 dias. Após este período de incubação, o material foi analisado, por energia dispersível de raios X (EDX) e por digestão nítrica. Os teores de K-solúvel nos produtos de rocha com os ácidos orgânicos foram quantificados após extração em água, seguida de filtragem com membrana de celulose de 0,45 mm para obtenção dos cátions em solução. Observou-se que a condutividade elétrica foi maior para a olivina-melilito do que para fonolito, especialmente na presença do tratamento com ácido cítrico, indicando um aumento substancial na solubilidade, provavelmente devido à moagem do material e à presença de uma fração mais fina e rapidamente solúvel. A análise elementar das rochas revelou que o fonolito apresentava altos teores de K, porém de baixa disponibilidade devido à estrutura rígida do material, refletida nos altos teores de Si e menores teores de K semitotal. Por outro lado, a olivina-melilito liberou maiores quantidades de K para o meio, além de conter altos teores de Ca, Mg e P em sua estrutura, todos potencialmente disponíveis devido à natureza mais intemperizável desta rocha, refletida também nos maiores teores de K semitotal em comparação com o fonolito. Esses resultados destacam o potencial da olivina-melilito como fertilizante, assim como a necessidade de abordagens inovadoras para otimizar a disponibilidade de nutrientes com o uso das rochas silicáticas menos solúveis como o fonolito.

**Palavras chave:** dissolução de K, ácidos orgânicos, rochas silicáticas.

## 1.1 INTRODUÇÃO

### 1.1.1 USO DE ROCHAS MOÍDAS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

O uso de ácidos orgânicos e inorgânicos de baixo peso molecular, em diferentes concentrações, é comum para avaliar o potencial de solubilização de minerais das rochas na tentativa de simular a atividade biológica que ocorre no solo, assim como reações naturais de intemperismo (Priyono; Gilkes, 2008; Silva *et al.*, 2012; Pessoa *et al.*, 2015). Ácidos, oxálicos, cítrico e acético são comumente encontrados na solução de solos ácidos. Estes apresentam tempo de meia-vida curto, e são continuamente produzidos pelos microrganismos e excretados pelas raízes. Dessa forma, contribuem no estabelecimento da atividade de prótons e elétrons da solução do solo (Baldotto; Baldotto, 2014). Sua concentração geralmente é maior na rizosfera, que atua como um sumidouro de uma mistura complexa de vários ácidos orgânicos. Sendo assim, a avaliação de vários extratores permite determinar qual deles tem melhor relação com a absorção de K pela planta fornecida a partir de rochas (Basak *et al.*, 2018).

Embora os ácidos minerais, sulfúrico, nítrico, clorídrico, fluorídrico; sejam bem conhecidos como extratores de K das rochas, há ácidos orgânicos que também podem extrair K eficientemente (Silva *et al.*, 2012; Basak *et al.*, 2018). Ácidos orgânicos, como o ácido acético e o cítrico, comumente encontrados nos solos têm sido utilizados em estudos para a dissolução de minerais silicatados de rochas em condições de laboratório (Priyono; Gilkes, 2008; Hartatik *et al.*, 2019). As moléculas de ácidos orgânicos auxiliam no intemperismo de minerais potássicos de várias maneiras: 1) por meio de transferência de elétrons a partir da ligação à superfície mineral; 2) pela quebra de ligações metal-oxigênio; 3) pela quelação de íons presentes em solução através de seus grupos carboxila; e 4) pela aceleração da taxa de dissolução criando um gradiente entre as concentrações de cátions e ânions na solução (Basak *et al.*, 2017; Shirale *et al.*, 2019).

Nas reações de trocas de íons, cátions solúveis na superfície são geralmente trocados por prótons (equivalentes) do solvente ácido. O próton do grupo carboxila (COOH) dos ácidos orgânicos pode dissociar-se facilmente em carbonila mais um próton ( $\text{COO}^- + \text{H}^+$ ), em valores de pH normal dos solos (Priyono; Gilkes, 2008; Baldotto; Baldotto, 2014). Dessa forma, os prótons dissociados podem agir sobre os remineralizadores, favorecendo a dissolução de cátions como K, Ca, Mg entre outros.

Os ácidos orgânicos também são responsáveis pela complexação de cátions metálicos, especialmente cátions polivalentes como Si e Al. A formação de complexos de superfície de esfera interna de cátions metálicos com ácidos orgânicos seria responsável pelo enfraquecimento das ligações metal-oxigênio, pela protonação de grupos -OH da superfície (Basak *et al.*, 2018), reduzindo, com isso, a concentração de íons na solução. Essas interações entre ácidos e a rede de aluminossilicatos favorece a dissolução destes, resultando em altas taxas de liberação de cátions (Priyono; Gilkes, 2008; Silva *et al.*, 2012; Basak *et al.*, 2018; Ribeiro, 2018). Além disso, a dissolução da rocha também pode ser atribuída à liberação de íons envolvendo o deslocamento de enlaces estruturais das estruturas dos silicatos (Priyono; Gilkes, 2008).

Por outro lado, a respiração microbiana e a degradação do C orgânico particulado (COP) e do C orgânico dissolvido (COD) podem elevar a concentração de ácido carbônico nas superfícies minerais. Isto pode levar a um aumento nas taxas de intemperismo mineral pelo mecanismo de dissolução promovido pelos prótons (Basak *et al.*, 2017).

O aumento na quantidade de cátions dissolvidos vai depender de fatores como: 1) área de superfície do material exposto para a reação de dissolução; 2) proporção da fração de rocha rapidamente solúvel; e 3) da quantidade de sítios reativos na superfície dessas partículas (Priyono; Gilkes, 2008; Basak *et al.*, 2018). A maior liberação de K pelo ácido orgânico, quando há uma diminuição no tamanho das partículas minerais, pode ser devida à atividade intensificada do processo de complexação (Basak *et al.*, 2018).

Durante a dissolução das rochas silicáticas o pH da solução pode aumentar com o aumento do grau de moagem e do tempo de reação no solo. O aumento no pH indica a ocorrência de uma reação de troca de superfície, como acontece nos primeiros estádios da dissolução, onde alguns cátions são liberados da rocha. Isso pode indicar a presença de mecanismos de dissolução assistida por ligantes, já que os cátions polivalentes dissolvidos, principalmente o  $Al^{+3}$ , formam complexos metal-orgânicos, que além de incrementar o gradiente de concentração desses cátions em solução, melhora a taxa de difusão da rocha para o solo (Priyono; Gilkes, 2008; Anda *et al.*, 2015; Aquino *et al.*, 2020). Por outro lado, como a dissolução dos minerais é pequena em valores de pH próximos à neutralidade, a aplicação de rochas silicáticas como fertilizantes deve ser principalmente indicada para solos ácidos (Ribeiro, 2018).

### 1.1.2 ÁCIDO CÍTRICO

Entre os ácidos orgânicos mais comuns nos solos encontram-se os ácidos oxálico, cítrico e acético, os quais ocorrem na solução do solo em concentrações entre 0,001 e 0,01 M (Silva *et al.*, 2012; Shirale *et al.*, 2019). Em função disso, o ácido cítrico pode ser uma boa alternativa para aumentar a solubilidade das rochas e, com isso, aumentar a liberação de nutrientes. Ele é liberado pelas raízes das plantas e ocorre em alta concentração na rizosfera (Ribeiro, 2018; Aquino *et al.*, 2020). Em adição, Tavares *et al.* (2018) sugeriram que o aumento significativo de P disponível no solo, sob condições de campo na estação experimental da Universidade Federal de Viçosa, em Minas Gerais, está relacionado à produção de ácidos orgânicos pelos microrganismos, ressaltando a presença do ácido cítrico. Por outro lado, Basak *et al.* (2017) revelaram que várias espécies de *Bacillus* aumentaram o teor de K solúvel no meio de cultura, através do aumento das taxas de dissolução de minerais silicatos e aluminossilicatos, liberando  $K^+$  e  $SiO_2$  da rede cristalina, principalmente mediante a síntese de ácidos orgânicos, como oxálico, cítrico, tartárico, fumárico, glicólico, etc.

Assim, o ácido cítrico, como solução extratora, é bastante eficiente na solubilização de nutrientes das rochas. Além do efeito ácido mais acentuado, a presença dos seus grupos funcionais -OH e -COOH, permite a formação de complexos metal-orgânicos na solução, favorecendo, portanto, a continuidade das reações químicas, como a dissolução de minerais (Priyono; Gilkes, 2008; Basak *et al.*, 2018; Ribeiro, 2018).

A liberação de K das rochas pelo ácido cítrico é, entretanto, gradualmente diminuída ao longo dos sucessivos eventos de extração, o que não foi observado na extração usando ácido nítrico fervente, uma vez que a estrutura mineral é passível de ser atacada por ácidos minerais fortes, com a substituição dos  $K^+$  por  $H^+$  nas camadas parcialmente abertas, liberando o K da entrecamada do mineral, segundo os resultados obtidos pelo Basak *et al.* (2018). Entretanto a aplicação de ácido cítrico pode simular com razoável aproximação a liberação dos nutrientes das rochas, uma vez que simula as condições prevalentes da solução do solo nos ambientes naturais. Por outro lado, o ácido acético apresenta apenas o efeito ácido, mantém os elementos em solução, retardando a continuidade das reações de dissolução (Ribeiro, 2018).

### 1.1.3 ÁCIDO HÚMICO

Os ácidos húmicos compreendem substâncias formadas por agregados moleculares heterogêneos, estabilizados por pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Eles são importantes como agentes ligantes em complexos organo-minerais (Baldotto; Baldotto, 2014; Ansari *et al.*, 2016). O processo de humificação começa com a transformação da matéria orgânica pela atividade microbiana. Após a atividade inicial, ocorre a estabilização biológica após um tempo. Depois, os resíduos tornam-se energeticamente desfavoráveis para o crescimento microbiano, restando um material com diversidade de grupos funcionais que tende a se estabilizar quimicamente, seguida da reação dessas unidades orgânicas entre si. Finalmente, ocorre a estabilização química, culminando com a agregação de subunidades moleculares para formar a supramolécula denominada de húmus (Baldotto; Baldotto, 2014).

O modelo supramolecular das substâncias húmicas propõe uma organização em grupos de diversos compostos orgânicos de baixa massa molecular, contendo domínios predominantemente hidrofílicos (ácidos fúlvicos), ou hidrofílico-hidrofóbicos (ácidos húmicos). Estas substâncias mantêm-se agregadas por meio de forças de interação fracas, como as de van der Waals, e outras ligações hidrofóbicas, em pH neutro, e de pontes de hidrogênio, em valores mais baixos de pH (Baldotto; Baldotto, 2014). Os ácidos húmicos também podem ser sintetizados por microrganismos. Desta forma, podem aumentar o intemperismo da fração mineral, por complexação com os íons em solução, diminuindo o estado de saturação da solução (Basak *et al.*, 2017).

Estes compostos húmicos não apresentam mais identidade bioquímica, sendo uma massa escurecida, remanescente da decomposição do material orgânico. Pode ter na sua composição grande volume de aminoácidos, que podem perfazer mais da metade do N do húmus, na forma de  $\text{NH}_2$ . Também podem formar peptídeos e proteínas que se acumulam, formando complexos com coloides orgânicos e inorgânicos (Baldotto; Baldotto, 2014). Esses compostos se caracterizam por sua complexa estrutura molecular e elevada persistência no solo.

Alguns autores asseguram que as substâncias orgânicas de alto peso molecular, como as húmicas, são menos eficazes na dissolução de minerais do que as de baixo peso molecular, como o ácido cítrico. No entanto, Pessoa *et al.* (2015) concluíram que rochas com diferentes composições ou tipos de formação podem apresentar diferentes taxas de intemperismo quando misturadas a diferentes matrizes orgânicas, como é o ácido húmico.

Por exemplo, maiores teores de K-solúvel foram liberados da nefelina no sienito do que o K liberado por outros minerais como a glauconita modificada. Essa diferença indica como a dissolução dos nutrientes pode ser diferenciada entre vários minerais e na sua interação com diferentes matrizes orgânicas (Pessoa *et al.*, 2015). O principal mecanismo de solubilização de K dos K-minerais pela ação de substâncias húmicas é mediante a produção de ligantes orgânicos complexantes de metais, os quais podem formar complexos com íons na superfície mineral e enfraquecer as ligações metal-oxigênio. Alternativamente, os ligantes afetam diretamente as reações formando complexos com íons em solução, diminuindo assim o estado de saturação da solução (Basak *et al.*, 2017).

Além de muitos ácidos orgânicos simples e complexos, os ligantes orgânicos produzidos pela atividade microbiana podem incluir subprodutos metabólicos, enzimas extracelulares e quelatos, que ajudariam a dissolução de minerais contendo K, diminuindo o pH do ambiente. Moléculas quelantes podem aumentar as taxas de dissolução de cátions formando fortes ligações com eles ou com superfícies minerais (Basak *et al.*, 2017).

Estudos futuros podem incluir misturas de diferentes tipos de rochas moídas, em diferentes proporções, e complementados com calcário e diferentes matrizes orgânicas. Alguns pesquisadores que já obtiveram resultados positivos ao incluir calcários, outros materiais minerais e orgânicos, além de conseguir satisfazer as necessidades de macro e micronutrientes da fertilidade do solo (Priyono; Gilkes, 2008; Carvalho, 2012; Pessoa *et al.*, 2015; Ansari *et al.*, 2016; Ribeiro, 2018; Tavares *et al.*, 2018; Aquino *et al.*, 2020).

Tendo em vista as baixas taxas de dissolução de nutrientes a partir de rochas moídas, e o potencial efeito dos ácidos orgânicos como agente catalizador na solubilização de íons dessas rochas, é fundamental fazer estudos prévios testando as melhores condições para fazer o uso mais eficiente desses produtos, em termos de fornecimento de K às plantas. Ressalta-se a importância de alguns parâmetros, como a concentração da solução ácida, as proporções de rocha e solução ácida, e o tempo de contato ou incubação desses materiais antes de aplicar ao solo.

Desse modo, este estudo objetivou avaliar o efeito comparativo das rochas moídas, fonolito e olivina-melilitito, puras ou tratadas com ácidos orgânicos, na dissolução de íons, especificamente K, na liberação de K à solução.

## 1.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 1.2.1 INCUBAÇÃO DAS ROCHAS MOÍDAS EM ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos testados como tratamento das RM são produtos disponíveis no mercado, sendo o ácido cítrico um reagente pró-análise (PA) utilizado em laboratório, e o ácido húmico um produto comercial para uso agrícola de aplicação no solo, sem adição de nutrientes e outros compostos naturais.

Para definir a concentração da solução ácida, foi feito um ensaio expedito de incubação, desenvolvido em 2021. Testou-se o efeito de quatro concentrações crescentes, de 0,02 até 0,08 mol L<sup>-1</sup>, do ácido cítrico e de ácido húmico. Em cada molaridade, misturou-se a solução ácida com a RM, na relação 1:1. Foi usada a fração de rocha que passou por malha de 0,25 mm de diâmetro. A mistura RM + ácido permaneceu incubada em laboratório, com peso constante, durante 60 dias, na temperatura ambiente. Através de medições periódicas da condutividade elétrica do extrato, observou-se que a concentração de 0,06 mol L<sup>-1</sup> teve o melhor desempenho na dissolução das rochas (APÊNDICE A e B).

A partir das tendências observadas nesse ensaio, foi estabelecida a incubação das RM em solução ácida 0,06 mol L<sup>-1</sup>, seguindo as mesmas condições relatadas anteriormente. A solução de ácido cítrico foi preparada nessa concentração (0,06 mol L<sup>-1</sup>) enquanto que no preparo da solução de ácido húmico foi utilizada uma alíquota de massa do produto puro, correspondente ao equivalente em massa do reagente utilizado na solução 0,06 mol L<sup>-1</sup> de ácido cítrico. Adotou-se esse critério devido ao desconhecimento do peso molecular do ácido húmico.

As rochas foram misturadas com as respectivas soluções ácidas, em relação de massas igual a 1,0 ml g<sup>-1</sup>. Além disso, aplicou-se um tratamento com as rochas misturadas com água deionizada, para servir de tratamento testemunha. Com isso, foram seis tratamentos, com três repetições cada um, totalizando 18 unidades experimentais. Estas, constaram de envases plásticos com capacidade para 300 ml, com tampa, permitindo a circulação do ar. As unidades experimentais foram mantidas em laboratório, com incidência de luz natural e temperatura ambiente. A incubação teve um tempo de duração de 60 dias e ocorreu entre janeiro e março de 2022. As unidades experimentais foram mantidas com massa constante, controlada pelo uso de balança semi-analítica, e adição de água destilada sempre que necessário. Também foi monitorada a condutividade

elétrica (Figura 1) e o pH (Figura 2) dos extratos, cada 10 dias, como descrito por Almeida *et al.* (2018). Após este período, o material foi levado para estufa e mantido a 45 °C, por 72 horas, para secar, sendo em seguida armazenado em ambiente fresco e seco (APÊNDICE C).

### 1.2.2 ANÁLISES E DETERMINAÇÕES

Inicialmente, foram determinados os teores totais dos elementos químicos nas rochas, por fluorescência de raios-X em amostras de 3,0 g de rocha previamente peneirada e passadas em malha de 0,053 mm, sendo acondicionadas em porta amostras com fundo revestido com filme poliéster "mylar" de 3,6 µm. Foi utilizado um espectrômetro compacto de energia dispersível de raios x (EDX), modelo Epsilon 3 da Panalytical, com gerador de potência máxima em alta tensão de 9000 mV, voltagem de 4 a 30 kV e intensidade da corrente de 1 a 1000 µA, com tubos de raios-X de material anodo, ródio (Rh), janela de berílio com 50 µm de espessura e detector diodo Si-PIN, com processamento dos dados através de um analisador multi-canal (MCA). Esse sistema é alimentado com gás hélio pressurizado e refrigeração eletrônica a ar termoelétrica (Peltier), cujos resultados são expressos na forma de óxidos (Tabela 2) (Almeida *et al.*, 2018). A partir da análise elementar, e baseado nos teores de K obtidos, foi calculada a quantidade necessária do produto rocha a ser aplicada nos vasos com solo, para o estabelecimento do experimento de avaliação da eficiência agrônômica (Capítulo 2). As doses de K foram estabelecidas a partir da recomendação de fertilização potássica para a cultura do alho do Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016).

Também foram determinados os teores semitotais de K mediante a digestão do material, pelo uso de duas metodologias. A primeira, a digestão sulfúrica, seguindo os métodos descritos por Tedesco *et al.* (1995), aplicados para análise de tecido vegetal e resíduos orgânicos. Nele, utilizou-se 0,2 g (peso seco) de cada amostra, em seguida transferidas para bloco digestor com ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio e mistura de digestão, onde permaneceram por uma hora a 350 °C. O sobrenadante obtido foi diluído com água ultrapura cujo volume final foi completado até 50 ml. O outro método consistiu na digestão com ácido nítrico (método 3050B da U.S.EPA, 1996), utilizada para analisar sedimentos, lodo de esgoto e amostras de solo. Esta é uma digestão ácida muito forte que dissolve quase todos os elementos que podem se tornar “ambientalmente disponíveis”.

Para esta análise, amostras de 0,5 g (peso seco) de cada unidade experimental foram levadas para bloco digestor, com adições repetidas de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), além de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) no final da para posteriormente refluxar as amostras. O extrato foi passado em papel de filtro “quandy”, de faixa azul e diluído até completar 25 ml de volume com água ultrapura. O sobrenadante obtido de ambas as digestões foi utilizado na determinação dos teores semitotais de K, por espectrofotometria de absorção atômica com chama (Tabela 3).

Os teores de K-solúvel presentes nos produtos foram quantificados seguindo a metodologia de Zambrosi *et al.* (2008). Com a extração do elemento em água, as amostras foram preparadas em tubos Falcon, na relação 1:1. Depois, foram centrifugadas a 1500 rpm por 30 minutos, e em agitador horizontal a 150 rpm por 15 min, e deixadas em repouso uma hora. Posterior à decantação do material, foi feita a extração, passando o extrato por membrana de celulose de 0,45 mm para obtenção dos cátions em solução. A filtração para obter os extratos foi realizada com suporte de filtro de 13 mm de diâmetro, conectado a uma bomba de vácuo. Finalmente, os teores de K no extrato foram determinados por espectrofotometria (Tabela 3). Estes dados representam a caracterização química dos produtos obtidos da incubação das RMs com as soluções de ácidos orgânicos.

## 1.3 RESULTADOS

### 1.3.1 EFEITO DOS TRATAMENTOS NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

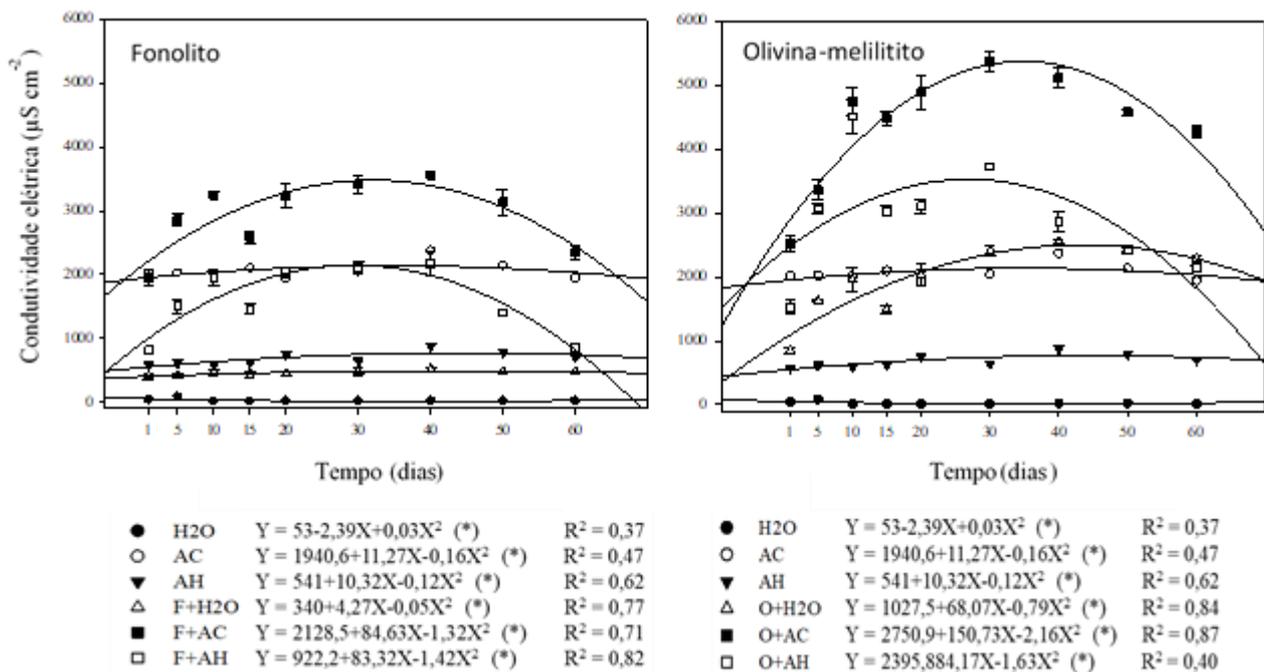
A condutividade elétrica (CE) nos tratamentos com rochas tratadas com soluções ácidas aumentou de forma quadrática com o passar do tempo, cujos valores máximos ocorreram na maioria dos tratamentos, ao redor dos 40 dias após o início da incubação (Figura 1). Os tratamentos com olivina-melilitito (O) que receberam ácidos orgânicos atingiram suas CE máximas aos 30 dias para O+AC (ácido cítrico) e em 10 dias para O+AH (ácido húmico). Este incremento na CE num curto período evidencia o potencial positivo dos ácidos em favorecer a dissolução da rocha, pois o aumento da CE é resultado do aumento do teor de íons na solução.

O aumento da CE foi maior nos tratamentos que receberam ácido cítrico (AC), nas duas rochas (F e O), do que naqueles que receberam ácido húmico (AH). Porém, ao comparar as rochas tratadas com AC, observa-se que no fonolito a condutividade elétrica máxima equivale a 60 % daquelas registradas na olivina-melilitito, evidenciando que a diferença entre as rochas é maior do que o efeito dos ácidos. Além disso, observa-se que a condutividade do fonolito tratado com ácido cítrico (F+AC) foi similar à da olivina-melilitito tratada com ácido húmico (O+AH), cujas CE máximas estiveram próximas de  $3500 \mu\text{S cm}^{-2}$ . O tratamento de fonolito com ácidos húmicos (F+AH) teve CE similar à do tratamento com olivina-melilitito e água (O+H<sub>2</sub>O), com CE máximas próximas de  $2000 \mu\text{S cm}^{-2}$ .

Os tratamentos com olivina-melilitito, após atingir a CE máxima, tiveram decréscimos de 10 a 20 % na CE no final da incubação, aos 60 dias após o início, com exceção para O+AH. Por outro lado, os tratamentos com fonolito tratados com ácidos orgânicos tiveram grande diminuição na CE ao final da incubação, com decréscimos de 34 e 61 % para F+AC e F+AH respectivamente. O maior decréscimo na CE nos tratamentos com fonolito, em relação aos com olivina, provavelmente é devido à natureza mais ácida do fonolito, refletido nos seus maiores teores de Si e Al em comparação com a olivina-melilitito (Tabela 2). Isto confere à rocha a capacidade de adsorver íons em sua estrutura mineral e, também, de formar precipitados com alumínio, diminuindo assim a CE na solução. Lembrando que os precipitados com Al podem ocorrer em ambiente com pH maior do que 5,5 (Figura 2). Resultados similares ocorreram no tratamento com

olivina-melilito que recebeu ácido húmico (O+AH), no qual a CE decresceu 52 % após atingir seus valores máximos.

Figura 1 - Condutividade elétrica de amostras de rochas, fonolito (F) e olivina-melilito (O), tratadas com soluções de ácido cítrico e ácido húmico na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e submetidas a um período de incubação de 60 dias. Na função quadrática, quando a equação da curva é seguida por (\*) indica significância estatística.



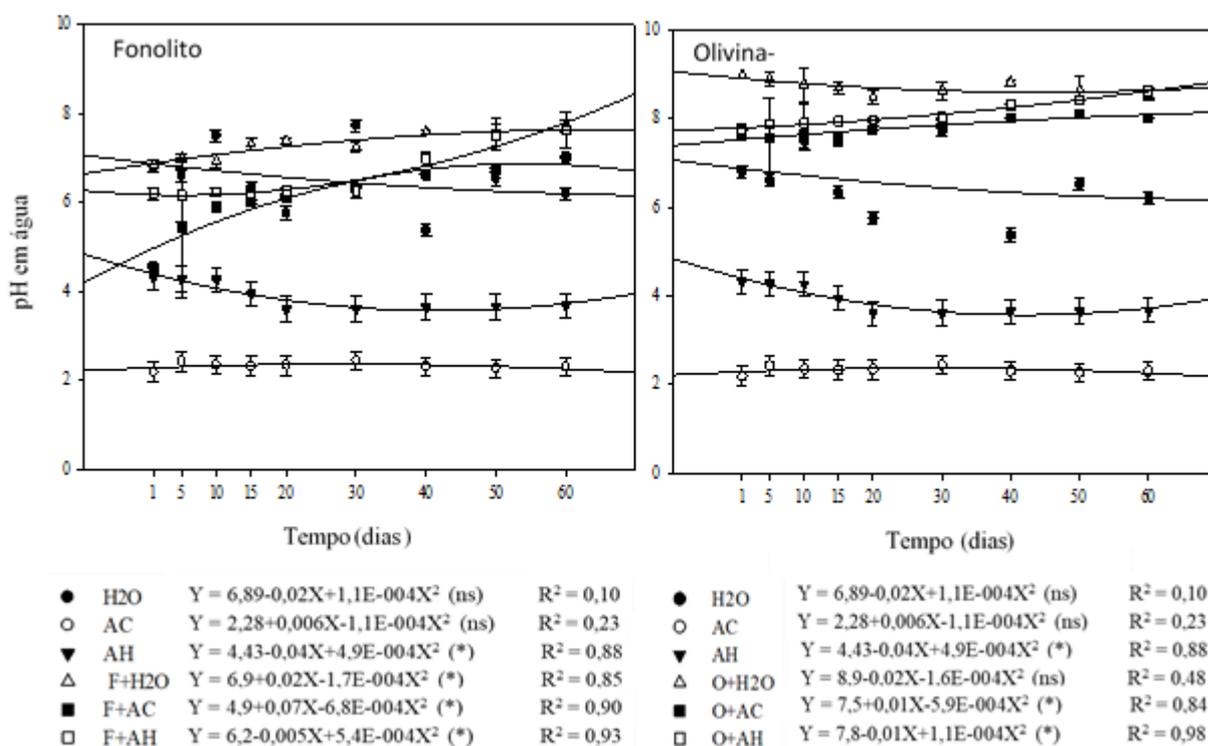
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### 1.3.2 EITOS DOS TRATAMENTOS NO pH

As curvas de monitoramento do pH em água nas amostras incubadas mostraram diferenças entre os tratamentos, porém o valor de pH durante o período de incubação permaneceu relativamente constante dentro de cada um dos tratamentos (Figura 2). Os valores mais altos de pH ocorreram nos tratamentos com as rochas puras, que receberam somente água destilada, em relação aos tratamentos que receberam os ácidos. A adição dos ácidos orgânicos (cítrico e húmico) às rochas provocou uma leve diminuição do pH, em ambas. Os tratamentos com fonolito apresentaram valores de pH próximos de 7, similares aos da água destilada pura, enquanto os tratamentos com olivina-melilito atingiram valores de pH maiores, próximos de 8 e até 9, e isso pode estar relacionado

diretamente com a mineralogia da rocha. É importante ressaltar que o maior pH foi sempre o da rocha olivina-melilitito pura. Os maiores teores de silicato na composição mineralógica do fonolito podem ser os responsáveis pelos menores valores de pH comparados aos da olivina-melilitito (Tabela 2).

Figura 2 - Valores de pH de amostras de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), tratadas com soluções de ácido cítrico e ácido húmico na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e submetidas a um período de incubação de 60 dias. Na função quadrática, quando a equação da curva é seguida por (\*) indica significância estatística.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### 1.3.3 GRANULOMETRIA DA ROCHA

Os resultados de condutividade elétrica e de pH das rochas podem estar relacionados com a granulometria do material usado. Na incubação ácida a fração de rocha utilizada, que passou por malha de 0,25 mm de diâmetro, apresentou 27 e 50 % da

totalidade do fonolito e da olivina-melilitito, respectivamente, mostrando maior proporção de frações grossas nas amostras de fonolito do que de olivina (Tabela 1). Na fração de rocha utilizadas (menor de 0,25 mm) verificou-se maior proporção de frações mais finas na olivina-melilitito em comparação ao fonolito, representando 40 % das partículas de 0,053 mm de diâmetro. No fonolito a fração mais abundante foi a de 0,25 mm de diâmetro, representando 60 % do material de rocha utilizado (Tabela 1). Essa menor granulometria deve ter facilitado a dissolução de íons presentes na estrutura da rocha e, em consequência, ter aumentado a CE da solução dos tratamentos com olivina-melilitito em relação ao fonolito.

Tabela 1 - Distribuição percentual média do tamanho de partículas das rochas.

	Diâmetro da malha das peneiras (mm)					
	1	0,5	0,25	0,125	0,053	<0,053
	..... % .....					
<b>Fonolito</b>	47,3	25,8	15,4	7,3	3,2	1,0
<b>Olivina-melilitito</b>	33,2	16,5	11,9	13,1	19,9	5,4

Fonte: Ribeiro (2018), adaptado pela autora, 2024.

### 1.3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química dos tratamentos após o período de incubação ressalta as diferenças entre a composição elementar das rochas e não entre os tratamentos com soluções ácidas. O fonolito apresentou valores de potássio próximo de 7,0 % de  $K_2O$ , isto provavelmente pela ocorrência de feldspatos potássicos e plagioclásios na sua composição, o que torna esta rocha uma matéria prima potencial para a produção de fertilizantes potássicos. Ele também apresenta altos teores de silício e alumínio, o que pode ser justificado pela ocorrência de quartzo e de aluminossilicatos, conferindo-lhe mais resistência ao intemperismo (Tabela 2). Em contraste, a olivina-melilitito apresentou valores menores de K próximos de 4 % de  $K_2O$ . Além disso, possui quantidades significativas de outros nutrientes importantes para o desenvolvimento das plantas, com 17 % de  $MgO$ ; 15 % de  $CaO$  e 1,6 % de  $P_2O_5$ . Também se destacam os baixos teores de

SiO<sub>2</sub> na olivina, próximo de 35 %, bem inferior aos 55 % encontrados no fonolito. Os menores teores de Si na olivina-melilitito refletem um menor grau de cristalização, tornando portanto, mais fácil a liberação de cátions de sua estrutura mineral.

Tabela 2 - Composição elementar dos produtos obtidos de rochas moídas, fonolito e olivina-melilitito, tratadas com solução de ácido cítrico (AC) e ácido húmico (AH), quantificado por energia dispersível de raios-X (EDX).

<b>Produto</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
		.....	%	.....		
<b>F-H<sub>2</sub>O</b>	54,14	29,29	1,67	0,58	7,16	0,57
<b>F-AC</b>	54,69	26,51	1,62	0,44	7,28	0,51
<b>F-AH</b>	55,12	27,71	1,86	0,52	7,37	0,55
<b>O-H<sub>2</sub>O</b>	35,26	10,09	14,48	17,77	4,22	1,65
<b>O-AC</b>	34,68	9,72	14,74	17,29	4,16	1,61
<b>O-AH</b>	34,57	9,77	15,04	17,06	4,23	1,62

\*Fonolito com H<sub>2</sub>O (F-H<sub>2</sub>O); fonolito com ácido cítrico (F-AC); fonolito com ácido húmico (F-AH); olivina-melilitito + H<sub>2</sub>O (O-H<sub>2</sub>O); olivina-melilitito com ácido cítrico (O-AC); olivina-melilitito com ácido húmico (O-AH).

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Na determinação das formas de potássio, total e solúvel, nos produtos das rochas obtidos após a incubação (Tabela 3) foram encontrados teores de K total menores que os reportados na Tabela 2. Estes estoques de K indicam que não houve decomposição total do material mineral existente nas rochas pela digestão nítrica. Os valores de K, 0,5 e 2,5 % para fonolito e olivina-melilitito respectivamente, são muito menores do que aqueles quantificados por energia dispersível de raios-X, que foram respectivamente de 5,8 e 3,3 % de K para as mesmas rochas (Tabela 2).

Diferentemente dos valores presentes nas rochas, onde o fonolito tem maior concentração de K do que a olivina-melilitito (Tabela 2), no material incubado e digerido com solução nítrica, a olivina tem aproximadamente cinco vezes mais K do que o fonolito (Tabela 3), demonstrando que a olivina-melilitito é a rocha mais facilmente intemperizável. Note-se que com a digestão nítrica foi solubilizado 8,6 e 75,8 % do K total resultante da análise com FRX, para fonolito e olivina-melilitito respectivamente,

evidenciando o efeito mais forte da composição elementar das rochas do que o efeito dos tratamentos ácidos.

Por outro lado, os valores de K solúvel parecem ter mais relação com as soluções utilizadas em cada tratamento do que com a natureza da rocha em si. Observa-se que, independentemente da rocha, os tratamentos com água destilada e com ácido húmico resultaram em teores de K que oscilaram entre 0,002 e 0,020 % inferiores ao 1 % do K total encontrado na digestão nítrica. Nos tratamentos que receberam a solução de ácido cítrico, os teores de K solúvel foram de 0,013 e 0,036 % de K para fonolito e olivina-melilitito, respectivamente, o que equivale a 2,5 e 1,4 % do K total contido nessas rochas. Isso confirma o efeito superior da solução de ácido cítrico sobre o potássio solúvel, em comparação com as incubações feitas em água destilada e ácido húmico.

Tabela 3 - Teores semitotais e solubilizados de potássio presente nos produtos obtidos de rochas moídas, fonolito e olivina-melilitito, tratadas com solução de ácido cítrico (AC) e ácido húmico (AH) nas concentrações 0,06 mol L<sup>-1</sup>. O primeiro determinado por digestão nítrica, e o segundo por extração do elemento em água, utilizando membrana de celulose de 0,45 mm para determinação dos cátions.

TRATAMENTO	K SEMITOTAL	K SOLÚVEL
	..... % .....	.....
<b>F-H<sub>2</sub>O</b>	0,56	0,002
<b>F-AC</b>	0,51	0,013
<b>F-AH</b>	0,57	0,003
<b>O-H<sub>2</sub>O</b>	2,55	0,020
<b>O-AC</b>	2,65	0,036
<b>O-AH</b>	2,40	0,009

\*Fonolito com H<sub>2</sub>O (F-H<sub>2</sub>O); fonolito com ácido cítrico (F-AC); fonolito com ácido húmico (F-AH); olivina-melilitito + H<sub>2</sub>O (O-H<sub>2</sub>O); olivina-melilitito com ácido cítrico (O-AC); olivina-melilitito com ácido húmico (O-AH).

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

## 1.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS: INCUBAÇÃO DE ROCHAS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

### 1.4.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DURANTE A INCUBAÇÃO

A dissolução dos minerais ocorre mesmo em água destilada pura, porém sem a presença de qualquer reagente a dissolução ocorrerá muito lentamente (Sokolova, 2013). Ao compararmos as rochas, verifica-se condutividade elétrica (CE) maior para a olivina-melilitito do que para fonolito, com valores quase dobrados na olivina quando se compara ausência e presença de tratamento com solução de ácido cítrico. O ácido cítrico tem a capacidade de acidificar o meio, tornando os minerais presentes na rocha instáveis e possivelmente liberando  $K_2O$ , entre outros elementos (Pessoa *et al.*, 2015). Esse grande incremento na solubilidade de íons por parte da olivina-melilitito, expresso pelos maiores valores de CE, também podem ter ocorrido devido à moagem do material, associando a uma fração mais fina da olivina e, portanto, mais rapidamente solúvel (Priyono e Gilkes, 2008; Duarte *et al.*, 2013). Isto pode ser confirmado pelas percentagens das frações granulométricas das rochas (Tabela 1), onde se observa maior proporção das partículas de 0,053 mm de diâmetro na olivina-melilitito, considerando a fração utilizada que passou por peneira de 0,25 mm de diâmetro. Deste modo, as frações granulométricas presentes no mineral é um fator determinante para a solubilização dos nutrientes a partir das rochas (Castilhos; Meurer, 2001; Silva *et al.*, 2012; Teixeira *et al.*, 2012; Duarte *et al.*, 2013; Reis *et al.*, 2016).

As curvas de CE das rochas (Figura 1), com um comportamento quadrático, indicaram que houve uma primeira fase com altas taxas de liberação de íons, seguida de uma segunda fase, na qual ocorreu a diminuição da condutividade elétrica na solução. A cinética da dissolução de íons depende também da diversidade de tipos de minerais presentes nas rochas e da distribuição das frações granulométricas, já que os minerais apresentam sítios de adsorção diferentes com diferentes afinidades para cada cátion, e os liberam com taxas diferenciadas (Castilhos; Meurer, 2001). Neste caso, acredita-se que houve uma dissolução preferencial das partículas mais finas da olivina-melilitito, que pode ser controlada considerando uma faixa restrita do tamanho de partícula (Castilhos; Meurer, 2001; Priyono e Gilkes, 2008).

As liberações iniciais de K podem ocorrer devido aos íons provenientes de sítios de adsorção menos específicos, situados nas entrecamadas dos minerais 2:1, porém

próximos das bordas ou da superfície das partículas de feldspatos (Castilhos; Meurer, 2001; Machado *et al.*, 2016). Segundo Reis *et al.* (2016) nos filossilicatos ocorre a protonação dos grupos aluminol (Al-OH) e silanol (Si-OH) com rupturas das ligações metal-oxigênio seguida pela dissolução de cátions básicos das entrecamadas e folhas octaédricas, predominando as reações de hidrólise, com a liberação de grandes quantidades de K e outros cátions. Esse aumento da condutividade elétrica também foi reportado por Anda *et al.* (2015) com a aplicação de doses crescentes de basalto na solução do solo, por períodos de incubação de 24 meses. Eles encontraram aumento contínuo da CE com o aumento das taxas de basalto, mostrando a consistência da rocha para liberar íons para a solução do solo, o que sugere que a liberação de íons do basalto ocorre lentamente, mas o efeito residual pode ocorrer por um período mais longo, que é controlado pela longevidade da rocha em si (Anda *et al.*, 2015).

Na segunda fase, as diminuições na CE até o final da incubação, próximo aos 60 dias, pode ter ocorrido devido à precipitação do material amorfo da solução, ou também por uma possível adsorção dos íons dissolvidos pelas cargas livres dos grupos funcionais dos ácidos orgânicos, diminuindo assim a CE da solução (Priyono e Gilkes, 2008). Após a liberação rápida de íons dos sítios mais externos dos minerais, a liberação adicional destes nutrientes, dos sítios internos, só ocorrerá se houver quebra da estabilidade das ligações Al-O e Si-O, através das reações de protonação e complexação pelo ácido orgânico. Isso aconteceria mais lentamente, devido à proteção exercida pela fina camada de Si-Al-O, que normalmente cobre o mineral, durante sua intemperização, dificultando o acesso à solução extratora (Castilhos; Meurer, 2001).

Portanto, nessa segunda etapa, a ruptura das ligações Si-O e Al-O e a liberação desses componentes na solução ocorrerão em uma concentração específica, a qual é determinada pela concentração desses complexos (Sokolova, 2013). No caso das rochas, fonolito e olivina, a primeira tem maiores teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 2) e deveria ter uma maior estabilidade de sua estrutura e, portanto, menores taxa de solubilização de íons. A diminuição da CE no final foi maior para o fonolito do que para a olivina-melilito, e essa etapa é a que controla em grande parte a taxa de dissolução do mineral.

Embora Sokolova (2013) e Reis *et al.* (2016) ressaltam que a preparação da amostra de rocha (britagem e moagem) pode afetar a densidade e distribuição do sítio reativo, a presença de partículas ultrafinas na superfície mineral pode promover uma liberação inicial intensa do elemento, diminuindo a dissolução mineral ao longo do tempo. Outra possível razão para a maior liberação inicial de íons são os danos na estrutura mineral,

próximo à superfície das partículas. Isto poderia facilitar o acesso ao K das entrecamadas da mica ou no interstício dos feldspatos, tornando-a mais suscetível à ação do extrator (Castilhos; Meurer, 2001; Machado *et al.*, 2016).

#### 1.4.2. pH DURANTE A INCUBAÇÃO

Inicialmente, nas curvas de pH para cada rocha, verifica-se valores de pH mais altos para a olivina-melilitito em comparação com o fonolito, o que está diretamente relacionado com a composição elementar destes materiais, pois a olivina tem maiores teores dos óxidos de Ca e Mg do que o fonolito (Tabela 2). Além dos teores de cálcio e magnésio, são relevantes os níveis de silício e alumínio nessas rochas, o que vai determinar o seu potencial de solubilização. Novamente, a solubilização de cátions básicos foi favorecida na olivina-melilitito, em função de suas menores quantidades de quartzo (SiO<sub>2</sub>). Desta forma, o pH das soluções com olivina-melilitito foram próximos a 8, e aquele com a rocha pura, sem solução ácida, teve pH acima de 8. Porém, estes valores de pH são menores ainda do que o pH de abrasão da olivina, que avaliada em duas granulometrias, teve valores de pH 10,37 e 10,32 para as frações filler e pó, respectivamente (Almeida *et al.*, 2018).

O aumento do pH é indicativo da geração de cargas negativas. Segundo Anda *et al.* (2015), cada incremento na quantidade de basalto aplicada gera “novos locais negativos” para reter cátions tanto na camada superficial do solo quanto no subsolo. Além disso, a magnitude dessas novas cargas negativas aumenta com o aumento dos períodos de incubação, sugerindo novamente que a geração de carga é um processo lento, o que leva a um efeito residual mais longo.

No caso do fonolito, esta rocha é capaz de solubilizar mais alumínio do que outras rochas mais alcalinas, devido à alta concentração de feldspatos sódicos na sua estrutura, e isso poderia gerar maior acidez no meio. Além disso, o fonolito também pode ser responsável pelos altos valores de sódio solubilizados, e assim poderia criar problemas de salinização (Aquino *et al.*, 2020). Embora o fonolito tenha altos teores de Al, isto não resulta em valores elevados de alumínio no solo. Este é um efeito bem conhecido para solos com pH superior a 5,8, efeito que pode ser potencializado pela interação com o P disponível em condições de pH próximas à neutralidade (Aquino *et al.*, 2020).

Igualmente, em todos os casos, os valores de pH aumentaram nas soluções ácidas ou na água destilada com a aplicação das rochas, fenômeno também reportado por

Priyono; Gilkes (2008); Anda *et al.* (2015) com a aplicação de basalto, e por Almeida *et al.* (2022) com a aplicação de olivina ao solo.

Este aumento no pH é atribuído à liberação de silicato que posteriormente é hidrolisado. O ânion silicato ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ) liberado dos minerais é uma base muito forte, que reage com os prótons da solução para formar um ácido fraco, o ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). Os prótons são fornecidos pela dissolução da água e produzem íons OH, resultando no aumento dos valores de pH (Anda *et al.*, 2015).

O aumento do pH diminui a disponibilidade de Cu e Zn nos solos (Aquino *et al.*, 2020). Deste modo, com a aplicação de rochas moídas, e respeitando um período de incubação com soluções solubilizadoras, pode-se conseguir alterações no pH do meio, e assim pode aumentar os valores da CE e de CTC. Isto implica que são capazes de aumentar a capacidade do solo para reter cátions, têm efeitos residuais longos e proporcionam um impacto benéfico no manejo de solos altamente intemperizados (Anda *et al.*, 2015).

#### 1.4.3 POTÁSSIO TOTAL E SOLÚVEL NOS PRODUTOS DE ROCHA COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO FINAL DA INCUBAÇÃO

Na análise dos produtos de rocha após a incubação verificaram-se diferenças entre a composição elementar das rochas maior do que as diferenças verificadas pela aplicação ou não dos ácidos orgânicos. O fonolito se caracteriza pelos seus elevados teores de K total, com 7 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , porém com proporções importantes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que dificultam a solubilização de cátions básicos. Isso foi confirmado por Aquino *et al.* (2020), que não observaram aumentos lineares nos teores de K quando aplicaram o fonolito, contrário do observado com nefelina sienito, situação comum quando são utilizadas rochas com feldspato alcalino como principal fonte de K. Teixeira *et al.* (2012) também reportaram baixas liberações de K do fonolito, ainda com teores de 7 % de  $\text{K}_2\text{O}$  na rocha. Embora, o fonolito resulta também uma ótima fonte de Si para as plantas (Tavares *et al.*, 2018), mesmo este elemento não seja essencial para o desenvolvimento vegetal, vários são os benefícios de sua aplicação aos cultivos. Sendo, que com aplicações de fonolito em plantas de braquiária, perceberam que melhorou a eficiência no uso da água e a taxa de assimilação de  $\text{CO}_2$  pela cultura. O fonolito só precisa ser avaliado com mais cuidado, pois contém altos teores de  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Na}^+$  solúveis na sua estrutura (Aquino *et al.*, 2020).

A olivina-melilitito utilizada neste trabalho tem menores teores de K do que o fonolito, próximos do 4 % de  $K_2O$ , mas é uma opção eficiente para fornecer potássio às plantas devido à sua capacidade de liberar este cátion para o meio mais facilmente que o fonolito. Além disso, a olivina-melilitito apresenta teores elevados de cálcio (15 % de CaO), magnésio (17 % de MgO) e fósforo (1,6 % de  $K_2O$ ), atingindo os teores mínimos estabelecidos para ser considerada um remineralizador (BRASIL, 2013; Almeida *et al.*, 2018; Ribeiro, 2018).

Os valores de K solúvel no presente estudo oscilaram de 0,002 a 0,036 % entre os tratamentos, e são considerados altos segundo Reis *et al.* (2016), que reportaram valores menores a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  na biotita, como teores baixos. Maiores teores de K solúvel nos tratamentos com olivina-melilitito podem ser explicados pela presença na sua composição de alguns minerais filossilicáticos, como biotita e flogopita, que têm altos teores de potássio na sua estrutura, assim como uma maior facilidade para liberação de cátions (Reis *et al.*, 2016). Ao analisar o K solúvel, constata-se o efeito do tratamento com ácido cítrico, com maior proporção de K solúvel, o que provavelmente ocorre devido à capacidade da solução para acidificar o meio, desestabilizando os minerais presentes na rocha e facilitando a liberação do potássio para a solução (Pessoa *et al.*, 2015). Na dissolução mineral, uma maior concentração molar (força iônica) das soluções extratoras pode promover maiores taxas de solubilização (velocidades de reação), específicas para cada rocha (Reis *et al.*, 2016). Desta forma, acredita-se que o ácido cítrico tem uma maior força iônica do que o ácido húmico que não proporcionou aumentos nos teores de K solúvel.

Rochas com biotita e sienito misturadas com soluções ácidas de  $NH_4(H_2PO_4)$  e  $Ca(H_2PO_4)_2$  com valores de pH de 4,05 e 3,5 respectivamente, (Reis *et al.*, 2016) também resultam em valores altos de K solúvel. Essa relação de altos teores de K solúvel com a solução extratora mais ácida pode estar relacionado à sua força iônica. Outros autores como Silva *et al.* (2012), usaram a rocha verdete de cedro de Abaeté, que contém 7 % de  $K_2O$ , similar ao fonolito, e avaliaram o teor de K solúvel após extrações sucessivas feitas com ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os autores encontraram teores próximos de 0,014 % de K solubilizado do material, similar aos teores de K solúvel observados no tratamento F+AC deste estudo (Tabela 3). Também são similares os teores de K liberado no Planossolo, pela ação do ácido oxálico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  após quase 5 meses de incubação, que foi de 0,012 % de K na solução de solo, o que corresponde a somente 2,1 % do teor de K-total encontrado nesse solo (Castilhos; Meurer, 2001).

O efeito do ácido cítrico misturado com a rocha potássica foi visível principalmente ao avaliar o teor de K solúvel. Quando estão presentes substâncias orgânicas, como o ácido cítrico, como matriz solubilizadora, verifica-se que ela tem potencial para solubilizar rochas contendo minerais de potássio (Pessoa *et al.*, 2015), pois podem formar complexos na superfície das partículas minerais no mesmo pH da solução, aumentando assim a taxa de dissolução dos minerais (Sokolova, 2013). Para os ácidos orgânicos, além da ação dos íons  $H^+$ , deve ser considerado, também, o efeito adicional dos ligantes orgânicos, cujos grupos OH e COOH tendem a formar complexos com os cátions da solução e da estrutura dos minerais, acelerando a decomposição (Castilhos; Meurer, 2001).

Estes processos não ocorreram, no entanto, nos tratamentos com ácido húmico. Neste caso, o fator tempo pode ser uma variável significativa para que estas reações ocorram (Pessoa *et al.*, 2015; Reis *et al.*, 2016). As baixas concentrações das soluções ácidas (força iônica) usadas também podem ter contribuído para isso (Reis *et al.*, 2016). As quantidades extraídas de K das rochas no tratamento ácido podem ser atribuídas às quantidades de íons  $H^+$  presente no meio. Os íons  $H^+$  podem deslocar os íons  $K^+$  e desestabilizar a estrutura dos minerais pela sua incorporação aos oxigênios apicais da lâmina tetraedral, reduzindo a carga desta camada (Castilhos; Meurer, 2001).

## 1.5 CONCLUSÕES

Durante a incubação das duas rochas (fonolito e olivina-melilitito) com soluções de ácidos orgânicos, os incrementos na condutividade elétrica indicaram a dissolução de íons a partir das rochas, sugerindo aumento na disponibilidade de nutrientes. Entre os tratamentos, foram observados maiores incrementos da CE naqueles que receberam ácido cítrico em comparação com os que receberam ácido húmico, confirmando a segunda hipótese do estudo, de um maior potencial de solubilização das rochas por parte do ácido cítrico. No entanto, as diferenças foram mais marcantes na comparação das rochas entre si, com incrementos maiores da CE para a olivina-melilitito do que para o fonolito, devido à mineralogia e granulometria das rochas, onde a olivina tem minerais mais facilmente intemperizáveis e maior proporção de partículas de diâmetro menor, que facilitam a dissolução de íons.

Em relação ao pH, não houve grandes variações ao longo do período de incubação, sendo as diferenças mais perceptíveis entre os tratamentos. Houve incrementos no pH do meio com a aplicação de rochas em geral, porém esses aumentos foram mais pronunciados nos tratamentos com olivina-melilitito do que com fonolito, provavelmente devido aos maiores teores de cálcio contidos na estrutura da olivina.

Ao analisar a composição elementar das rochas, constatou-se que o fonolito apresentava altos teores de K, porém, não prontamente disponíveis devido à estrutura mais rígida deste material, refletida nos altos teores de Si e baixos teores de K semitotal, resultantes das baixas taxas de dissolução. Por outro lado, a olivina-melilitito, apesar dos menores teores totais de K em sua estrutura, liberou maiores quantidades desse nutriente para o meio, além de apresentar altos teores de Ca, Mg e P em sua estrutura. Todos esses elementos são potencialmente disponíveis devido à natureza mais intemperizável desta rocha, o que também se refletiu nos maiores teores de K semitotal em comparação com o fonolito.

## **CAPÍTULO 2 – POTÁSSIO NO SOLO E SUA ABSORÇÃO PELAS PLANTAS APÓS APLICAÇÃO DE PÓS DE ROCHA TRATADOS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS.**

**Resumo:** A crescente dependência do Brasil em relação à importação de fertilizantes potássicos instiga a busca por alternativas sustentáveis e economicamente viáveis. Por isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de duas rochas potássicas na liberação de K para as plantas, previamente tratadas ou não com ácidos orgânicos. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, utilizando um Nitossolo previamente submetido à calagem para atingir pH 6,0. Posteriormente, foram aplicados os tratamentos com K em doses equivalente a  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, utilizando rochas moídas (fonolito e olivina-melilitito) previamente tratadas com ácido cítrico e ácido húmico e um tratamento com as rochas puras, além de cinco doses de K na forma de KCl (12,5; 25; 50; 100 e  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K) e de uma testemunha, sem fertilização com K, perfazendo um total de 12 tratamentos, com 3 repetições, distribuídas no delineamento experimental de blocos casualizados. Em seguida, realizaram-se três ciclos de cultivo sucessivos, alho, milho e milho respectivamente. Ao final de cada cultivo, foi determinada a massa seca das plantas e os teores de K absorvidos pela biomassa produzida. No solo foi feita a caracterização química, os teores de K trocável foram extraídos com acetato de amônio, o K não trocável foi determinado através de digestão nítrica. Os resultados foram analisados por meio de contrastes lineares nos tratamentos com rochas, e por ajuste de regressão linear ou quadrática nos tratamentos com KCl. Os resultados revelaram uma liberação mais lenta do K das rochas em comparação com o KCl, mantendo uma estabilidade nos teores de K disponível no solo. Não foram observadas diferenças significativas na solubilização de íons entre os tratamentos com ácidos orgânicos nas rochas. No entanto, a composição mineralógica das rochas influenciou sua capacidade de solubilização, destacando a olivina-melilitito como tendo maior potencial fertilizante em relação ao fonolito. Quanto ao desenvolvimento das culturas, os tratamentos com KCl e olivina-melilitito resultaram em maior produção de biomassa vegetal e quantidades de K absorvidas pelas plantas, enquanto a testemunha e o fonolito apresentaram os menores valores. Este estudo demonstra a viabilidade do uso de remineralizadores como fonte alternativa de K, com destaque para a importância da composição mineralógica das rochas na eficácia do fertilizante.

**Palavras chave:** liberação lenta de potássio, eficiência agronômica, efeito residual.

## 2.1 INTRODUÇÃO

O uso de rochas silicáticas como alternativas ao uso de fertilizantes potássicos tradicionais surge como solução promissora diante da dependência por fertilizantes solúveis, importados, que representam gasto significativo para o Brasil. Grande parte dessas rochas, que tem K em sua estrutura, apresenta baixa solubilidade, dificultando a disponibilidade desse nutriente para as plantas (Nascimento; Loureiro, 2004). Contudo, estudos recentes têm evidenciado que resíduos de rochas também podem ser fontes de vários nutrientes, destacando-se pela liberação lenta e gradual de elementos essenciais, como o K (Silva *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2016). A urgente necessidade de encontrar fontes alternativas de K é destacada pela crescente escassez desse elemento em solos ácidos sujeitos a elevadas taxas de precipitação pluviométrica (Shirale *et al.*, 2019; Gatiboni *et al.*, 2020). Nesse contexto, a aplicação de pó de rocha surge como uma estratégia promissora, promovendo a liberação gradual de nutrientes essenciais e contribuindo para a fertilidade do solo e o crescimento das plantas (Aquino *et al.*, 2020). Alinhado a esses princípios, a agricultura orgânica preconiza a substituição de fertilizantes sintéticos por resíduos minerais misturados com diversas matrizes orgânicas, que acompanhem a demanda das culturas ao longo do tempo (Resende *et al.*, 2006).

Neste cenário, o presente estudo propõe-se a avaliar o potencial das rochas silicáticas, fonolito e a olivina-melilitito, como fonte alternativa de K, explorando o uso de ácidos orgânicos, como o cítrico e o húmico, como estimuladores da solubilização dessas rochas. O estudo busca avaliar a eficácia desses tratamentos na liberação de K, e investigar o impacto desses materiais no desenvolvimento vegetal. Contribuindo assim na promoção de práticas agrícolas mais sustentáveis e eficientes, aproveitando os produtos locais como fertilizantes, para reduzir a dependência externa e o custo energético associado à importação desses insumos.

Além do K, as rochas estudadas podem fornecer outros nutrientes e apresentar efeito corretivo da acidez, atuando como condicionadores de solo (Resende *et al.*, 2006). No entanto, é importante destacar que o principal desafio associado ao uso de rochas e minerais como fonte de K é a falta de experimentos de campo detalhados em diferentes solos e condições climáticas. Assim, são necessárias abordagens multidisciplinares para

alcançar resultados consistentes e conclusões sólidas, levando em consideração a composição mineralógica das rochas e minerais e seus benefícios agronômicos (Shirale *et al.*, 2019).

A partir disso, no presente capítulo objetivou-se avaliar o efeito comparativo das rochas moídas, fonolito e olivina-melilito, e o fertilizante solúvel KCl, na disponibilização de K ao solo, assim como comparar as rochas moídas entre si, e reconhecer o potencial que têm para seu uso como fonte potássica para as plantas. Também buscou-se avaliar o efeito comparativo do ácido cítrico e do ácido húmico na dissolução dos minerais potássicos em cada uma das rochas, e comparar as quantidades de K absorvidas pelas plantas nos cultivos consecutivos para estimar o efeito residual do KCl e das rochas.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1 DESENHO EXPERIMENTAL

O experimento desse estudo foi conduzido em casa de vegetação, sob condições controladas de umidade e temperatura, no campus do Centro de Ciências Agroveterinárias da UDESC, em Lages, SC.

As unidades experimentais (UE) consistiram de vasos contendo 3,5 kg de solo, onde foram aplicados 12 tratamentos, sendo eles: uma dose de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K, de rocha moída (RM) fonolito, uma dose equivalente de RM olivina-melilitito, a mesma dose de cada uma dessas RM tratadas com ácido cítrico, e com ácido húmico, além de cinco doses de K (12,5; 25; 50; 100 e 200 mg dm<sup>-3</sup>) na forma de KCl e de uma testemunha sem aplicação de K. Os tratamentos foram dispostos no delineamento experimental em blocos casualizados, com 3 repetições.

As doses de cada rocha foram calculadas com base nos seus teores totais de potássio. Para isso, passaram por análise com fluorescência de raios-X seguindo a metodologia descrita por Almeida *et al.* (2018), especificada no capítulo 1. Desta forma, as doses aplicadas nos tratamentos com rochas foram equivalentes a 200 mg dm<sup>-3</sup> de K. As rochas utilizadas foram previamente moídas até passar em peneira com abertura de malha inferior a 0,25 mm, como recomendado por Nascimento (2008), com o objetivo de aumentar a reatividade deste material no solo.

Todas as unidades experimentais receberam calagem e adubação complementar com N e P, seguindo a recomendação do Manual de adubação e calagem para os Estados do RS e SC (CQFS-RS/SC, 2016).

Paralelamente, em laboratório, foi conduzido um experimento de incubação do solo, em laboratório, sem o uso de plantas, para avaliar o incremento do K no solo pela aplicação de KCl e das rochas moídas. Os tratamentos consistiram da aplicação de doses de K (31,2; 62,5; 125; 250; 500 mg dm<sup>-3</sup>) na forma de KCl, e de uma dose (200 mg dm<sup>-3</sup>) de cada uma das rochas (fonolito e olivina-melilitito), além de uma testemunha, sem KCl ou rocha moída. Cada tratamento foi incorporado a 300 g de solo e mantido em vasos plásticos, tampados, permitindo a circulação de ar. A incubação teve duração de 15 dias, com umidade aproximada de 80 % da quantidade de água retida na capacidade de campo do solo. Ao término do experimento, determinaram-se os valores de K trocável e não trocável.

### 2.2.2 COLETA E PREPARO DO SOLO

Foi utilizado um Nitossolo Bruno Distrófico típico (EMBRAPA, 2018) coletado da camada superficial (0-20 cm) de área sob campo nativo próximo à cidade de Lages, SC. Após a coleta, o solo foi transferido para a casa de vegetação onde foi espalhado em bancadas para secar ao ar. Posteriormente, foi destorroado e passado em peneira com abertura de malha de 4mm. Em seguida foram feitas várias avaliações químicas, cujos dados estão na Tabela 4. Determinou-se pH em água e em SMP, com potenciômetro, este para determinar a necessidade de calcário; o teor de carbono orgânico (CO), por oxidação via úmida; os teores de fósforo (P) e potássio (K) disponíveis, após extração do solo com solução Mehlich-1 e acetato de amônio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, sendo o K quantificado por fotometria de chama e o P por colorimetria; os teores disponíveis de Ca e Mg, após a extração com acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  foram quantificação por espectrofotometria de absorção atômica. Além disso, determinou-se o teor de alumínio trocável ( $\text{Al}^{+3}$ ), extraído com cloreto de potássio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e quantificado por titulação ácido-base, utilizando solução NaOH com indicador de fenolftaleína. Todas essas análises utilizaram os métodos descritos em Tedesco *et al.* (1995) e EMBRAPA (2006).

O solo recebeu calagem com o objetivo de elevar o pH próximo de 6,0 pelo método SMP (CQFS-RS/SC, 2016). Utilizou-se calcário dolomítico finamente moído, incorporado em todo o volume de solo, mediante revolvimento manual. Depois, o solo foi ligeiramente umedecido e mantido em incubação sob lona de plástico, para acelerar a reação do calcário. Sucessivamente, o solo foi distribuído em vasos plásticos, cujas unidades experimentais foram constituídas por 3,5 kg de solo, base seca. A umidade do solo foi ajustada para aproximadamente 80 % do teor de água retido na capacidade de campo. A capacidade de campo (CC) foi determinada após a obtenção do peso úmido dos solos, com a adição de água destilada, e do peso seco, após a secagem dos mesmos ao ar como descrito em Almeida *et al.* (2018).

Para diminuir o teor de K natural no solo e avaliar melhor o efeito isolado das rochas no fornecimento desse nutriente, foram realizados três cultivos consecutivos de gramíneas, de acordo com a metodologia sugerida por Goedert *et al.* (1986). Foram plantados dois ciclos com trigo (*Triticum aestivum*) seguido de um ciclo com milheto (*Panicum miliaceum*). Cada um desses cultivos teve duração de 50 dias, desde a semeadura até a colheita, realizados durante o ano 2021. Neles foi aplicada fertilização

com N e P, em doses correspondentes a 1,5 vezes as recomendações do Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016), em decorrência da alta relação entre raiz e solo nas condições de vaso (Ernani, 2016). Equivalendo a doses de 450 e 850 kg ha<sup>-1</sup> de N e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente, aplicadas nas formas nitrato de amônio e fosfato de amônio. O nitrato foi parcelado em duas vezes e o fosfato foi aplicado totalmente no momento da semeadura. Os dois fertilizantes foram previamente diluídos em água deionizada, para depois serem aplicados ao solo.

Após a colheita das plantas, foi quantificada a massa seca da parte aérea. Também, determinou-se os teores de K acumulados na parte aérea e nas raízes, após digestão sulfúrica com adição de peróxido de hidrogênio, seguindo a metodologia de Tedesco *et al.* (1995), (APÊNDICE D)

Posterior a esses três cultivos, foi realizada nova caracterização química do solo para verificar os teores de K. Coletou-se, para isto, uma amostra do solo representativa de cada vaso, com aproximadamente 50g. Essas amostras foram secas na estufa com circulação forçada de ar a 65°C, e a seguir destorroadas, nas quais determinaram-se o pH em água, os teores de carbono orgânico (CO), Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> trocáveis, seguindo os métodos propostos por Tedesco *et al.* (1995); o K<sup>+</sup> trocável foi determinado mediante a extração em acetato de amônio (EMBRAPA, 2006), o P disponível foi determinado pelo método de Murphy e Riley (1977), e o K não trocável foi determinado por meio de digestão nítrica, conforme o método 2050B da U.S.EPA (1996). Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.

### 2.2.3 APLICAÇÃO DOS TRATAMENTOS NO SOLO E DESEMPENHO NA SUCESSÃO DE CULTURAS, ALHO-MILHETO-MILHO

Na sequência, os tratamentos com potássio foram aplicados às unidades experimentais. A dose de cada rocha foi estipulada de forma a fornecer a quantidade total de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K, com base na recomendação do Manual de adubação e calagem para os estados RS/SC (CQFS-RS/SC, 1995) para a cultura de alho (*Allium sativum*), o primeiro cultivo a ser estabelecido após a depleção do K do solo. A escolha da cultura de alho deveu-se à sua alta demanda por potássio. Além disso, a opção por uma dose elevada de K nos tratamentos com RM, se deve à previsão da lenta liberação de nutrientes por parte dessas fontes minerais. Os tratamentos com KCl (12,5; 25; 50; 100 e 200 mg dm<sup>-3</sup>

K) foram aplicados na forma líquida, utilizando reagente pró-análise. Todos os tratamentos foram incorporados no solo por meio do revolvimento manual, e posteriormente deixados em incubação por 20 dias.

Após este período, foram realizados três cultivos sucessivos, incluindo alho (*Allium sativum*), milheto (*Pennisetum glaucum*) e milho (*Zea mays*). Os dois primeiros tiveram duração aproximada de 90 dias cada, enquanto o terceiro teve duração de 60 dias.

Durante o período de cultivo, os solos foram mantidos com aproximadamente 80 % de sua capacidade de campo, através de irrigações periódicas com água destilada. O volume de água adicionado cada vez foi estimado mediante pesagem dos vasos, mantendo o peso constante e desconsiderando o peso das plantas em crescimento. No período entre os cultivos, os vasos com solo permaneceram sem plantas durante 30 dias, mantendo a umidade constante, segundo recomendações de Almeida *et al.* (2018), para não interromper as reações de intemperismo das rochas. Os vasos foram aleatorizados a cada 10 dias dentro dos blocos (cada repetição) para padronizar as condições de temperatura, sombreamento e incidência solar recebidas pelas plantas, seguindo um delineamento experimental em blocos casualizados.

A cultura de alho foi estabelecida em junho de 2022 (APÊNDICE E), devido às temperaturas relativamente baixas na região, e fotoperíodos crescentes que favorecem o desenvolvimento das plantas e a bulbificação. Inicialmente foram plantados sete dentes pré-germinados de alho por vaso, e após três desbastes sucessivos, realizados em um período de duas semanas, foram deixadas três plantas por vaso. Utilizou-se a cultivar de alho nobre da variedade *Chonan*, de ciclo longo, com película de coloração roxa, previamente submetido à vernalização. Os vasos receberam a fertilização complementar com N, P, B e Zn em doses correspondentes a 1,5 vezes às respectivas recomendações pelo manual de adubação e calagem dos estados do RS e SC (CQFS-RS/SC, 2016), seguindo a recomendação de Ernani (2016), devido às condições de vaso. A dose de P foi aplicada em sua totalidade na hora do plantio, enquanto a dose de N foi parcelada em três quantias iguais, sendo a primeira aplicada no plantio, a segunda aplicada após 40 dias do início do ciclo e a última aos 65 dias do início do ciclo. Os micronutrientes, B e Zn, foram aplicados aos 45 dias do início do ciclo. Todos os nutrientes foram aplicados na forma líquida, previamente diluídos em água deionizada. As plantas de alho foram coletadas em setembro, antes da sua bulbificação, em razão de um ataque de lagartas (APÊNDICE F).

O milheto foi semeado em outubro de 2022. A preferência por essa espécie se deve à boa resistência das gramíneas em relação ao ataque de certas pragas. Foram

semeadas 10 sementes por vaso, posteriormente desbastadas para a manutenção de quatro plantas por vaso. Foram feitos dois cortes da massa aérea das plantas, em função do rápido desenvolvimento da biomassa. Na metade do ciclo foi feita uma fertilização com enxofre, na dose de  $60 \text{ mg dm}^{-3}$  de S, segundo o recomendado para esta cultura pelo Manual de adubação e calagem para os estados RS/SC (CQFS-RS/SC, 2016). Utilizou-se sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) diluído em água deionizada e aplicado na forma líquida. As plantas foram irrigadas diariamente e colhidas em dezembro de 2022, após três meses de desenvolvimento, com a maioria delas espigadas (APÊNDICE G e H).

Os vasos foram mantidos úmidos e um mês após foi semeado o milho, variedade BM970VIP3, em janeiro de 2023. Foram semeadas oito sementes pré-germinadas por vaso. No dia da semeadura aplicou-se N e P. Da mesma forma que nos cultivos anteriores, a umidade do solo nos vasos foi monitorada para se manter próximo de 80 % da CC. A colheita das plantas ocorreu após um período de 60 dias, em março de 2023 (APÊNDICE I e J).

#### 2.2.4 ANÁLISES E DETERMINAÇÕES

Em cada cultivo determinou-se a massa seca da parte aérea e radicular das plantas, após secagem em estufa com circulação de ar forçada a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na sequência, as plantas foram moídas para partículas menores do que 1,0 mm, e se determinaram os teores de K absorvido na massa seca. O teor de K nas plantas foi quantificado após digestão das mesmas com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, seguindo a metodologia descrita para análise de tecido vegetal por Tedesco *et al.* (1995).

Previamente ao estabelecimento das plantas, e ao final dos cultivos de milho e milho, foram coletadas subamostras de aproximadamente 50 g de solo de cada vaso, para análises químicas. Foram determinados os teores de  $\text{K}^+$  trocável, extraído com acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  seguindo o método descrito em EMBRAPA (2006), e também extraído com Melich-1, conforme descrito por Tedesco *et al.* (1995). Também foram determinados os teores de K não trocável (potássio semitotal), mediante digestão nítrica com adição de peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico, seguindo a metodologia 3050B proposta em U.S.EPA (1996). O potássio foi quantificado por espectrofotometria de emissão; os resultados analisados como potássio não trocável foram obtidos após a subtração dos teores de K trocável em cada amostra.

Para as avaliações estatísticas foram realizadas regressões para os tratamentos com aplicação de doses de KCl, enquanto os tratamentos com RM foram comparados por meio de contrastes lineares independentes (Silva, 2003).

## 2.3 RESULTADOS

### 2.3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO: antes e depois do preparo para aplicação das rochas em experimento de eficiência agrônômica

A aplicação de calcário e fertilizantes ao solo aumentou o pH, determinado em água e em sal, e os teores de P, Ca e Mg, e neutralizou o  $\text{Al}^{+3}$  trocável do solo (Tabela 4). A calagem ainda aumentou a CTC-efetiva e determinada a pH 7,0, e a saturação por bases. Os cultivos realizados antes da aplicação dos tratamentos reduziram o teor de K disponível no solo em quase três vezes, que passou de 85 para 30  $\text{mg dm}^{-3}$ , permitindo assim avaliar o efeito dos tratamentos com rochas na disponibilidade de K às plantas.

Tabela 4 - Atributos químicos do Nitossolo em seu estado inicial (original) após a coleta no campo, e posterior à aplicação de fertilizantes e calcário.

	SOLO ORIGINAL	SOLO PREPARADO
Teor de argila (%)	60,8	
pH em água	4,95	5,49
pH SMP	5,12	
H+Al ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	12,0	
pH em sal $\text{CaCl}_2$	4,23	5,03
Matéria Orgânica ( $\text{g kg}^{-1}$ )	27,8	27,3
Al ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	1,75	0,34
Ca ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	1,25	5,22
Mg ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	0,42	3,13
P ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	3,3	6,0
K ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	85	30
CTC total ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	13,87	20,41
CTC efetiva ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	3,64	8,77
Sat. Bases – V (%)	13,61	41,30
Sat. Alumínio – m (%)	48,11	3,88

\*Data das análises, original: janeiro – abril de 2021; pós-cultivo: janeiro – julho de 2022.

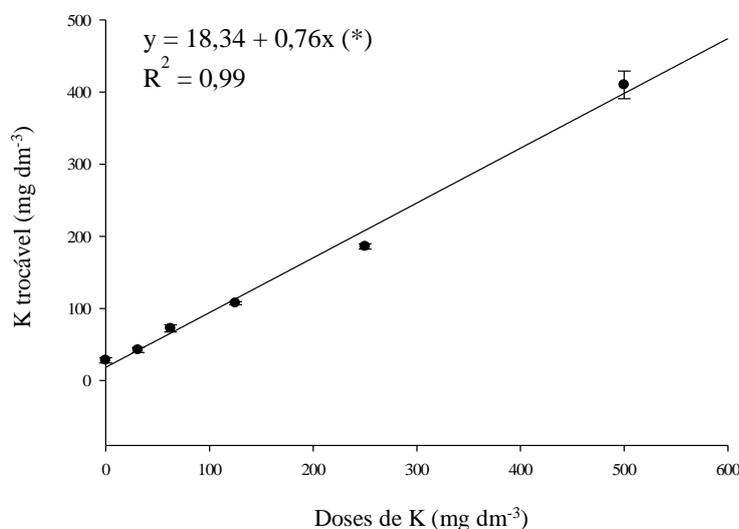
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### 2.3.2 POTÁSSIO NO SOLO

*Teores de K no solo após a aplicação dos tratamentos com K seguidos de incubação durante 15 dias, sem o uso de plantas*

O aumento da dose de K aplicada ao solo a partir do KCl, no experimento de incubação, aumentou linearmente os teores de K trocável (Figura 3). Cada incremento em  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$  de K adicionado promoveu um incremento de  $0,76 \text{ mg dm}^{-3}$  no K trocável do solo, evidenciando que nem todo o K aplicado foi recuperado pelo extrator utilizado.

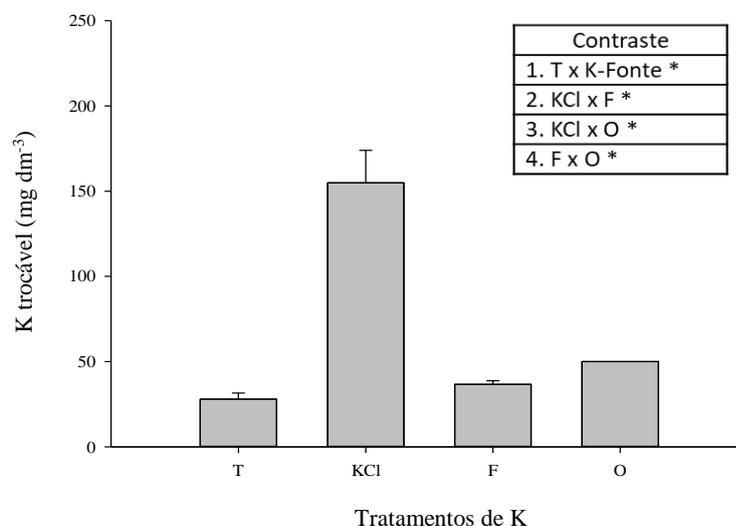
Figura 3 - Potássio trocável no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl sem a utilização de plantas. Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A aplicação das rochas moídas proporcionou valores de K trocável muito menores do que a mesma dose de K aplicado na forma de KCl ( $200 \text{ mg dm}^{-3}$ ) (Figura 4), demonstrando a baixa liberação do K aplicado, a curto prazo, na forma de fonolito e olivina-melilitito. Subtraindo o valor de K existente no tratamento que não recebeu nenhuma forma de K (testemunha), a adição de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  na forma de KCl aumentou o K em  $130 \text{ mg dm}^{-3}$ , enquanto a adição dessa mesma quantidade na forma de rocha aumentou o K em  $10$  e  $22 \text{ mg dm}^{-3}$ , respectivamente, para o fonolito e para a olivina-melilitito. As rochas, portanto, liberaram muito menos K que o KCl, para a mesma quantidade aplicada.

Figura 4 - Potássio trocável no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl ou de rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O). Média de três repetições.

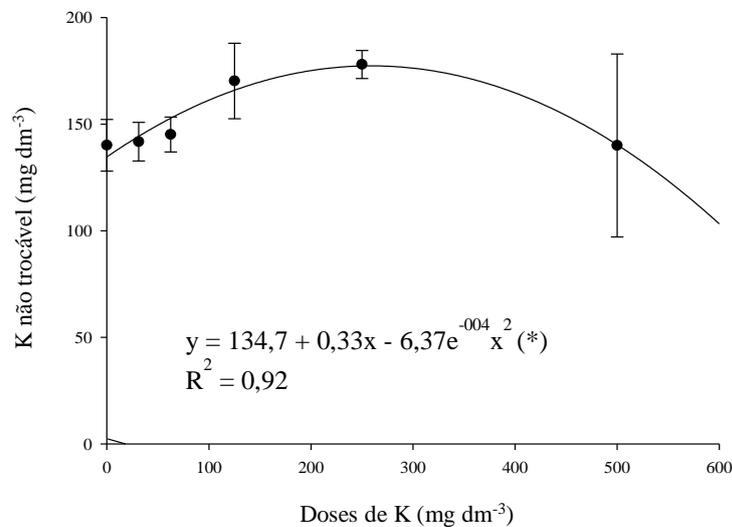


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os teores de K não trocável (KNT), por outro lado, foram pouco afetados pela adição das doses crescentes de K, na forma de KCl. Os teores mais altos de KNT se encontraram nas doses médias de KCl, de 125 e 250 mg dm<sup>-3</sup> de K, cujos valores foram 170 e 178 mg dm<sup>-3</sup> de K, respectivamente (Figura 5). É importante salientar que os valores de K não trocável, determinados por digestão nítrica, representam o resultado do K total menos o teor do K trocável.

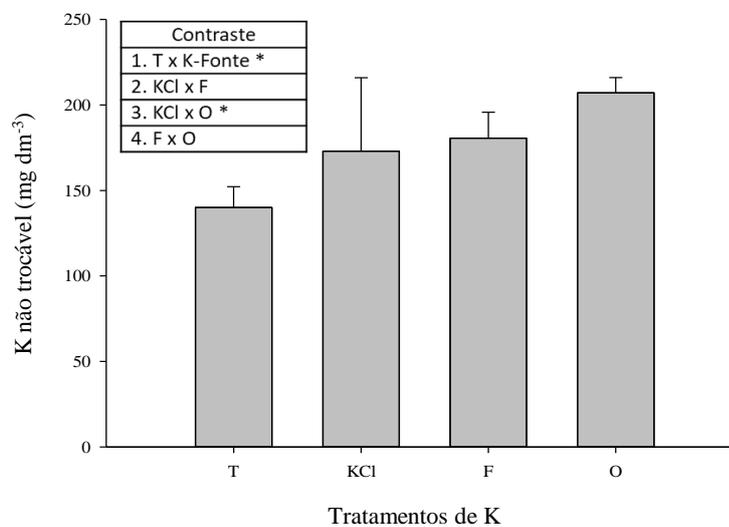
Os maiores valores de K não trocável ocorreram nas rochas, onde a olivina-melilitito apresentou 207 mg dm<sup>-3</sup> de K, significativamente maior quando comparado com a dose equivalente aplicada na forma de KCl ou de fonolito, evidenciando que parte do K aplicado pelas rochas não se tornou disponível para as plantas (Figuras 5 e 6).

Figura 5 - Potássio não trocável no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl no solo, em laboratório, sem a utilização de plantas. Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 6 - Potássio não trocável determinado no Nitossolo quantificado 15 dias após a aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl, e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O). Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável.

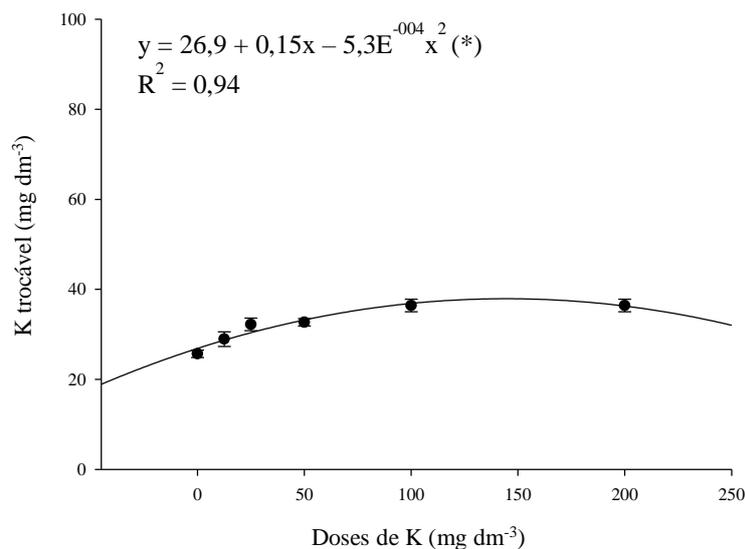


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

*Teores de K no solo após o cultivo sucessivo de alho, milho e milho, em casa de vegetação*

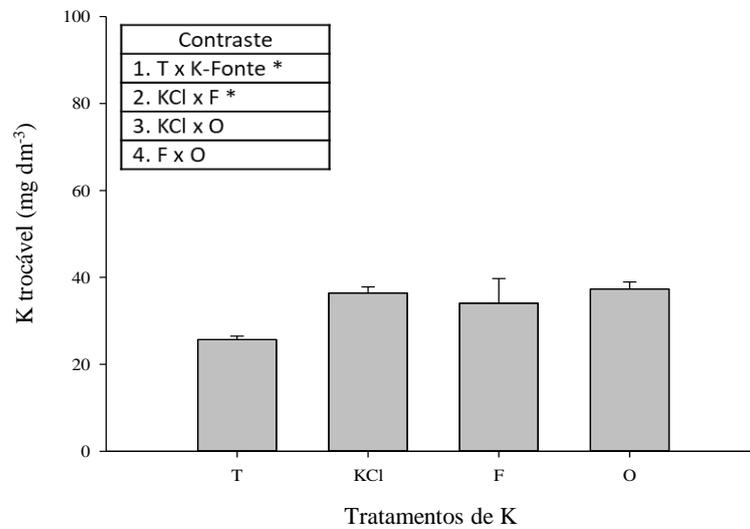
Os valores de K trocável do solo diminuíram significativamente após o cultivo sucessivo de alho, milho e milho, em função da absorção de K pelas plantas. Mesmo assim, os valores nos tratamentos que receberam a aplicação de doses crescentes de KCl ajustaram-se a uma função quadrática, e oscilaram entre 29 e 36 mg dm<sup>-3</sup> de K (Figura 7). Esses valores são considerados baixos e não diferiram daqueles encontrados nos tratamentos com as rochas. Todos eles foram um pouco maiores do que no tratamento testemunha. O tratamentos com fonolito resultou com menor teor de K que o tratamento com KCl. O tratamento com olivina-melilitito, por sua vez, não diferiu significativamente do tratamento com KCl e fonolito, apresentando valores intermediários entre estes dois (Figura 8).

Figura 7 - Potássio trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl, nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições.



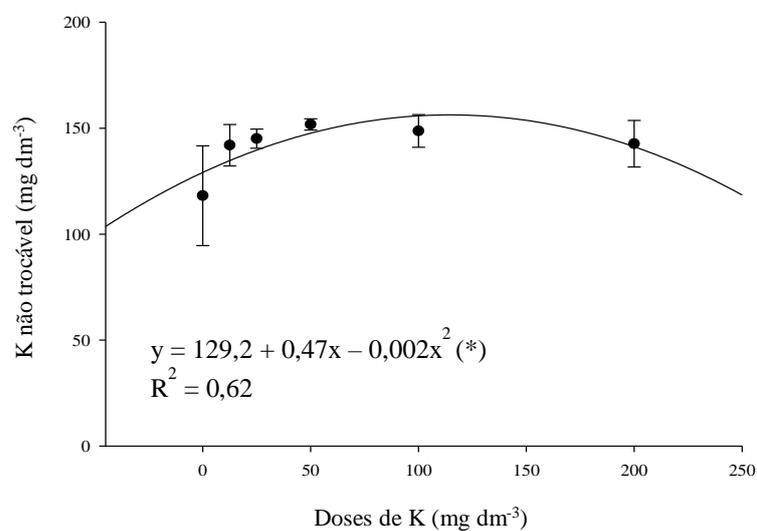
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 8 - Potássio trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

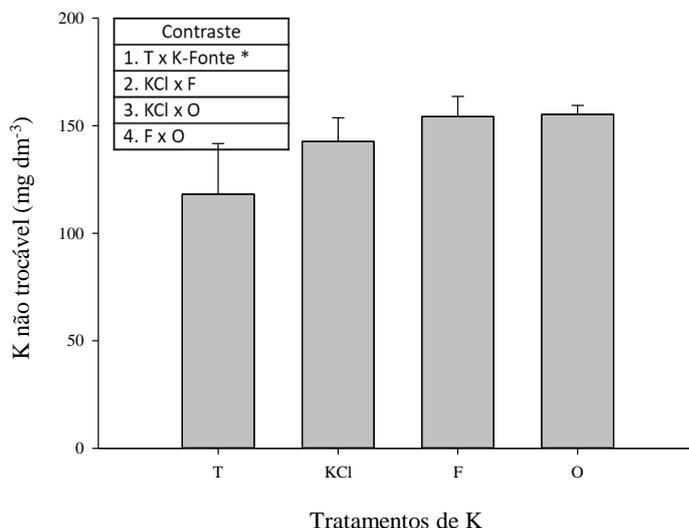
Figura 9 - Potássio não trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl, nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ao observar os teores de KNT no solo após as culturas, verifica-se uma leve diminuição nesses estoques, evidenciando que esta fonte tem pequena contribuição para o K disponível às plantas. Na curva de KCl, os teores de K disponível oscilaram entre 142 e 152 mg dm<sup>-3</sup> de K, muito similares entre si (Figura 9). A testemunha com teores ainda menores de K, diferenciou-se de todos os outros tratamentos, como ressalta o contraste linear entre as fontes de K aplicadas no solo. Entre elas não houve diferenças significativas (Figura 10).

Figura 10 - Potássio não trocável determinado no Nitossolo em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), nas amostras coletadas após três ciclos de culturas envolvendo alho, milho e milho. Média de três repetições. Valores de K não trocável representam o K total determinado por digestão nítrica menos o valor K trocável.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ao comparar os teores de K no solo antes e após as culturas, nos tratamentos com KCl, os estoques de KNT diminuíram entre 10 e 15 %. Os estoques de K disponível tiveram decréscimos maiores e proporcionais à dose inicial de K, com diminuição desde 17 até 77 % dos teores iniciais de K entre as doses crescentes de KCl aplicadas. Nos tratamentos com as rochas moídas a diminuição foi entre 15 e 20 % nos valores de KNT, e entre 5 e 25 % nos valores de K disponível, nos tratamentos com fonolito e olivina-

melilitito respectivamente. Ao comparar com as diminuições ocorridas nos tratamentos com altas doses de KCl, observamos lenta liberação de K pelas rochas a curto prazo.

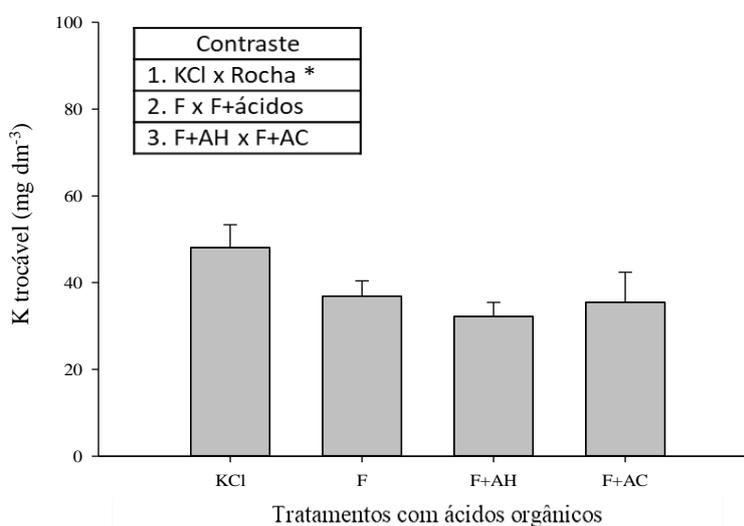
### 2.3.3 ROCHAS COM TRATAMENTOS ÁCIDOS

*Teores de K no solo após cultivos sucessivos de alho e milho sob tratamento ácido, em casa de vegetação*

Com o objetivo de observar a evolução dos processos de solubilização de K de cada rocha após a aplicação dos ácidos orgânicos, foi monitorado o estado químico do solo na fase intermediária, após os cultivos de alho e milho, assim como no final, após o cultivo do milho. Na coleta de solo intermediária, se observa a diminuição dos teores de K trocável no tratamento com KCl, em comparação com o K presente no solo prévio ao início dos cultivos. Desta forma encontramos apenas 30 % ( $48 \text{ mg dm}^{-3}$ ) dos teores iniciais de K ( $155 \text{ mg dm}^{-3}$  de K) (Figuras 4 e 11).

Figura 11 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e fonolito (F), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após dois ciclos de cultura (alho-milheto).

Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Esta diminuição de 70 % dos estoques iniciais de K trocável no tratamento com KCl contrasta com os resultados dos tratamentos que receberam as rochas, onde não

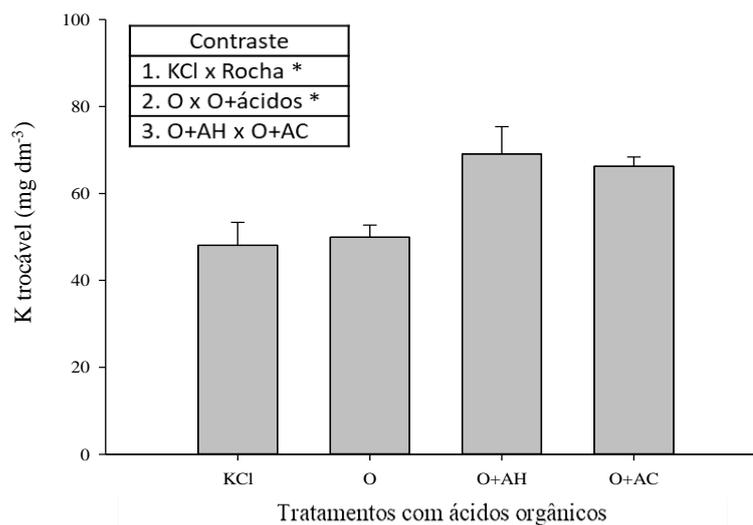
houve mudanças nos teores de K trocável antes do estabelecimento das culturas assim como depois dos ciclos de alho e milho, com teores de 37 e 50 mg dm<sup>-3</sup> de K disponível, para fonolito e olivina-melilitito respectivamente.

Ao comparar os tratamentos que receberam fonolito com o tratamento com KCl, na dose equivalente de K, verifica-se que os tratamentos com rocha apresentaram valores significativamente menores de K do que no tratamento com fertilizante solúvel (Figura 11). Também se observou que os tratamentos ácidos não afetaram os teores de K, não tendo havido diferença no K disponível entre os tratamentos com fonolito puro ou com ácido, cujos valores que oscilaram entre 30 e 35 mg dm<sup>-3</sup> de K.

Por outro lado, o tratamento com olivina-melilitito pura apresenta valores de K no solo similares aos apresentados no tratamento com KCl. Nesta rocha, a adição dos ácidos aumentou os teores de K trocável quando comparada com a rocha pura (Figura 12).

Figura 12 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após dois ciclos de cultura (alho-milho).

Média de três repetições.



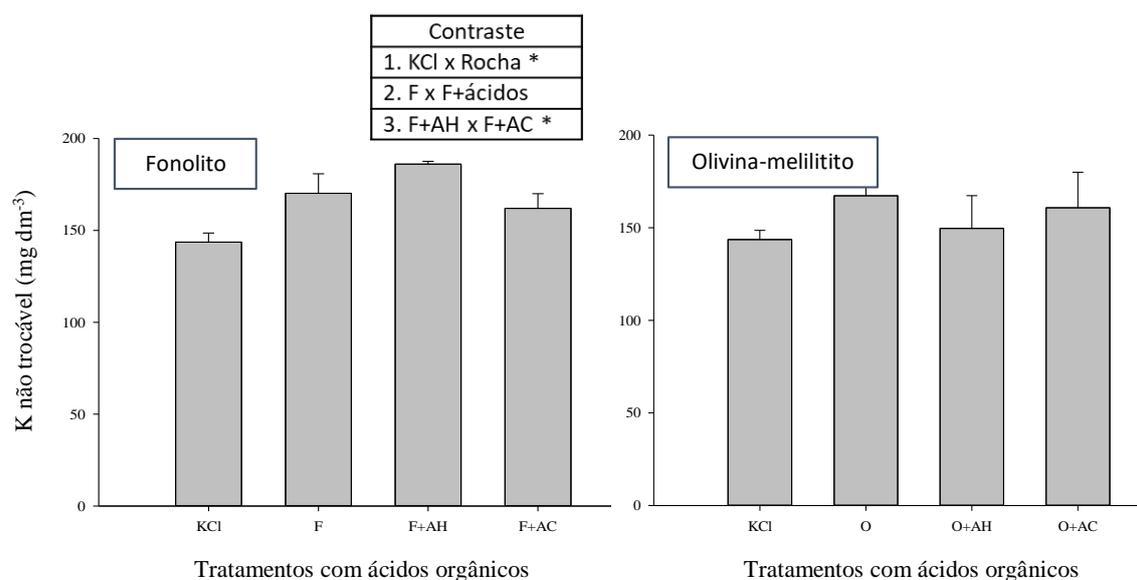
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os estoques de K não trocável (KNT), por outro lado, mostraram diferentes comportamentos quando comparados com o KNT do solo previamente aos cultivos. Nos tratamentos com KCl observa-se uma diminuição de aproximadamente 20 % nos estoques de KNT, enquanto nos tratamentos com rochas houve uma diminuição de 5 e 25 % nesses estoques nos tratamentos com fonolito e olivina-melilitito, respectivamente (Figura 5 e

13). O uso das rochas como fonte de K parece que teve um impacto direto nos estoques de K não trocável, enquanto os teores de K trocável se mantiveram.

Ao se observar os valores de KNT nas amostras da coleta de solo intermediária, as únicas diferenças encontradas entre os tratamentos foram naqueles com fonolito (Figura 13). Observou-se diferença significativa entre os tratamentos com KCl e os que receberam a rocha pura, porém não houve diferença entre a rocha pura e a adição de ácidos. Na comparação entre os ácidos, os maiores estoques de KNT ocorreram no tratamento com ácido húmico (F+AH) do que naquele com ácido cítrico (F+AC). Nos tratamentos que receberam a olivina o comportamento foi diferente, pois os teores de KNT não se diferenciaram entre os tratamentos com KCl e os tratamentos com a rocha, assim como também não responderam ao tratamento com ácidos orgânicos sobre a rocha. Nota-se que o erro padrão dos resultados para olivina-melilitito é maior que o erro padrão nos tratamentos sob fonolito, e isso pode ser o motivo pelo qual não foram encontradas diferenças entre os tratamentos com a rocha olivina-melilitito.

Figura 13 - Potássio não trocável em Nitossolo após a adição de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após dois ciclos de cultura (alho-milheto). Média de três repetições.



\*Contrastes não significativos (direita)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

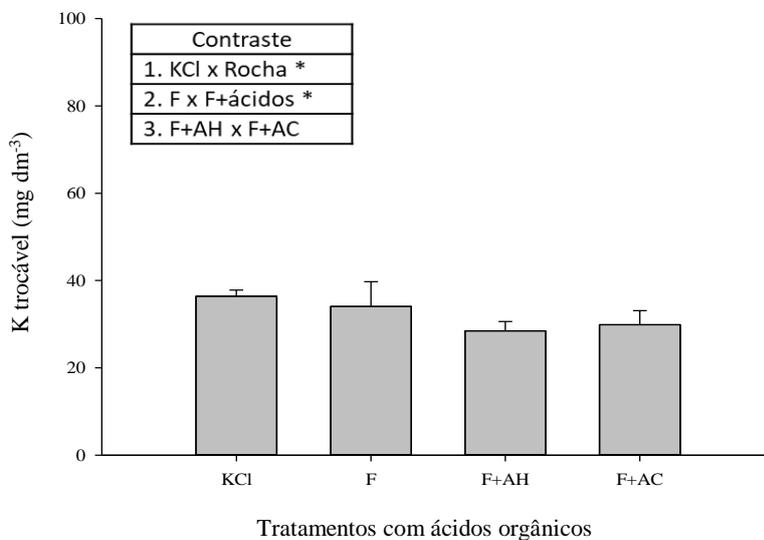
*Teores de K no solo após cultivos sucessivos de alho, milho e milho sob tratamento ácido, em casa de vegetação*

Após os três cultivos em sucessão, tanto os resultados de K trocável (Figura 14 e 15) quanto os de K não trocável (Figura 16) no solo diferiram muito pouco entre os tratamentos. No tratamento com KCl, observa-se diminuição dos valores de K trocável em até 80 % em relação ao que existia antes dos cultivos; em relação aos valores de K não trocável a diminuição foi de aproximadamente 20 % após os três ciclos sucessivos de culturas. Essas diminuições de potássio se deveram à absorção dele pelas plantas, a maior proporção do K diminuiu no solo intermediário, enquanto as diminuições de K correspondentes à última cultura, de milho, foram menores.

Os teores de K trocável nos tratamentos com KCl diminuíram até teores similares aos do tratamento com fonolito, registrando em média  $35 \text{ mg dm}^{-3}$  de K em ambos. Os tratamentos com fonolito e ácidos orgânicos, nas amostras de solo coletadas no final, atingiram teores de K trocável menores ainda, em média de  $29 \text{ mg dm}^{-3}$ , para F+AH e F+AC (Figura 14). O maior decréscimo de potássio por parte dos tratamentos com ácidos, em contraste com o tratamento com fonolito puro, ocorreu provavelmente devido ao efeito complexante que têm os ácidos orgânicos. Desta forma, os ácidos, ao complexarem cátions da estrutura mineral rocha, conseguem tirar mais K, elemento que logo foi absorvido pelas plantas, resultando em um decréscimo maior de K no solo. Isto reflete a lenta taxa de liberação do fonolito, que manteve maiores teores de K trocável, além do potencial que têm o uso de ácidos orgânicos para aumentar a dissolução de cátions, complexando-os e logo disponibilizá-los às plantas.

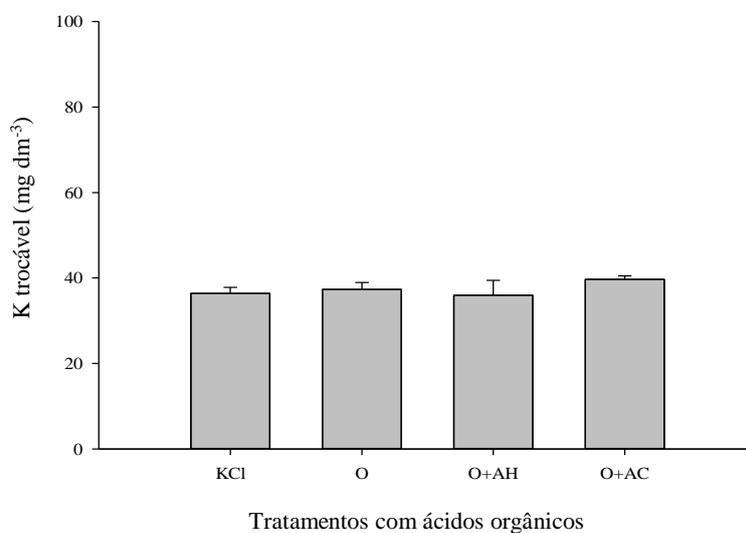
Os tratamentos com olivina-melilito, por outro lado, mostraram diminuição geral, tanto nos tratamentos puros como naqueles com ácidos. Também sem diferenças com o tratamento com KCl, todos com valores de K trocável que oscilaram entre 36 e  $40 \text{ mg dm}^{-3}$  no solo (Figura 15), valores similares aos de K trocável nos tratamentos com fonolito.

Figura 14 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e fonolito (F), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após três ciclos de cultura (alho-milheto-milho). Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 15 - Potássio trocável em Nitossolo após a adição de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após três ciclos de cultura (alho-milheto-milho). Média de três repetições.

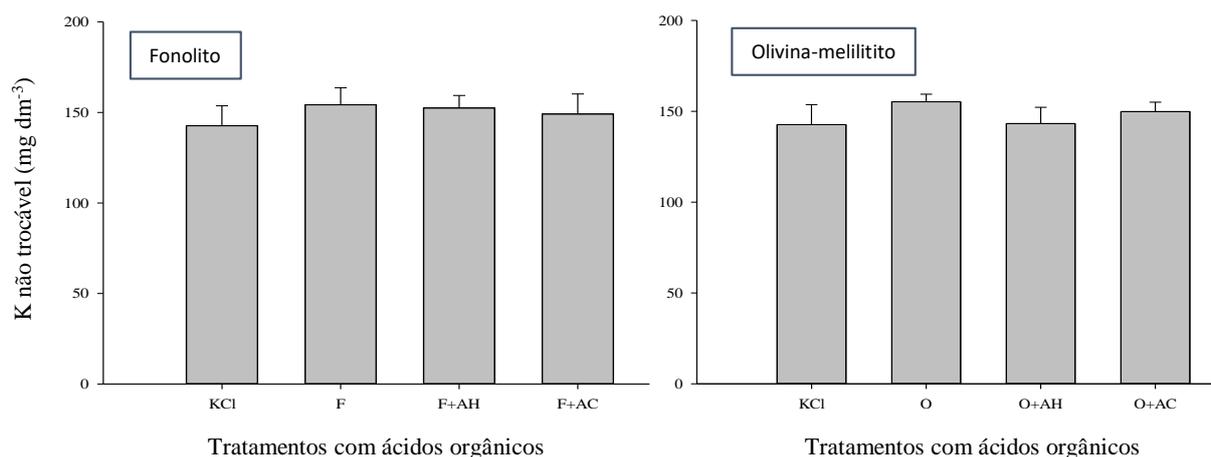


\*Contrastes não significativos

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Em conclusão, verificou-se a estabilização dos teores de K trocável no solo para todos os tratamentos após a sucessão de culturas, deixando de existir, assim, todas as diferenças que havia entre os tratamentos inicialmente.

Figura 16 – Potássio não trocável em Nitossolo após a adição de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC), após três ciclos de cultura (alho-milheto-milho). Média de três repetições.



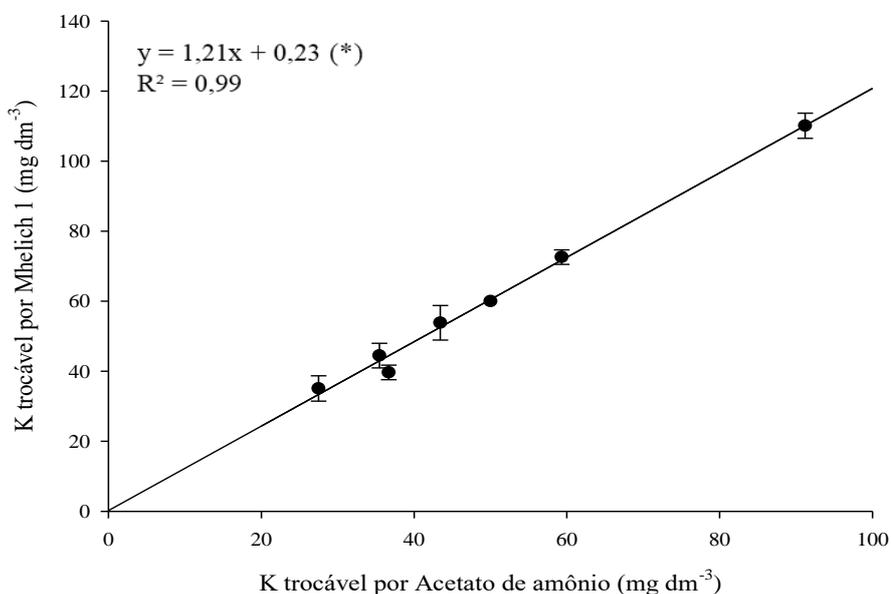
\*Contrastes não significativos

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### 2.3.4 CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE K TROCÁVEL

O teor de K do solo foi extraído por dois métodos: um ácido, o de Mehlich, e outro com acetato de amônio a pH 7 em amostras coletadas 15 dias após a aplicação dos tratamentos com KCl e com os pó de rocha, porém antes do estabelecimento das culturas. Verifica-se uma grande associação entre os valores extraídos pelos dois métodos ( $R^2 = 0,99$ ) (Figura 17) evidenciando que os dois métodos podem ser utilizados para extrair o K disponível do solo. Entretanto, verifica-se que o método de Mehlich-1 extraí 21% a mais K do solo que o acetato de amônio, provavelmente devido à natureza ácida do primeiro, o que deve favorecer a dissolução de compostos silicatados.

Figura 17 - Relação entre os valores de K trocável extraídos do Nitossolo pelos métodos de Mehlich-1 e acetato de amônio a pH 7, em amostras tratadas com rochas potássicas e com doses crescentes de KCl, 15 dias após a incubação, porém antes do estabelecimento das culturas.



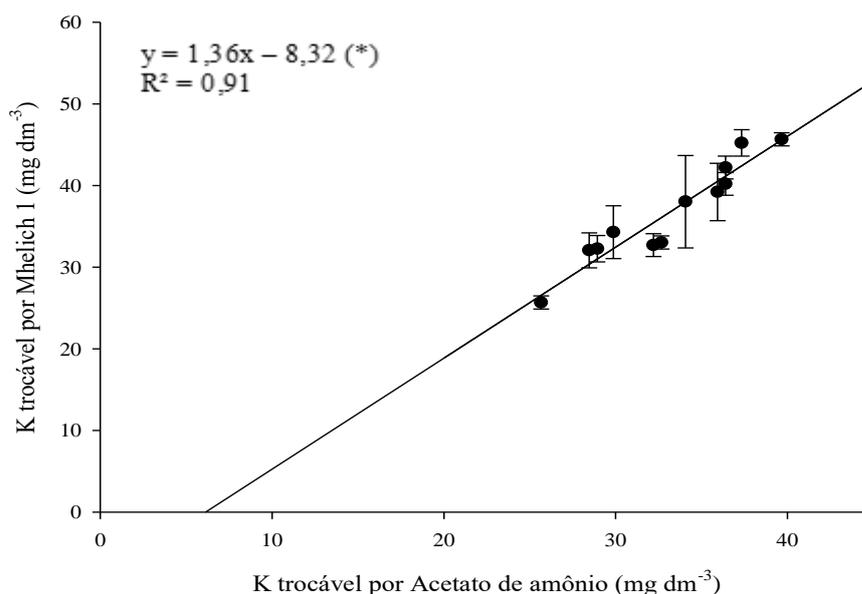
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Nas amostras de solo coletadas após o desenvolvimento dos três ciclos de cultura em sucessão também houve uma grande associação entre os valores de K trocável extraído pelos dois métodos (Figura 18). Neste caso, o método de Mehlich-1 extraiu 36% a mais que o acetato de amônio, como observado na equação da reta, Figura 18, evidenciando que a solução Mehlich-1 parece superestimar os valores de K no solo em relação ao acetato de amônio. Provavelmente isto ocorre devido ao esgotamento do nutriente no meio com o passar do tempo.

Observou-se maior variabilidade destes resultados (maior erro padrão), assim como a diminuição nos teores de K encontrados com o passar dos cultivos. Observou-se que as diminuições de K trocável no solo aumentaram de forma progressiva com o aumento das doses crescentes de KCl aplicado inicialmente. A diminuição variou desde aproximadamente 30 % na dose menor de KCl até aproximadamente 80 % do K inicial na dose de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K. A variação de K nos tratamentos com rochas, por outro

lado, foi menor, com valores similares ao da testemunha para a olivina-melilito, conservando apenas um 25 % do K inicial no solo, enquanto os tratamentos com fonolito só tiveram diminuições próximas a 5 % do K inicial no solo.

Figura 18 - Relação entre os valores de K trocável extraídos do Nitossolo pelos métodos de Mehlich-1 e acetato de amônio a pH 7, em amostras tratadas com rochas potássicas e com doses crescentes de KCl, após três ciclos de cultura (alho-milheto-milho).



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

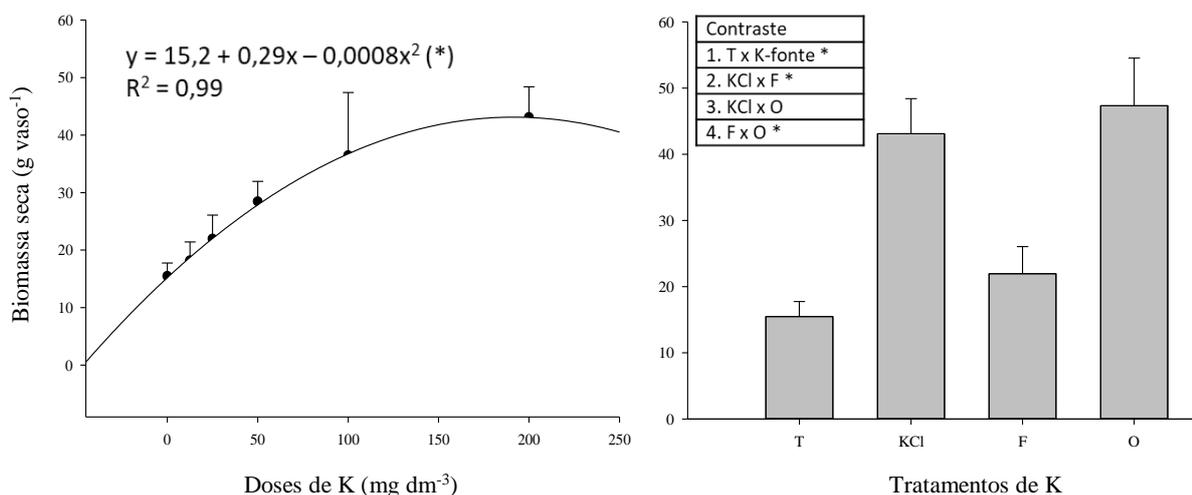
### 2.3.5 BIOMASSA PRODUZIDA CULTURAS

#### *Biomassa produzida pelo milho*

Os teores de biomassa seca (BMS) de milho produzidas aumentaram com o aumento das doses de KCl aplicadas ao solo. Estas responderam perfeitamente a uma função quadrática, com  $R^2$  0,99. A maior BMS de milho estimada pela equação da curva foi de 41,5 g vaso<sup>-1</sup>, e seria obtida pela aplicação de 182 mg dm<sup>-3</sup> de K (Figura 19, esquerda). Quando comparada a produção de BMS no tratamento com fonolito e com KCl se encontrou que as plantas sob o tratamento da rocha produziram apenas 49 % da biomassa seca que foi produzida pelo milho sob o tratamento com KCl, na dose

equivalente. Por outra parte, os tratamentos com olivina-melilitito e com KCl não diferiram entre si no tocante à produção de BMS, onde a olivina-melilitito e o KCl produziram respectivamente 47 e 43 g vaso<sup>-1</sup> (Figura 19, direita).

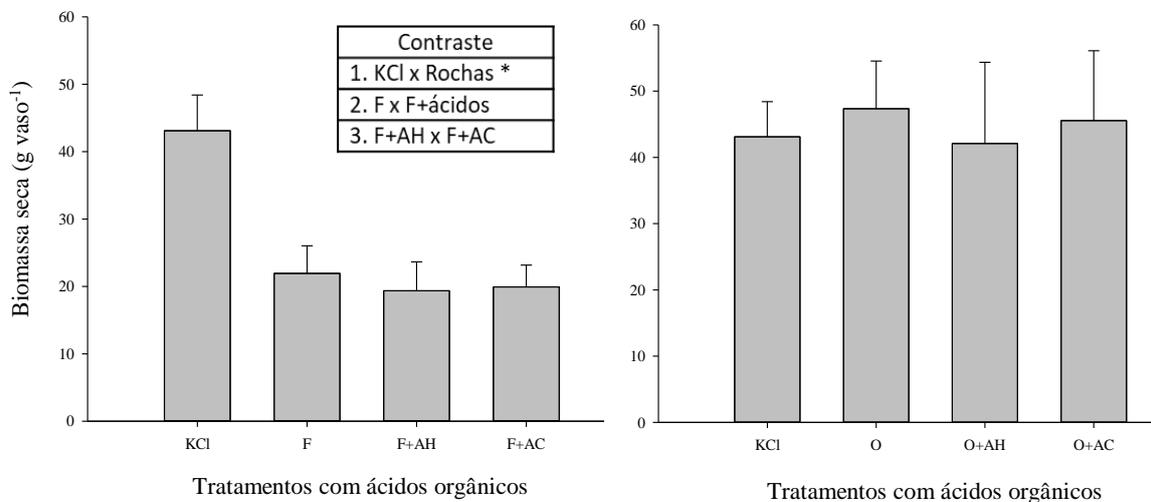
Figura 19 – Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A adição dos ácidos orgânicos às rochas não aumentou a produção de BMS em relação às rochas sem tratamento ácido (Figura 20). Na Figura 20, direita, são mostrados os contrastes significativos entre o KCl e os tratamentos que receberam fonolito, este na presença ou não dos ácidos orgânicos. Os tratamentos com fonolito produziram aproximadamente 50 % menos do que o tratamento com KCl. Nos tratamentos com olivina-melilitito (Figura 20, direita) verifica-se que não há diferenças entre a produção do KCl e da rocha, independentemente da aplicação dos ácidos orgânicos. Desta forma, a aplicação de olivina-melilitito resultou em teores de BMS 50 % maiores do que os observados nos tratamentos com fonolito.

Figura 20 – Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições.



\*Contrastes não significativos (direita)

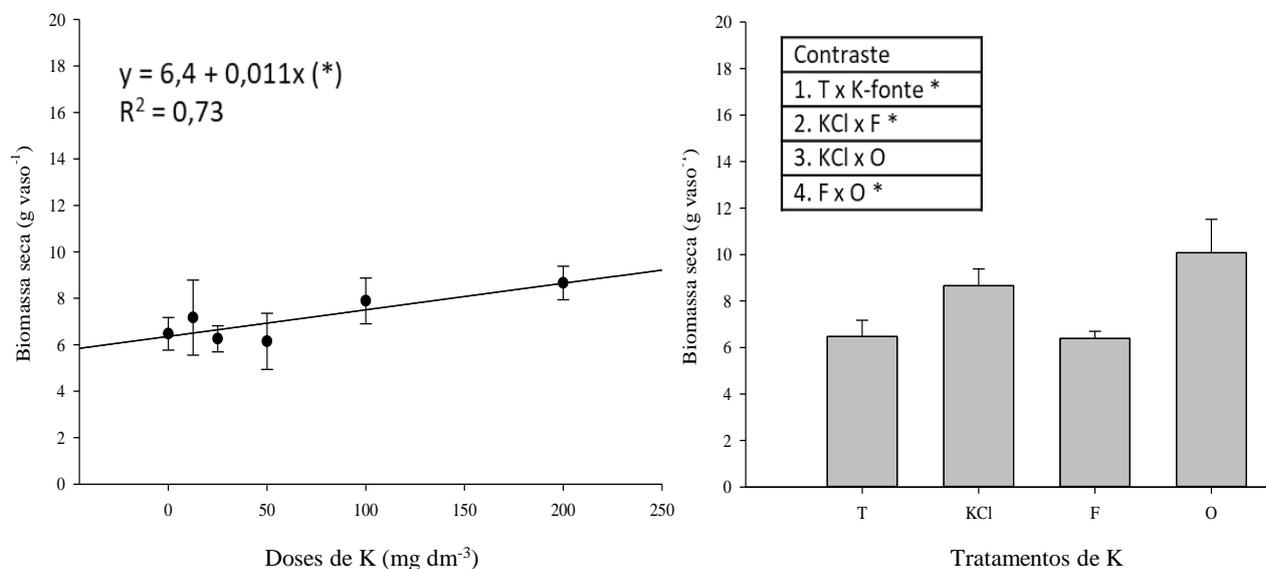
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### *Biomassa produzida pelo milho*

A biomassa seca do milho aumentou linearmente com o aumento das doses de KCl, porém os aumentos foram pequenos. Além disso, as quantidades de BMS de milho foram muito menores das obtidas na cultura de milho (Figura 21, esquerda). Essas diferenças na produção de massa seca entre as duas espécies estão relacionadas ao estágio de colheita de ambas por ocasião do término do experimento. O milho desenvolveu-se até a formação de espigas enquanto o milho foi coletado aos 60 dias após germinação, aproximadamente a metade do seu ciclo, onde a planta tem entre 8 e 12 folhas, e ainda não começou a desenvolver a espiga.

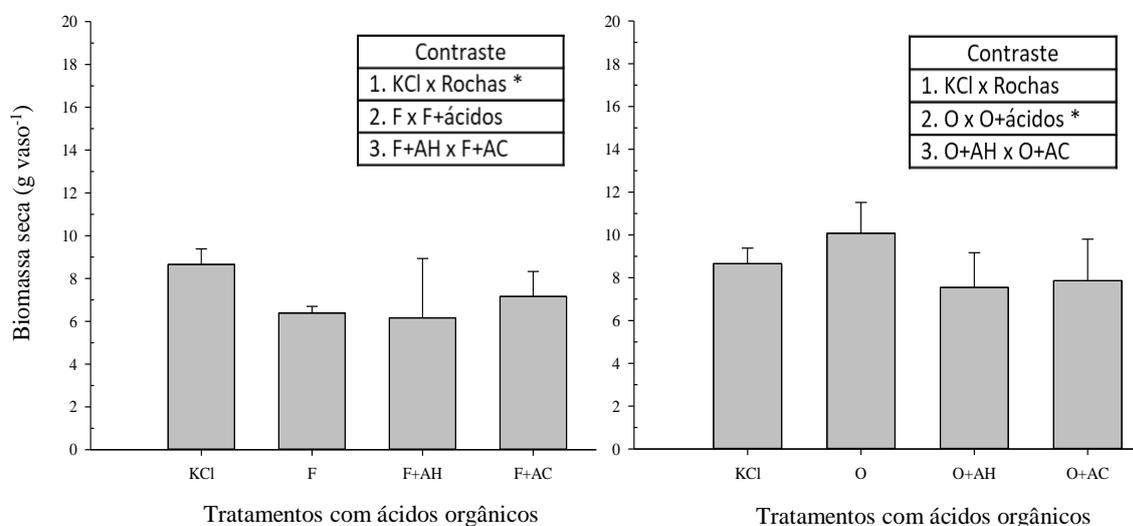
Nos contrastes lineares, comparando as fontes de K, observa-se que a produção de biomassa seca no tratamento testemunha é menor do que nos tratamentos que receberam a aplicação de KCl e de olivina-melilitito. Porém a testemunha não diferiu do tratamento com fonolito. E este último, por sua vez, apresenta produção inferior ao KCl e à olivina-melilitito. É importante ressaltar que a biomassa produzida pelo milho não diferiu entre o KCl e a olivina-melilitito (Figura 21, direita).

Figura 21 - Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 22 - Biomassa seca total produzida pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

O efeito do tratamento das rochas com ácidos orgânicos na biomassa seca de milho variou com o tipo de rocha (Figura 22). No fonolito, somente o ácido cítrico aumentou a produção de massa seca em relação à rocha sem ácidos; na olivina-melilitito, nenhum dos ácidos melhorou a produção de biomassa se milho em relação à rocha pura. Na comparação com o KCl, o fonolito puro, sem ácido, produziu menos que o KCl, mas o contrário ocorreu com a olivina-melilitito. Em média, a BMS de milho proporcionada pelo fonolito foi de aproximadamente 75 % da proporcionada pelo KCl (Figura 22).

### 2.3.6 POTÁSSIO ABSORVIDO

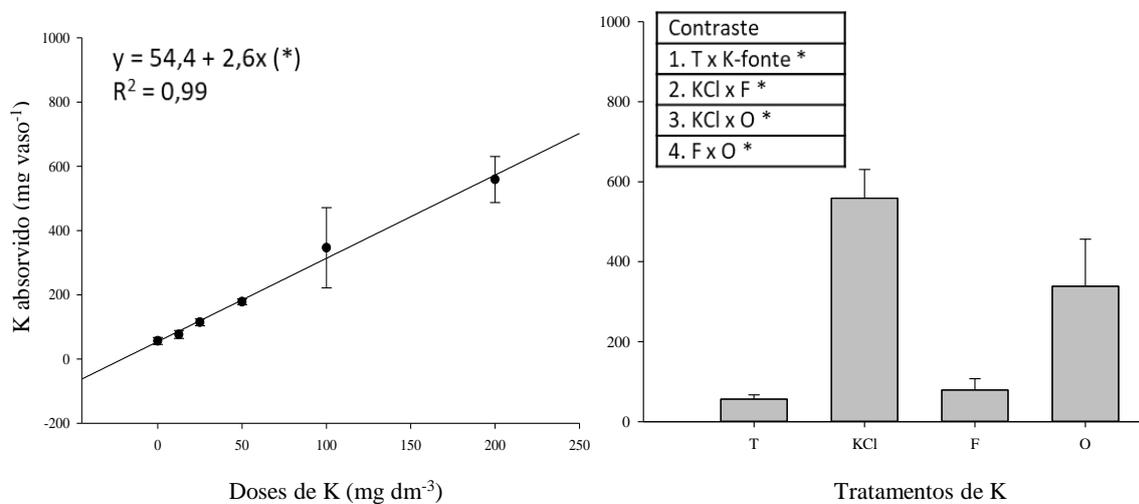
#### *Potássio absorvido pelo milheto*

O potássio absorvido pelas plantas de milheto aumentou linearmente com o aumento da dose de KCl aplicada ao solo (Figura 23). Na estimativa dos valores da equação de regressão observa-se que a cada aumento de  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$  de K aplicado, houve um incremento de 2,6 mg de K absorvido pelas plantas. Essa alta taxa de K absorvido pode estar relacionada com o estágio da planta de milheto, que foram conduzidas até a maturação, com a formação completa de espigas.

A quantidade de K absorvido em função da aplicação das rochas foi bastante variável. De maneira geral observam-se dois grupos: a testemunha e o fonolito com menores teores de K absorvido do que nos tratamentos com KCl e olivina-melilitito. Agrupando-se todos os tratamentos verifica-se a seguinte ordem crescente de K absorvido pelas plantas de milheto: testemunha < fonolito < olivina-melilitito < KCl (Figura 23).

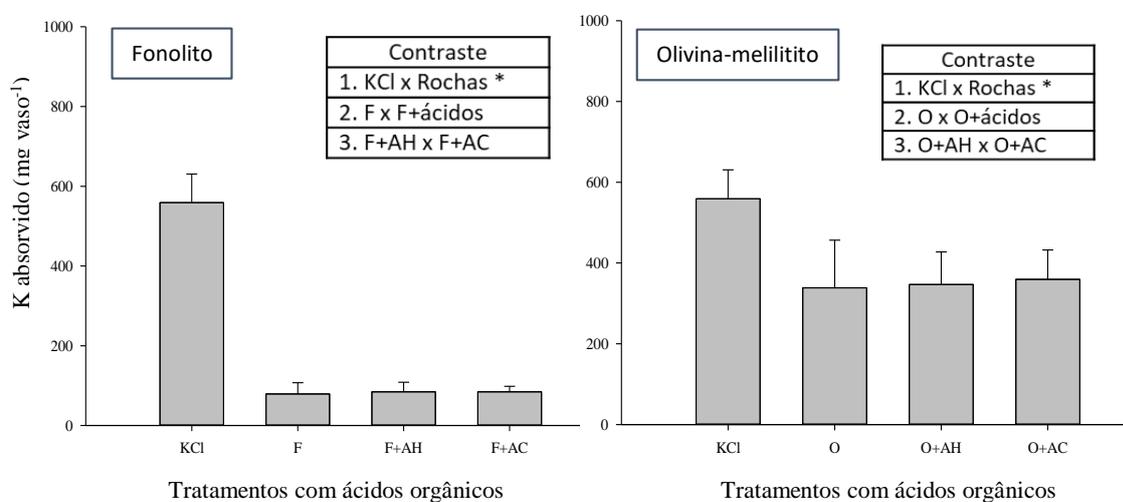
Nos tratamentos onde as rochas foram tratadas com ácidos orgânicos, o K absorvido pelas plantas foi maior nos tratamentos com KCl do que nos tratamentos com rochas, sendo que no tratamento com fonolito e com olivina-melilitito a absorção de K representou apenas 15 e 62 %, respectivamente, do K absorvido pelas plantas no tratamento com KCl. Entre as rochas as diferenças também são notáveis, pois a quantidade média de K absorvido nos tratamentos que receberam fonolito, com ou sem solução ácida, foi de  $83 \text{ mg vaso}^{-1}$ , e isso representa apenas 25 % do K absorvido pelas plantas que receberam olivina-melilitito, cujo K absorvido foi, em média,  $350 \text{ mg vaso}^{-1}$  (Figura 24).

Figura 23 - Potássio absorvido pelo milho em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 24 - Potássio absorvido pelo milho em decorrência da aplicação de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O) na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições.

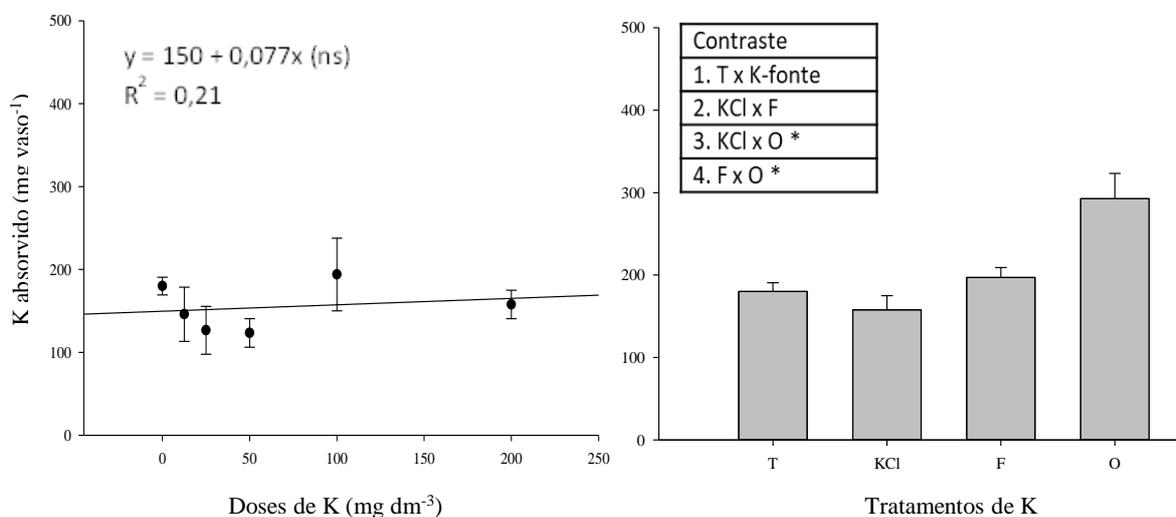


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### Potássio absorvido pelo milho

O K absorvido pelo milho nos tratamentos com doses crescentes de KCl tiveram um pequeno aumento com o aumento da dose aplicada (Figura 25). Os valores de K absorvidos oscilaram entre as doses de KCl entre 120 e 195 mg vaso<sup>-1</sup>, enquanto a quantidade de K absorvida no tratamento testemunha foi de 180 mg vaso<sup>-1</sup>. Tal situação pode ser, como já foi mencionado anteriormente, devido ao estágio de desenvolvimento das plantas de milho, com 60 dias, onde o crescimento ainda se manteve um pouco homogêneo entre os tratamentos.

Figura 25 - Potássio absorvido pelo milho, em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições.

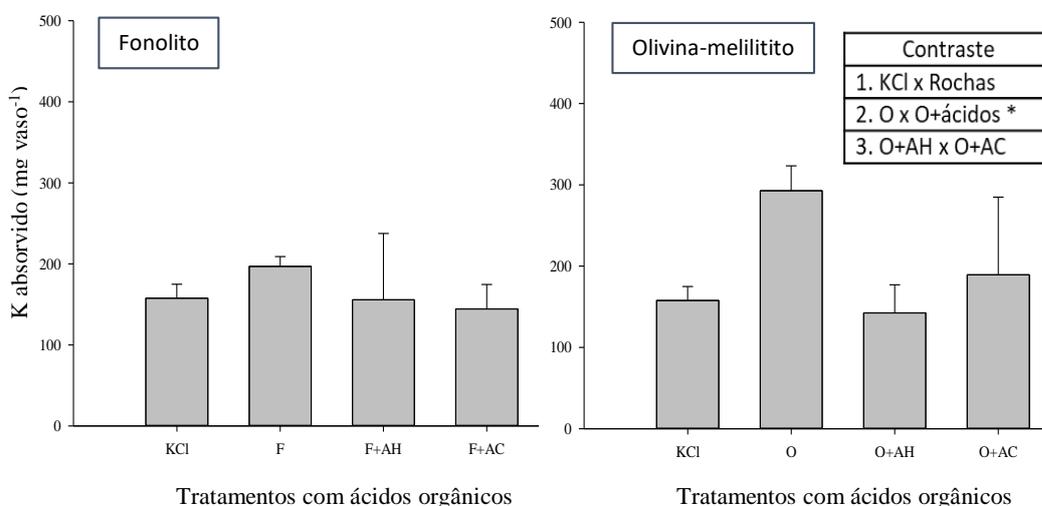


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ao comparar-se as diferentes fontes de K aplicadas ao solo, verifica-se que as maiores quantidades de K absorvido pelas plantas de milho ocorreu no tratamento com olivina-melilitito, como se pode observar pelos contrastes lineares (Figura 25). Os tratamentos com olivina-melilitito absorveram aproximadamente 290 mg vaso<sup>-1</sup> de K, representando aproximadamente 30 e 40 % a mais do que os tratamentos com fonolito e KCl, respectivamente.

Quanto ao efeito da adição de ácidos às rochas, observa-se que os tratamentos com fonolito não diferiram significativamente daqueles com KCl, independentemente da adição ou não dos ácidos orgânicos. Por outro lado, entre os tratamentos que receberam olivina-melilitito, houve efeito negativo da adição dos ácidos orgânicos, pois a quantidade de K absorvido pelo milho foi maior no tratamento com a rocha pura que no tratamento com adição de ácido (Figura 26).

Figura 26 - Potássio absorvido pelo milho em decorrência da aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O) na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições.



\*Contrastes não significativos (esquerda)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

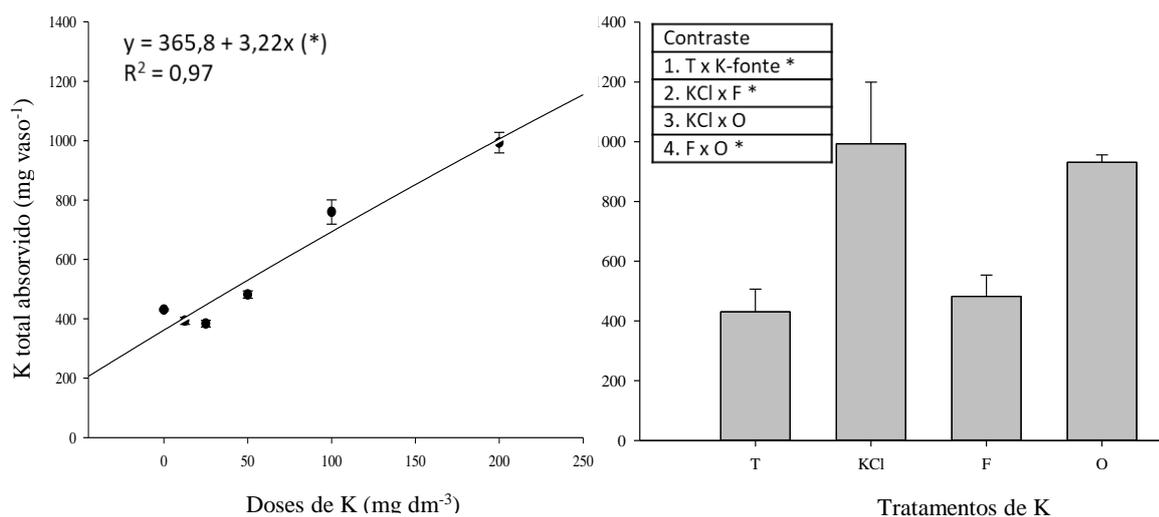
### *Potássio Total absorvido pelos cultivos sucessivos, alho + milheto + milho*

Os teores de K absorvidos totais pelas culturas sucessivas de alho, milheto e milho, aumentaram linearmente com o aumento da dose de KCl aplicada, e cada incremento em  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$  ocasionou um aumento de  $3,22 \text{ mg}$  de K absorvido pelas plantas (Figura 27, esquerda).

No tratamento com aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl houve absorção de  $560 \text{ mg}$  de K absorvido pelas plantas, já descontadas as quantidades

absorvidas pelas plantas no tratamento testemunha, sem aplicação de K. Ao comparar o fertilizante solúvel (KCl) com a fertilização com rochas, por meio dos contrastes lineares, houve diferenças, principalmente em relação ao tratamento com fonolito, pois as quantidades de K absorvidas pelas plantas neste tratamento foram de aproximadamente 50 % das absorvidas nos tratamentos com KCl e com olivina-melilitito. Nestes últimos, não houve diferenças significativas entre si, cujas quantidades de K absorvidas pelas plantas foram próximas de 560 e 500 mg vaso<sup>-1</sup>, respectivamente, descontando o absorvido do tratamento testemunha. O tratamento com fonolito quando comparado com o tratamento testemunha, proporcionou um aumento de apenas 52 mg vaso<sup>-1</sup> de K, o que representa um aumento de 12 %, ao passo que os incrementos de K absorvido nos tratamentos com KCl e com olivina-melilitito foram de 130 e 116 % respectivamente (Figura 27).

Figura 27 - Potássio total absorvido pelo alho, milho e milho, em decorrência da aplicação de doses crescentes de K na forma de KCl e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilitito (O), e KCl. Média de três repetições.

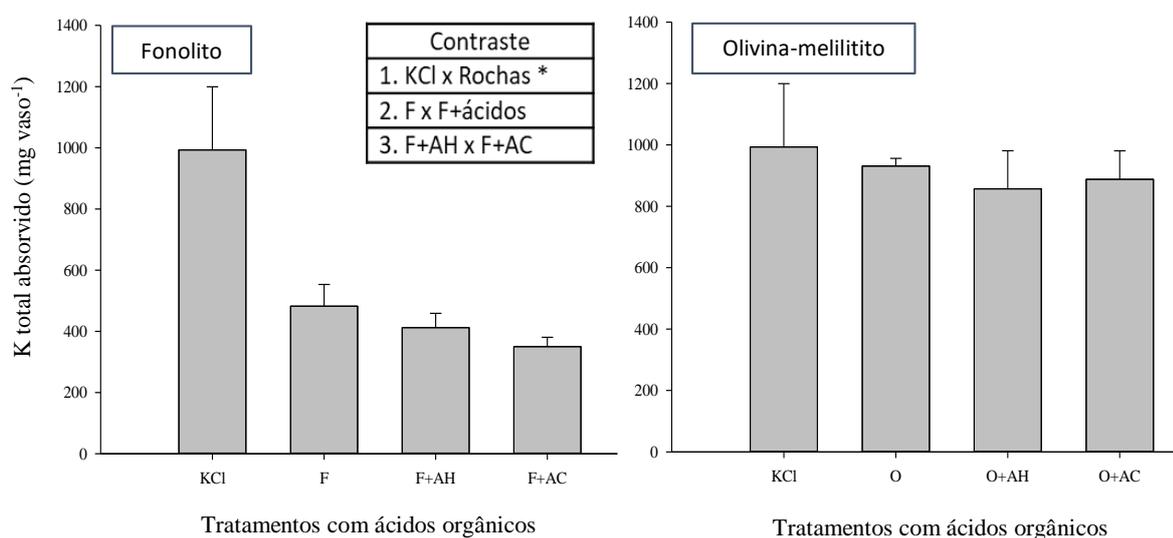


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

O tratamento das rochas com os ácidos orgânicos não afetou a quantidade total de K absorvida pelas três culturas, pois as quantidades absorvidas não diferiram na presença ou ausência dos tratamentos ácidos (Figura 28). Sendo assim, o tratamento das rochas

com os ácidos não resultou em vantagem para o aumento da disponibilidade de K para as plantas.

Figura 28 - Potássio total absorvido pelas culturas de alho, milho e milho, em decorrência da aplicação de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K na forma de KCl e rochas moídas, fonolito (F) e olivina-melilito (O) na presença ou não de tratamentos com ácido húmico (AH) ou ácido cítrico (AC). Média de três repetições



\*Contrastes não significativos (direita)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

As quantidades totais de K absorvido pela sucessão das culturas atingiram valores próximos de  $900 \text{ mg vaso}^{-1}$  nos tratamentos com KCl e olivina-melilito, superando inclusive as quantidades de K aplicadas, de  $700 \text{ mg vaso}^{-1}$  de K, equivalente à dose  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  de K. Os valores excedentes de K absorvidos possivelmente vêm dos estoques de K não trocável, cuja contribuição aumenta com a diminuição da disponibilidade de K do solo. Por outra parte, as quantidades totais de K absorvidas pelas culturas no tratamento com fonolito não diferiram daquelas absorvidas pelas plantas cultivadas no tratamento testemunha, que não recebeu K, evidenciando a baixa capacidade de suprimento de K por esta rocha, diferentemente do que ocorre com a olivina-melilito.

## 2.4 DISCUSSÃO

### 2.4.1 K TROCÁVEL E K NÃO TROCÁVEL NO SOLO

Após a adição dos fertilizantes potássicos no solo, em doses crescentes na forma de KCl, seu incremento linear mostra que houve uma liberação do 76 % do K aplicado (Figura 3), o qual fica prontamente disponível para as plantas. Este padrão de crescimento foi corroborado por Assunção *et al.* (2023) com aplicação de KCl e olivina-melilitito em doses crescentes para o mesmo solo.

Ao comparar a dose de K padrão aplicada no solo, de 200 mg dm<sup>-3</sup> de K, utilizando as rochas, a disponibilização do potássio para as plantas, desconsiderando os resultados da testemunha, representaram apenas 5 e 11 % do K total contido no fonolito e olivina-melilitito, respectivamente. Valores muito menores aos teores de K disponibilizado pelo KCl.

Ainda, os teores de K liberados pelas rochas nesse estudo são superiores ao registrado em Basak *et al.* (2018), que reportaram os teores de K liberados de um pó de rocha, subproduto de mineração, por extração com solução de ácido cítrico 0,01 M, encontrando valores que oscilaram de 15,66 até 30 mg kg<sup>-1</sup> de K, que representam menos do 1 % dos teores de K total nesse material. A composição mineralógica da rocha utilizada por Basak *et al.* (2018) foi, principalmente, quartzo, anortita, albita, algum K-feldspato, mica e clorita, considerada uma rocha vulcânica alcalina (com alto teor de Na<sub>2</sub>O+ K<sub>2</sub>O).

Observaram-se de forma geral, diferenças entre as rochas e o fertilizante solúvel KCl, na quantidade e no tempo de liberação de K para as culturas. Sendo que os teores de K trocável no tratamento com KCl foram muito mais altos e rapidamente disponível do que para os outros tratamentos, com pós de rochas e a testemunha (Figura 4). Porém, entre as rochas as diferenças são significativas com a olivina-melilitito mostrando maiores teores de K trocável comparado ao tratamento com fonolito.

Mesmas relações foram relatadas por Assunção *et al.* (2023), com teores de K liberado muito maiores nos tratamentos com KCl do que quando aplicadas por pós de rochas fonolito e olivina-melilitito. Porém, apesar da baixa dissolução do K das rochas, a olivina-melilitito duplicou seus teores de K quando aplicada em doses maiores de 500 e 1000 mg kg<sup>-1</sup> de K no solo. No caso da olivina-melilitito, o tamanho de partícula reduzido, a área de superfície efetiva aumentada e a abundância de constituintes amorfos e desordenados devido à moagem resultaram, segundo Priyono; Gilkes, (2008) e Basak *et*

*al.* (2018), em aumentos na quantidade de cátions dissolvidos e no aumento da taxa de dissolução, na proporção da fração de rocha rapidamente solúvel, e na quantidade de sítios reativos na superfície das partículas.

Embora, os iminentes teores baixos de K disponibilizados pelas rochas frente ao KCl, pode ter alguma relação com a interação entre a rocha e o solo, pois, veja que Almeida *et al.* (2018) reportaram a diminuição dos teores de  $K^+$  aplicado em Cambissolo, devido ao fato de ser um solo mais tamponado, onde a calagem provoca um aumento mais expressivo nas cargas negativas, fazendo com que parte do  $K^+$  da solução migre para as cargas negativas criadas (Ernani *et al.*, 2007). Lembre-se que o solo desse experimento recebeu calcário e posteriormente verificou-se o aumento nos pH em  $H_2O$  e  $CaCl_2$ , nos teores de Ca, Mg, e P, assim como na saturação por bases (V). Também se observou a redução dos teores de Al trocável e da saturação por Al (Tabela 4), pelo que possivelmente aumentou o seu número de cargas negativas.

Os estoques de K não trocável por sua vez, mostraram um crescimento gaussiano nas doses crescentes de KCl. Na qual os teores mais altos de K não trocável foram estimados próximo de  $177 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, valor que correspondeu a uma dose de  $260 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, segundo o calculado com a derivada da função quadrática (Figura 5).

Os teores de KNT no tratamento com olivina-melilitito foram ainda maiores, de  $207 \text{ mg dm}^{-3}$  de K (Figura 6), sendo maior que nos tratamentos com KCl e com fonolito. Esses incrementos nos estoques de K não trocável refletem a absorção de parte do K aplicado, pelo que este não é todo disponibilizado para as plantas. Gatiboni *et al.* (2020) relata que os estoques das frações de K não trocável estão relacionados principalmente ao material de origem do solo e ao fornecimento de fertilizantes. Provavelmente a mineralogia da olivina-melilitito facilita a liberação e, também, a adsorção de mais potássio na sua estrutura

Depois de transcorridos os ciclos das culturas, é evidente a diminuição nos teores de K disponível no solo, associado à absorção de K pelas plantas. Na curva de KCl (Figura 7) os teores de K trocável com um comportamento quadrático, mostraram uma baixa variabilidade entre as doses de K. Pela derivada da equação da curva, a dose de  $142 \text{ mg dm}^{-3}$  de K apresenta os teores potencialmente mais altos de K disponível no solo, que poderiam chegar até  $37,51 \text{ mg dm}^{-3}$  de K trocável. Representando o 25 % do teor de K disponibilizado inicialmente ao aplicar os tratamentos no solo, prévio às culturas.

Portanto, os teores de K trocável nos tratamentos com fonolito e olivina-melilitito tiveram de 34 e  $37 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, respectivamente, similares aos teores de K trocável no

tratamento com KCl, representando 92 e 74 % do K disponibilizado inicialmente no solo prévio às culturas, no fonolito e a olivina-melilitito respectivamente. Embora, os pós de rocha apresentam baixa solubilidade comparada aos fertilizantes solúveis, sob condições de manejo adequadas, a maioria deles poderia potencializar o efeito dos produtos convencionais utilizados na agricultura. Isto está relacionado com a liberação lenta e contínua, pelo pó de rocha, de alguns nutrientes requeridos pelas plantas (Almeida *et al.*, 2022). Duarte *et al.* (2013), observaram o efeito residual da olivina-melilitito, onde os teores de K foram maiores que na testemunha, ainda após os 3 cultivos sucessivos feitos em um Argissolo. Da mesma forma, neste estudo os teores de K trocável no solo foram maiores com a aplicação de fonolito e olivinas, do que na testemunha, ainda após os três ciclos de cultivo desenvolvidos em um Nitossolo (Figura 8).

Outro fator positivo para observar esse efeito residual é o aumento do tempo de contato entre o pó de rocha e os solos durante a condução do experimento, que pode favorecer a dissolução e liberação de nutrientes para os solos, aumentando também a capacidade de troca catiônica (CTC) (Almeida *et al.*, 2022).

Os estoques de K não trocável no solo após as culturas mostrou uma leve diminuição, demonstrando uma pequena contribuição para o K disponível para as plantas. Estes valores oscilaram entre 142 e 152 mg dm<sup>-3</sup> de K, embora, segundo a função quadrática, os valores mais altos poderiam atingir os 157 mg dm<sup>-3</sup> de K não trocável, com a aplicação de doses próximas de 120 mg dm<sup>-3</sup> de K (Figura 9).

Nos tratamentos com pós de rocha ou KCl, o teor de KNT não teve grandes variações, em média o estoque foi de 150 mg dm<sup>-3</sup> K. Significativamente superior frente à testemunha com 118 mg dm<sup>-3</sup> de K (Figura 10). Estes estoques de KNT representam o 85 % dos valores presentes no solo previamente às culturas. Leves diminuições dos teores de K não trocável já foram relatadas por Gatiboni *et al.* (2020) após o terceiro cultivo com Pinus em um Cambissolo húmico, indicando que todas as frações foram absorvidas pelo Pinus taeda, o que pode ser consequência da não reposição desse nutriente via adubação.

Estes gastos nos estoques de potássio não trocável começam porque o K trocável pode atingir o equilíbrio com a solução K rapidamente, mas apenas lentamente com o K não trocável (Basak *et al.*, 2018). Por causa da remoção pela cultura, a solução K do solo se esgota rapidamente. A substituição da solução do solo empobrecida em K é então afetada principalmente pela liberação de K trocável do mineral potássico. À medida que a fração de K permutável é substancialmente esgotada pela absorção da cultura, o K não

permutável reabastece a forma disponível, assim o suprimento de K é mantido (Basak *et al.*, 2017). A contribuição de K não trocável para culturas é relativamente maior em parcelas que não recebem fertilizantes, havendo uma estreita relação entre K nas culturas e K não trocável que foi liberado do solo (Lalitha; Dhakshinamoorthy, 2014) podendo ser este o caso do fonolito, que com a baixa solubilidade, estimula a liberação de sua fração de K não permutável.

Nos tratamentos com KCl, o K trocável diminuiu de forma proporcional com a dose inicialmente aplicada. Com perdas que oscilaram entre 17 e 77 % entre as doses crescentes de K. Esta última correspondente à dose padrão, equivalente à dose aplicada na forma de rochas, onde o K trocável diminuiu 5 e 25 % dos teores de K disponível no solo inicialmente, em fonolito e olivina-melilitito respectivamente.

Enquanto isso, o KNT diminuiu ligeiramente mais nos tratamentos com fonolito e olivina-melilitito (15 e 20 %) do que com o tratamento com KCl (10 e 15 %) no solo após o desenvolvimento das culturas. Embora a velocidade de disponibilização de nutrientes pelas rochas seja baixa e os estoques de K não trocável ainda que seja um compartimento estável, parece estar estreitamente envolvido com a demanda das plantas (Duarte *et al.*, 2013). As quantidades de KNT gasto no solo, após três ciclos de cultura, mostraram que esta fração é uma importante fonte de nutrientes para plantas, de ciclo curto ou longo, também reportado por Gatiboni *et al.* (2020) com o desenvolvimento de três ciclos de *Pinus taeda* em um Cambissolo húmico, sem reposição de fertilizante, só com o efeito residual do K não trocável.

Após vários ciclos de cultura, vale ressaltar que, embora o teor total de K no solo seja suficiente para novos cultivos, o desempenho das plantas pode estar abaixo do esperado, em grande parte devido à predominância de formas menos lábeis do nutriente (Gatiboni *et al.*, 2020), sendo necessária a fertilização de reposição e manutenção.

#### 2.4.2 TRATAMENTOS ÁCIDOS NA ROCHA

Após os ciclos de cultura de alho e milho, no solo intermediário, os tratamentos com KCl tiveram uma diminuição de 70 % nos valores do K trocável, enquanto os tratamentos com rocha não mostraram grandes mudanças nesses teores de K antes e depois destes dois ciclos de cultura. Após o cultivo de alho e milho, os tratamentos com fonolito apresentaram menores teores de K trocável do que no tratamento com KCl aplicados na mesma dose de K. Por outro lado, não houve efeito dos tratamentos ácidos

sobre os teores de K no solo (Figura 11). Similarmente, (Hartatik *et al.*, 2019) verificaram que substâncias húmicas e composto de esterco não tiveram efeito significativo na disponibilização do K contido em vários pós de rochas, contendo teores próximos 8 % de  $K_2O$  total, em estudo de incubação em laboratório. Suspeita-se que os compostos húmicos ou a aplicação de esterco necessitam de um período maior para dissolver o K do pó de rochas, que mostraram baixas taxas de solubilização. Entretanto, existem trabalhos que encontraram resultados diferentes desses, como o de Tavares *et al.* (2018), que observaram mudanças no K trocável do solo após a aplicação de fonolito com uma matriz orgânica, no cultivo de braquiária, em contraste às aplicações de fonolito puro, que não registraram grandes mudanças no K disponível.

Nos tratamentos com olivina-melilitito as diferenças entre a rocha pura e os tratamentos ácidos são evidentes, pois o tratamento ácido parece liberar mais K trocável do que no tratamento com a rocha pura e até com o KCl (Figura 12). Esses resultados positivos para olivina-melilitito são indicativos de que os produtos aplicados, mesmo em curto espaço de tempo, foram eficientes na melhoria da fertilidade dos solos (Almeida *et al.*, 2022). O teor médio de K trocável nos tratamentos com olivina-melilitito pura e KCl apresentaram, em média,  $49 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, enquanto os tratamentos ácidos apresentaram, em média,  $67 \text{ mg dm}^{-3}$  de K trocável, ou seja, 37 % a mais do que nos tratamentos sem aplicações de ácidos orgânicos. O efeito positivo dos ácidos orgânicos está relacionado com o grau de resistência dos minerais, que possibilita diferentes mecanismos de solubilização do K. A olivina-melilitito, rica em minerais do grupo das micas, incluindo flogopitas e biotitas, que representam minerais filossilicáticos, exibem uma estrutura em camadas ou em placas, que permite a melhor ação do ácido na solubilização dos íons localizados nas entrecamadas (Shirale *et al.*, 2019). Portanto, a estrutura mineral se torna susceptível de ser atacada por ácidos, gerando a substituição de  $K^+$  por  $H^+$  nas camadas parcialmente abertas, liberando assim o K da entrecamada (Basak *et al.*, 2018).

Por outro lado, o trabalho de Machado *et al.* (2016) mostrou uma alta taxa de liberação de K da biotita, que resultou da ionização do ácido cítrico (solução extratora). Portanto, a biotita pode estar relacionada com a liberação de K nos tratamentos com olivina-melilitito, considerando que este é um dos componentes principais dessa rocha. Carvalho (2012) também reportou a disponibilização de K no solo, que aumentou em média 10 % na presença do charnockito (uma rocha basáltica) em relação ao controle sem rocha, porém, a eficiência de disponibilização de K permaneceu inferior a 1,6 % do K total aplicado no tratamento. As rochas mais intemperizadas poderiam atribuir este fato

ao  $H^+$  do ácido orgânico que atacou os minerais (protonação de superfície), solubilizando o  $K^+$  (Machado *et al.*, 2016). Os ácidos orgânicos também podem ser responsáveis pela formação dos complexos metal-orgânicos, enfraquecendo as ligações dos cátions metálicos na estrutura mineral e isso, juntamente com a finura das partículas minerais, pode estar induzindo a sua dissolução (Basak *et al.*, 2018).

Nos estoques de KNT só os tratamentos com fonolito, que apresentaram os menores decréscimos, diferiram do KCl, com valores de K não trocável mais altos para os tratamentos que receberam a rocha (Figura 13). Entre os tratamentos ácidos, aquele com ácido húmico (F+AH) apresentou valores maiores do que aquele com F+AC.

Os tratamentos com olivina-melilitito não diferiram entre si e nem com o tratamento com KCl. Os altos estoques de KNT no tratamento com F+AH está relacionado principalmente com os altos teores de K que tem no fonolito naturalmente, mas o ácido húmico provavelmente teve um efeito complexador de  $K^+$ . A presença de alguns exopolissacarídeos produzidos pelos microrganismos presentes nos ácidos húmicos se adsorvem à superfície mineral. Esta fixação de polissacarídeos extracelulares resulta na adsorção de  $SiO_2$ , afetando o equilíbrio entre as fases mineral e fluida, modificando a reação de equilíbrio para a solubilização de  $SiO_2$  e K (Basak *et al.*, 2017). Portanto, o K pode sofrer um efeito de estabilização que ocorre com as substâncias húmicas devido a uma fração mais hidrofóbica e menos ácida, conseguindo proteger o K da solubilização (Santos, 2003). Com isso, as substâncias húmicas representam o fator responsável pela estabilidade dos agregados, não permitindo a rápida disponibilização do potássio. Machado *et al.* (2016) também comentam que a medida que o tempo de extração aumenta, a solubilidade da rocha causada pela ação dos ácidos orgânicos desloca-se em direção ao centro das partículas, onde o K fica mais fortemente retido, o que leva à diminuição acentuada na taxa de liberação do nutriente. Nesse momento, a liberação de K passa a ser controlada pela taxa de difusão de K, nas camadas intermediárias do centro da partícula em direção às bordas externas dos minerais parcialmente intemperizados. Outro fator mencionado por Santos (2003), que influi na fixação do K, é o alto peso molecular dos ácidos húmicos, pois quanto mais condensados, mais efetivos na estabilização dos microagregados e dos elementos que possuem.

Após os três ciclos de culturas, avaliando o teor de K trocável no solo, se encontrou diminuição das diferenças que havia entre os tratamentos inicialmente. Só foram encontradas diferenças entre o K trocável, mais alto para o fonolito puro e o KCl, e menores teores quando o fonolito foi misturado com soluções ácidas, estas últimas com

valores próximos de  $29 \text{ mg dm}^{-3}$  de K. Depois do terceiro cultivo, o K trocável no solo diminuiu 80 % para os tratamentos com KCl em comparação com os teores de K existente antes dos cultivos; o decréscimo nos tratamentos com rochas foi menor, de 5 e 20 % respectivamente para o fonolito e a olivina-melilitito.

Em um balanço geral entre as condições do solo previamente e após os cultivos, verifica-se que os estoques de KNT diminuíram aproximadamente 20 % nos tratamentos com KCl e respectivamente 5 e 25 % nos tratamentos fonolito e olivina-melilitito. Isso reflete o efeito dos ciclos de alho, milheto e milho sobre os estoques do K não trocável das rochas. Ainda que esta forma de K não esteja prontamente disponível para as plantas, está em equilíbrio com formas disponíveis e, conseqüentemente, atua como um importante reservatório de K lentamente disponível (Lalitha; Dhakshinamoorthy, 2014).

É importante destacar que o fonolito, mesmo com sua baixa taxa de dissolução, teve um aporte de K para o solo e as plantas, e isso pode ser principalmente devido aos minerais presente como egirina-augita e nefelina, ambos facilmente intemperizáveis quando comparados aos minerais de feldspato, também presentes na rocha (Aquino *et al.*, 2020). É importante lembrar que os minerais potássicos como feldspato, glauconita, mica e nefelina são boas opções como fonte fertilizante (Shirale *et al.*, 2019), e vários desses minerais estão contidos no fonolito usado neste trabalho, que, provavelmente, foram os que forneceram K às plantas durante o período de duração do experimento.

Com relação às olivinas, os maiores teores de KNT disponibilizados podem ser atribuídos a sua mineralogia e sua vulnerabilidade ao intemperismo, além de possuir granulometria fina. Portanto, elas representam uma alternativa interessante para fornecer K e outros elementos (Almeida *et al.*, 2018).

#### 2.4.3 BIOMASSA PRODUZIDA PELOS CULTIVOS

##### *Biomassa seca do milheto*

A aplicação das doses crescentes de KCl ao solo mostraram claros efeitos nas plantas de milheto, com o aumento quadrático na biomassa seca (BMS), cuja produção máxima estimada seria obtida com a dose de  $182 \text{ mg dm}^{-3}$  de K (Figura 19, esquerda). Os tratamentos com olivina-melilitito produziram quantidades de BMS de milheto similares às produzidas pelos tratamentos com KCl, na dose equivalente ( $200 \text{ mg dm}^{-3}$  K), cuja média foi de  $45 \text{ g vaso}^{-1}$ . Resultados similares de produtividade entre KCl e olivina-

melilitito foram encontrados por Duarte *et al.* (2013), ao cultivarem trigo e feijão em um Argissolo vermelho amarelo. Bons resultados na BMS com o uso da olivina-melilitito foram reportados também por Almeida *et al.* (2018), ao cultivarem soja e sorgo em um Cambissolo. Esses autores atribuem a boa eficiência das olivinas à sua granulometria fina, podendo assim representar uma fonte potencial de liberação rápida de K.

Os tratamentos com fonolito produziram praticamente metade da BMS de milho de ( $22 \text{ g vaso}^{-1}$ ) obtida com KCl e olivina-melilitito, evidenciando a baixa eficiência dessa rocha para disponibilizar nutrientes para as plantas a curto prazo. Basak *et al.* (2017) também observaram baixos rendimentos de biomassa trigo após a aplicação de granito ao solo (rocha com 2,29 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ), cuja produção foi de apenas 10 % em relação ao produzido pelo KCl. Por outro lado, estudos realizados em casa de vegetação por Resende *et al.* (2006) consideraram que o uso de rochas alcalinas e ultramáficas efetivo como fonte de K, pois proporcionaram rendimentos de aproximadamente 50 % em relação ao produzido pelo KCl para as culturas de soja e milho, cultivadas em sucessão. Eles relatam que a aplicação desses materiais, apenas moídos, contribuiu para o fornecimento de K às plantas já no primeiro cultivo em um Latossolo argiloso de Cerrado, cujo efeito residual do nutriente permaneceu no cultivo subsequente.

Os tratamentos com ácidos orgânicos não tiveram nenhum efeito sobre a BMS produzida pelo milho. Como mencionado anteriormente, foi observado efeito apenas entre as rochas em comparação com o KCl, onde a olivina-melilitito não diferiu deste e o fonolito apresentou os menores valores.

#### *Biomassa seca do milho*

Os teores de biomassa seca produzida pelo milho foram pequenos, tendo havido pequenas diferenças entre as doses de KCl, incluindo a testemunha, sem K. Isto é reflexo do esgotamento dos teores de K no solo após os três ciclos de cultivo, com teores de biomassa que oscilaram entre 6 e  $10 \text{ g vaso}^{-1}$  (Figura 21).

A biomassa do milho nos tratamentos com rochas apresentou a mesma relação observada no milho, com diferenças menores entre eles. Os tratamentos com olivina-melilitito produziram teores de BMS similares aos obtidos com o KCl, confirmando a efetividade da rocha para produção de biomassa vegetal, diferentemente do fonolito, que produziu resultados similares aos da testemunha, menores que nos demais tratamentos. Boldrin *et al.* (2019) também encontraram maiores teores de biomassa de milho

produzida no tratamento com KCl quando comparado com fonolito. Porém, encontraram incrementos importantes na biomassa de milho quando o fonolito foi aplicado junto com uma matriz orgânica (esterco de galinha), tendo este aumentado a eficiência da solubilização da rocha, que tem natureza ácida. Este efeito não foi percebido com a aplicação dos tratamentos ácidos do fonolito neste estudo (Figura 22). Além disso, Boldrin *et al.* (2019) ressaltam que houve efeito maior dos tratamentos quando aplicados em solo argiloso, em comparação com solos arenosos. Considerando que o Nitossolo utilizado no presente estudo é argiloso, pode-se inferir que o fornecimento de nutrientes às plantas foi potencialmente maior do que seria em solos com menor capacidade de tamponamento.

O tratamento das rochas com ácidos novamente não proporcionou nenhum efeito sobre os teores de biomassa nas plantas, da mesma forma que ocorreu com o milho.

#### 2.4.5 POTÁSSIO ABSORVIDO PELOS CULTIVOS

##### *Potássio absorvido pelo milho*

Os teores de K absorvidos pelo milho diferiram entre os tratamentos. Os valores mais altos ocorreram no tratamento com KCl, seguidos pela olivina-melilito e pelo fonolito, cujas quantidades absorvidas, em relação ao KCl, foram respectivamente de 62 % e de 15 %. Esses resultados são reflexos da composição mineralógica das rochas, que sempre são fontes de liberação de K mais lenta que o KCl. Verifica-se que a olivina-melilito tem maior potencial para fornecer nutrientes às plantas do que o fonolito. Resultados similares da eficiência de rochas em relação ao KCl também foram observados por Almeida *et al.* (2018) e por Tavares *et al.* (2018).

Novamente a adição de ácidos orgânicos às rochas não proporcionou nenhum efeito positivo na quantidade de K absorvido pela planta. Resultados um pouco diferentes foram obtidos por Boldrin *et al.* (2019) ao avaliarem o fornecimento de K para o milho após a aplicação de fonolito, onde a mistura da rocha com fontes orgânicas proporcionou absorção similar ao do tratamento com KCl, diferentemente da rocha pura, que não foi eficiente na disponibilidade de nutrientes. A interação da rocha com o solo é muito importante, assim como a mineralogia do solo e a microbiota presente.

### *Potássio absorvido pelo milho*

Os teores de K absorvido pelo milho foram menores do que pelo milho. A quantidade absorvida de K a partir do KCl, entre a segunda e terceira cultura, foi de 560 e 160 mg vaso<sup>-1</sup> para o milho e o milho respectivamente. Esses teores de K no milho representaram 25 % do K aplicado inicialmente ao solo (46 mg kg<sup>-1</sup> de K). Basak *et al.* (2018) recuperaram 20 % do K aplicado na cultura de milho, e isso foi maior do que os 6,5 % de K recuperados pelo manjeriço sagrado.

A quantidade de K absorvida pela terceira cultura em sucessão, o milho, aumentou no tratamento com fonolito em comparação à absorção pelo cultivo anterior, o milho. Isto mostra que as rochas reagem diferentemente ao longo do tempo, sendo que o fonolito precisa de mais tempo para começar a disponibilizar o K que contém na sua estrutura em comparação à olivina (Tavares *et al.*, 2018; Aquino *et al.*, 2020). Pode-se inferir, portanto, que o período de condução do experimento pode não ter sido suficiente para permitir o fornecimento de K pelas rochas (Boldrin *et al.*, 2019). No presente estudo, o fonolito proporcionou o dobro de absorção no terceiro cultivo (milho) em relação ao cultivo precedente (milho), diferentemente dos demais tratamentos.

Os teores de K absorvidos no tratamento com olivina-melilitito foram maiores que no tratamento com fonolito e, dessa vez, maiores que os proporcionados pelo KCl, mostrando que ao longo do tempo essa rocha tem boa capacidade para fornecer nutrientes às plantas, como defende Almeida *et al.* (2018).

### *Teores totais de K absorvido pelas três culturas*

As quantidades totais de K absorvido pelas plantas neste estudo foi maior nos tratamentos que receberam KCl. Nos tratamentos com olivina-melilitito, a absorção foi de aproximadamente 60 % em relação ao KCl. Os tratamentos com fonolito, proporcionaram teores muito menores de K absorvido, de aproximadamente 14 % em relação ao KCl. Duarte *et al.* (2013) relataram resultados similares quando aplicaram K na forma de KCl, olivina, granito e sienito em Argissolo vermelho amarelo. Os teores de K na biomassa de trigo foram maiores nos tratamentos com KCl e olivina, em relação aos tratamentos com granito e sienito. Os tratamentos com granito proporcionaram níveis de K nas plantas abaixo do adequado, similarmente ao verificado no presente estudo com a aplicação do fonolito. O granito usado por Duarte *et al.* (2013) apresenta algumas

características com o fonolito deste estudo, com baixa taxa de liberação de K, que pode estar relacionada com a presença dos feldspatos potássicos, pouco solúveis, e dos altos teores de Si contido nas duas rochas, próximo de 50 %.

O teor total de K absorvido pelas três culturas sucessivas deste estudo com a aplicação de KCl foi de  $284 \text{ mg dm}^{-3}$  de K. É importante salientar que o teor de K total recuperado pelas culturas ( $284 \text{ mg dm}^{-3}$  de K) foi superior à quantidade de K aplicada inicialmente ao solo, que foi  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de K, e isso reflete a contribuição da fração do K não trocável no fornecimento de potássio às plantas (Basak *et al.*, 2018; Gatiboni *et al.*, 2020).

## 2.5 CONCLUSÕES

Ao avaliar as rochas silicáticas, fonolito e olivina-melilitito, como possíveis fertilizantes potássicos, confirmou-se a primeira hipótese deste estudo, de que esses materiais apresentam uma taxa de dissolução parcial menor em comparação com o fertilizante potássico solúvel (KCl). Nos tratamentos com KCl, houve disponibilização quase imediata do K para a solução do solo, enquanto os teores de K disponível para os tratamentos com rocha foram consistentemente menores.

Foi notável nos tratamentos com rochas a estabilidade nos teores de K disponível no solo, ao mesmo tempo em que se observaram algumas diminuições nos teores de K não trocável, evidenciando a relação indireta deste compartimento com a absorção de nutrientes pelas plantas.

Quanto à aplicação de tratamentos ácidos nas rochas, não foram observadas diferenças significativas na solubilização de íons das mesmas. A composição mineralógica das rochas mostrou-se mais importante do que os tratamentos ácidos, no potencial para liberar íons para o solo, corroborando a terceira hipótese deste estudo, que coloca a olivina-melilitito como maior potencial fertilizante que o fonolito, pela sua maior liberação de íons, entre esses o K.

Durante o desenvolvimento das culturas observou-se produção de biomassa vegetal alta nos tratamentos com KCl e olivina-melilitito, sem diferenças entre eles. Por outro lado, no tratamento testemunha e o com fonolito a biomassa seca produzida foi menor. Essas diferenças foram mais pronunciadas na segunda cultura (milheto) do que na terceira cultura (milho).

As quantidades de K absorvidas pelas culturas mostraram as mesmas relações observadas para a biomassa vegetal, com maior quantidade de K absorvido nos tratamentos com KCl e olivina-melilitito, e os menores na testemunha e com fonolito. Essas diferenças foram mais evidentes na cultura de milheto, em comparação com a cultura de milho.

O tratamento das rochas com ácidos não resultou efeito positivo, tanto nos teores de K presentes no solo quanto na quantidade de biomassa seca produzida pelas plantas e nas quantidades de K absorvidas pelas plantas. Portanto, rejeita-se a segunda hipótese deste estudo, que sugeria que esses tratamentos seriam eficientes na solubilização das rochas utilizadas.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J.A.; MAFRA, A.L.; CUNHA, G.O.M.; HEBERLE, D.A., Ensaio de eficiência agronômica da rocha olivina melilitito como remineralizador de solos para uso na agricultura. **Relatório de pesquisa FIEPE-CAV**, UDESC, Lages, SC, 2018.
- ALMEIDA, J.A.; CUNHA, G.O.M.; HEBERLE, D.A.; MAFRA, A.L. Potential of olivine melilitite as a soil remineralizer according to particle size and rates. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 57, 2022.
- ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C.I. Improving chemical properties of a highly weathered soil using finely ground basalt rocks, **Catena**, v. 124, p. 147 – 161, 2015.
- ANDA (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS). **Relatório sobre o mercado de fertilizantes – janeiro-outubro/2023**. Disponível em: [http://anda.org.br/pesquisa\\_setorial/](http://anda.org.br/pesquisa_setorial/) Acesso em: 10 janeiro 2024.
- ANSARI, A. A.; JAIKISHUN, S.; ISLAM, M. A.; KURI, S. K.; FIEDLER, K.; NANDWANI, D. Chapter 10. Principles of Vermitechnology in Sustainable Organic Farming with Special Reference to Bangladesh. *In: Organic Farming for Sustainable Agriculture*, Springer International Publishing Switzerland, p. 213 – 229, 2016.
- AQUINO, J.M. TANIGUCHI, C.A.K.; MAGINI, C.; BERNI, G.V. The potential of alkaline rocks from the Fortaleza volcanic province (Brazil) as natural fertilizers. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 103, p. 11, 2020.
- ASSUNÇÃO, R.D.V.; CASSOL, P.C.; GRANADOS, S.B.; MAFRA, A.L.; BITTENCOURT, R.F.P. Microbial-inoculated remineralizers as source of potassium and other nutrients, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 28, n. 2, e275193, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v28n2e275193> Acesso em: 12 março 2024.
- BALDOTTO, M.A.; BALDOTTO, L.E.B. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, suplemento, p. 856 – 881, 2014.
- BASAK, B.B.; SARKAR, B.; BISWAS, D.R.; SARKAR, S.; SANDERSON, P.; NAIDU, R. Bio-Intervention of Naturally Occurring Silicate Minerals for Alternative Source of Potassium: Challenges and Opportunities. **Advances in Agronomy**, v. 141, p. 115-145, 2017.
- BASAK, B.B.; SARKAR, B.; SANDERSON, P. E NAIDU, R. Waste mineral powder supplies plant available potassium: Evaluation of chemical and biological interventions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 186, p. 114-120, 2018.
- BOLDRIN, P.F.; SOUTO, H.F.; SALLES, L.S.; NETO, A.E.F. Alternative sources of potassium for maize cultivation, **Ciência e Agrotecnologia**, v. 43, e023619, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-7054201943023619>

BRASIL. **Lei n. 12.890, 10 dez. 2013.** Altera a Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 2013.

CASTILHOS, R.M.V.; MEURER, E.J. Cinética De Liberação De Potássio Em Planossolo Do Estado Do Rio Grande Do Sul, **Ciência Rural**, v. 31, n. 6, p. 979 – 983, 2001

CARVALHO, A.M.X. **Rochagem e suas interações no ambiente solo: contribuições para aplicação em agroecossistemas sob manejo agroecológico.** Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, MG, p. 129, 2012.

CQFS-RS/SC. **Recomendação de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.** 3a edição, Passo Fundo: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul/EMBRAPA-CNPT, p. 224, 1995.

CQFS-RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.** 11a edição, Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, Comissão de Química e Fertilidade do Solo, p. 375, 2016.

DUARTE, W. M.; MAFRA, A. L.; FORESTI, M. M.; PICCOLLA, C. D.; ALMEIDA, J. A. Potencial de olivina melilitito, granito e sienito na disponibilização de potássio em solos. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 12, n. 1, p. 68-77, 2013.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análises químicas**, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2ª edição, p. 212, 2006.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema de Classificação de Solos**, Brasília, 2018.

ERNANI, P.R.; BAYER, C.; ALMEIDA, J.A.; CASSOL, P.C. Mobilidade vertical de cátions influenciada pelo método de aplicação de cloreto de potássio em solos com carga variável. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 2, p. 393–401, 2007.

ERNANI, P.R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes.** 2a edição, Lages, SC, p. 230, 2016.

GATIBONI, L.C.; SILVA, W.C.; MUMBACH, G.L.; SCHMITT, D.E.; IOCHIMS, D.A.; STAHL, J.; VARGAS, C.O. Use of exchangeable and nonexchangeable forms of calcium, magnesium, and potassium in soils without fertilization after successive cultivations with *Pinus taeda* in southern Brazil, **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, p. 665 – 674, 2020.

GOEDERT, W.J.; SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A. Princípios metodológicos para avaliação agronômica de fontes de fósforo. Ministério da Agricultura – **EMBRAPA, Centro de pesquisa agropecuária dos Cerrados**, DF. (documento físico). 1986.

- 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**, v. 56, p. 11–36, 2000.
- HARTATIK, W.; WIBOWO, H.; ANDA, M. Potential of mineral resources as an alternative raw material for K fertilizer. **International Seminar and Congress of Indonesian Soil Science Society**, Series: Earth and Environment Science, 393, p. 6, 2019.
- LALITHA, M.; DHAKSHINAMOORTHY, M. Forms of soil potassium- A review. **Agricultural Reviews**, v. 35, n. 1, p. 64-68, 2014.
- MACHADO, R.V.; ANDRADE, F.V.; PASSOS, R.R.; RIBEIRO, R.C.C.; MENDONÇA, E.S.; MESQUITA, L.F. Characterization of Ornamental Rock Residue and Potassium Liberation Via Organic Acid Application, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016
- MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; RESENDE, A.V.; MATOS, M.S.F. Capítulo 9: Agrominerais - Rochas Silicáticas como fontes minerais alternativas de Potássio para a agricultura. Em: LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2a edição revisada em ampliada. Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM-MCT), Rio de Janeiro, p. 974, 2008.
- MURPHY, J. RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta, Oxford**, v 27, p. 31-36, 1977
- NASCIMENTO, M.; LAPIDO-LOUREIRO, F.E. **Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM-MCT), Rio de Janeiro, p. 66, 2004.
- NASCIMENTO, M.; MELLO MONTE, M.B.; LOUREIRO, F.E.L. Capítulo 8. Agrominerais – Potássio. Em: LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2a edição revisada em ampliada. Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM-MCT), Rio de Janeiro, p. 974, 2008.
- PESSOA, R.S.; SILVA, C.A.; MORETTI, B.S.; NETO, A.E.F.; INDA, A.V.; CURI, N. Solubilization of potassium from alternative rocks by humic and citric acids and coffee husk. **Ciências Agrotecnológicas**, Lavras, v. 39, n. 6, p. 553-564, 2015.
- PNF (PLANO NACIONAL DE FERTILIZANTES). *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/plano-nacional-de-fertilizantes/o-plano-nacional-de-fertilizantes> Acesso: 15/02/2024
- PRIYONO, J.; GILKES, R.J. Dissolution Kinetics of Milled-Silicate rock Fertilizers in Organic Acid. **Jurnal Tanah Tropika**, v. 13, n. 1, p. 1–10, 2008.

REIS, D.N.; STRAATEN, P.V.; NETO, A.E.F.; BITTAR, S.M.B.; CURI, N. Extractant efficiency in the solubilization of alternative sources of potassium, *Acta Scientiarum. Agronomy Acta Scientiarum*, v. 38, n. 3, p. 397 – 406, 2016.

RESENDE, A.V.; MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; SENA, M.C.; MACHADO, C.T.T.; KINPARA, D.I.; FILHO, E.C.O. Suprimento De Potássio E Pesquisa De Uso De Rochas “In Natura” Na Agricultura Brasileira, *Espaço & Geografia*, v. 9, n. 1, p. 19 – 42, 2006.

RIBEIRO, L. S. SANTOS, A. R.; SOUZA, L. F. S.; SOUZA, J. S. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 891-897, 2010.

RIBEIRO, G. **Caracterização de pós de rochas silicáticas, avaliação da solubilidade em ácidos orgânicos e potencial de liberação de nutrientes como remineralizadores de solos agrícolas** – Tese (Doutorado em Ciências do solo), CAV- UDESC, Lages, SC, 2018.

SANTOS, J. **Estudo das frações obtidas no processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa** – Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2003.

SHIRALE, A.O.; MEENA, B.P.; GURAV, P.P.; SRIVASTAVA, S.; BISWAS, A.K.; THAKUR, J.K.; SOMASUNDARAM, J.; PATRA, A.K. & RAO, A.S. Prospects and challenges in utilization of indigenous rocks and minerals as source of potassium in farming. **Journal of Plant Nutrition**, v. 42, n. 19, p. 2682 – 2701, 2019.

SILVA, J.G.C. Capítulo 2. Discriminação da variação atribuível a tratamentos. Em: **Estatística Experimental. Análise estatística de experimentos**. Universidade Federal de Pelotas, RS, p. 315, 2003.

SILVA, A.A.S.; MEDEIRO, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Caracterização de verdete de cedro do Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de K. **Holos**, v. 5, p. 42 – 51, 2012.

SOKOLOVA, T.A. Decomposition of Clay Minerals in Model Experiments and in Soils: Possible Mechanisms, Rates, and Diagnostics (Analysis of Literature), **Eurasian Soil Science**, v. 46, n. 2, p. 182 – 197, 2013

SOUZA, F. N. S; OLIVEIRA, C. G; MARTINS, É. S; ALVES, J. M. Efeitos condicionador e nutricional de um remineralizador de solos obtido de resíduos de mineração. **Agri-environmental sciences**, v. 3, n. 1, p. 1 – 14, 2017.

TAVARES, L.F.; CARVALHO, A.M.X.; CAMARGO, L.G.B.; PEREIRA, S.G.F.; CARDOSO, I.M. Nutrients release from powder phonolite mediated by bioweathering actions. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 7, p. 89 – 98, 2018.

TEDESCO, M. J.; GEANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. E.; VOLKWEISS, S. A. J. **Análises de Solo, Plantas e Outros Materiais**, Departamento de Solos,

Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, p. 174, 1995.

TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIRO, M.E. Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. **Holos**, v. 5, p. 21 – 33, 2012.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, **Mineral commodity summaries** 2020: U.S. Geological Survey, p. 200, 2020. Disponível em <https://doi.org/10.3133/mcs2020> Acessado em 20 de janeiro 2021.

U.S.EPA. **Method 3050B**. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Revision 2. Washington, DC, 1996.

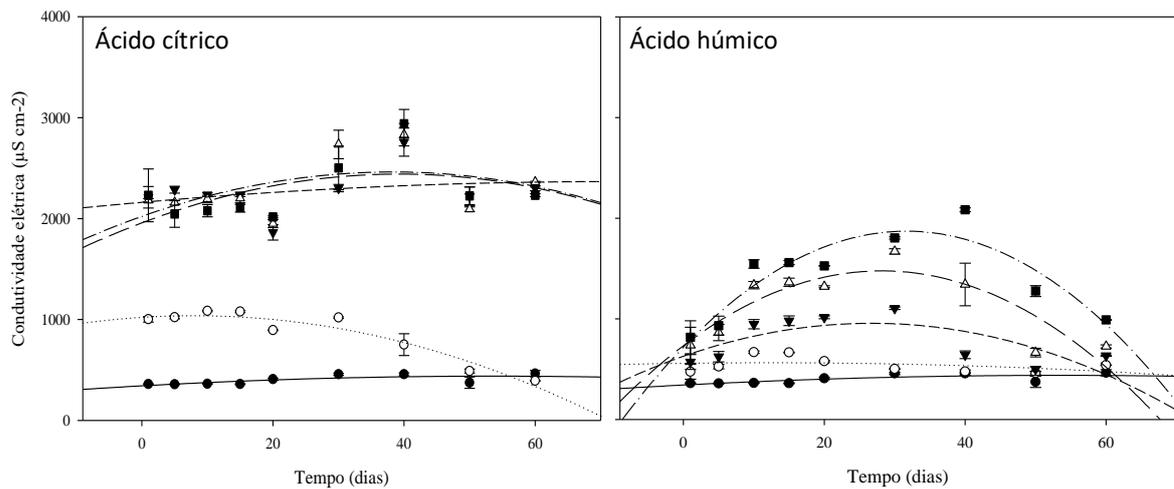
VAN STRAATEN, Farming with rocks and minerals: Challenges and opportunities. **Anais da academia Brasileira de Ciências**, v. 78, n. 4, p. 731 – 747, 2006.

VEGRO, C. L. R. Mercado de fertilizantes: Aumento das importações preocupa. **Análises e indicadores do Agronegócio**, Instituto de Economia Agrícola, v. 13, n. 4, p. 5, 2018.

ZAMBROSI, F.C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAIRES, E.F. Liming and ionic speciation of an Oxisol under no-till system. **Scientia Agricola**, v. 65, p. 190 – 203, 2008.

## APÊNDICES

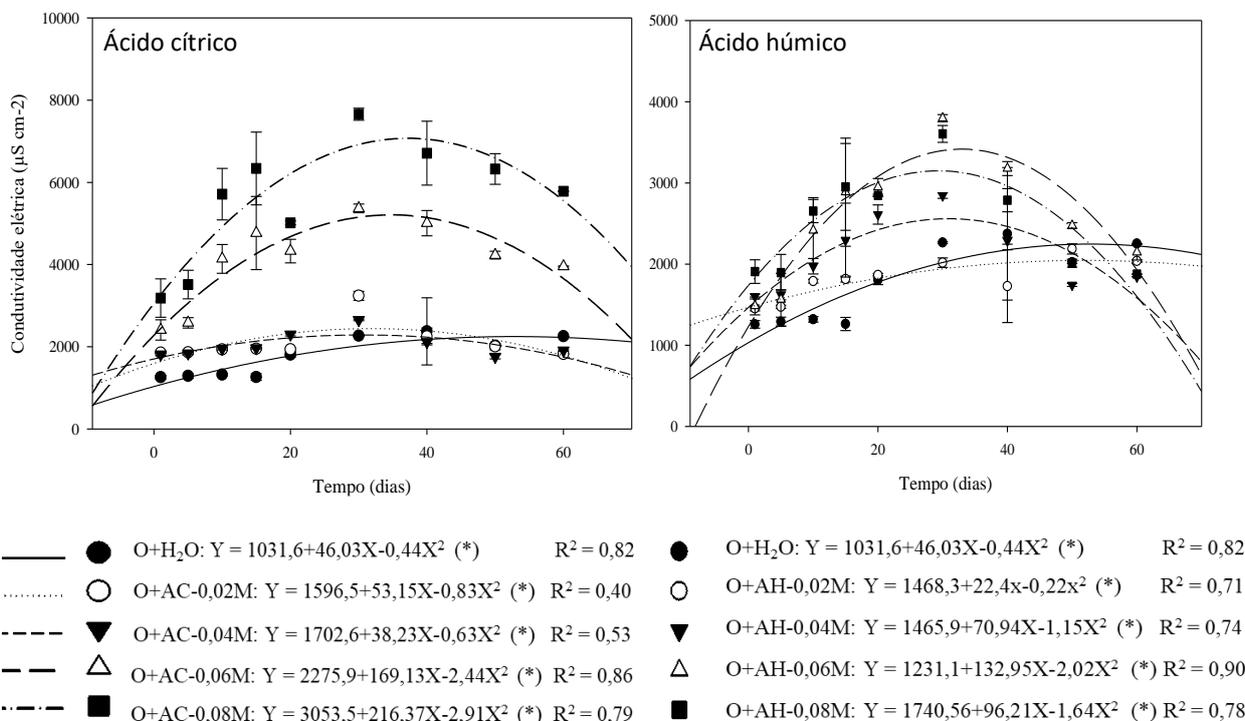
APÊNDICE A – Condutividade elétrica de amostras de rocha fonolito (F), tratadas com soluções de ácido cítrico (gráfico da esquerda) e ácido húmico (gráfico da direita), nas concentrações 0,02; 0,04; 0,06 e 0,08 mol L<sup>-1</sup> submetidas a um período de incubação de 60 dias. Função quadrática, quando a equação da curva é seguida por (\*) indica significância estatística.



—●	F+H <sub>2</sub> O: Y = 342,3+3,6X-0,03X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,54	●	F+H <sub>2</sub> O: Y = 342,3+3,6X-0,03X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,54
.....○	F+AC-0,02M: Y = 1022+4,10X-0,26X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,93	○	F+AH-0,02M: Y = 559,3+0,93X-0,04X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,15
---▼	F+AC-0,04M: Y = 2162,8+5,68X-0,04X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,10	▼	F+AH-0,04M: f = 628,6+24,49x-0,45x <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,51
- - -△	F+AC-0,06M: Y = 2023,7+22,98X-0,3X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,24	△	F+AH-0,06M: f = 732,7+53,02x-0,94x <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,75
- · -■	F+AC-0,08M: Y = 1959,4+24,63X-0,31X <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,30	■	F+AH-0,08M: f = 719,2+72,91x-1,15x <sup>2</sup> (*)	R <sup>2</sup> = 0,84

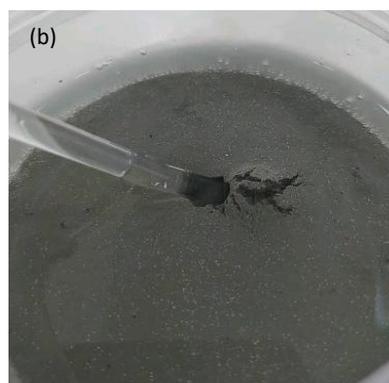
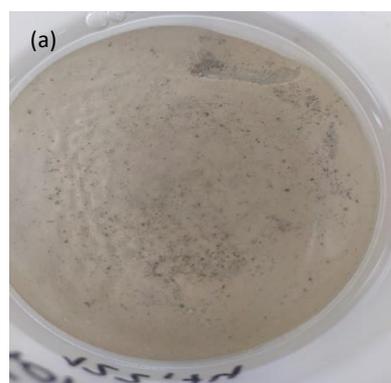
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE B – Condutividade elétrica de amostras de rocha olivina-melilitito, O, tratadas com soluções de ácido cítrico (gráfico da esquerda) e ácido húmico (gráfico da direita), nas concentrações 0,02; 0,04; 0,06 e 0,08 mol L<sup>-1</sup> submetidas a um período de incubação de 60 dias. Função quadrática, quando a equação da curva é seguida por (\*) indica significância estatística.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE C – Rochas, fonolito e olivina-melilitito, durante a incubação em solução 0,06 mol L<sup>-1</sup> de ácido cítrico, ácido húmico e com água deionizada para a solubilização de íons, principalmente potássio. Abaixo, rocha (a) fonolito em água deionizada e (b) olivina-melilitito em água deionizada.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

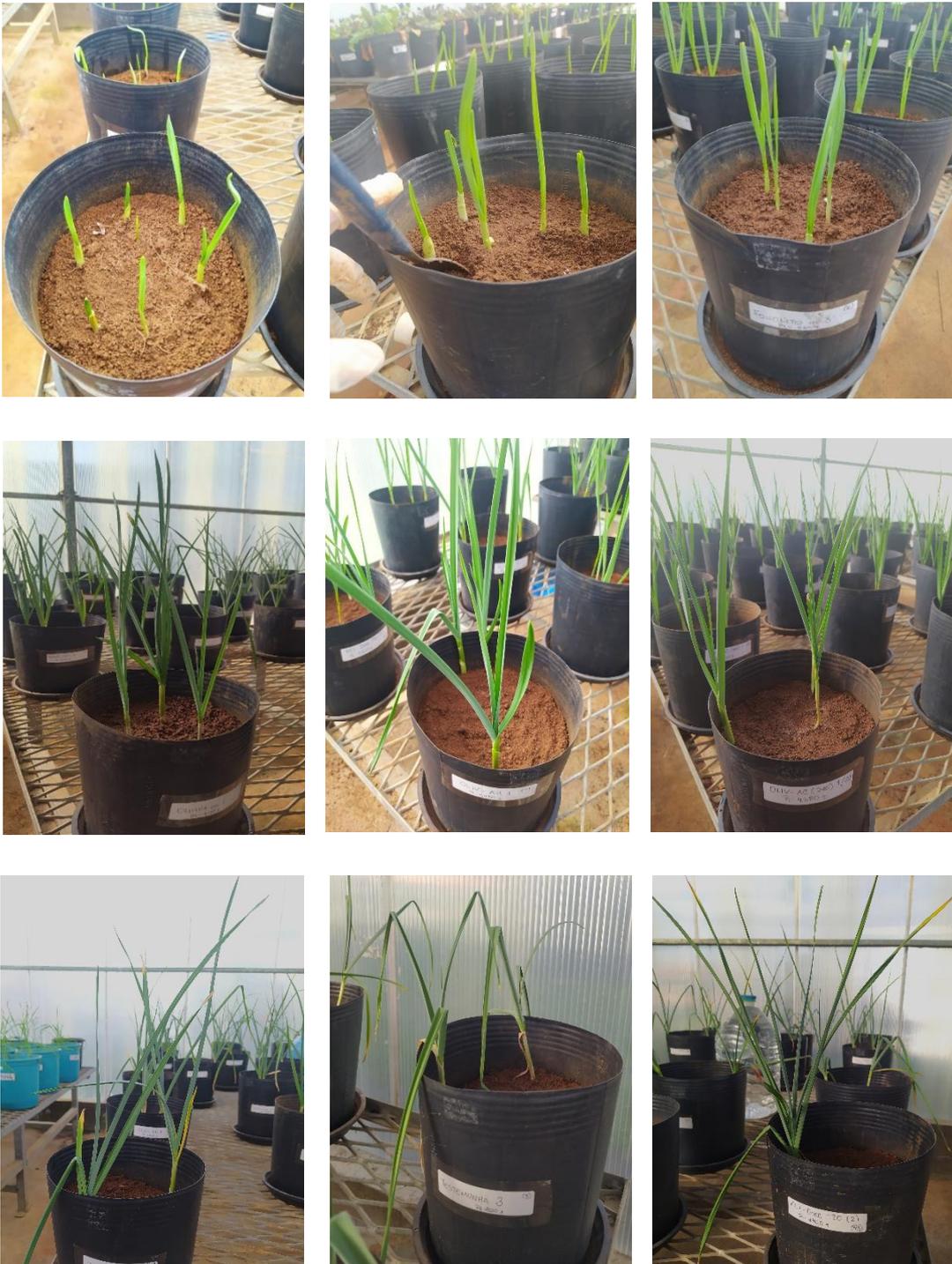
APÊNDICE D – Teores de potássio acumulado na biomassa vegetal (BM) de dois ciclos de trigo e um ciclo de milho, cultivados durante o 2021, como culturas para depleção de K no solo (culturas de limpeza).

Cultura	BMa produzida (t ha <sup>-1</sup> )	Teor K na BM		
		Parte aérea g kg <sup>-1</sup>	Raiz	Espiga
Trigo	4,97	25,95	5,13	-
Trigo	2,76	20,25	7,42	12,73
Milho	14,9	12,79	2,61	5,78

\*BMa (biomassa aérea)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE E – Desenvolvimento de plantas de alho durante seu ciclo de vida, de 90 dias, entre julho e setembro de 2022.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE F – Plantas de alho com presença de lagarta na raiz, exibindo bulbos apodrecidos. Coleta súbita das plantas devido a suspeita de ataque da mosca da cebola no experimento. Abaixo, curva de KCl: vasos com as doses crescentes de KCl (12,5; 25; 50; 100 e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K), as plantas não responderam ao tratamento com potássio.



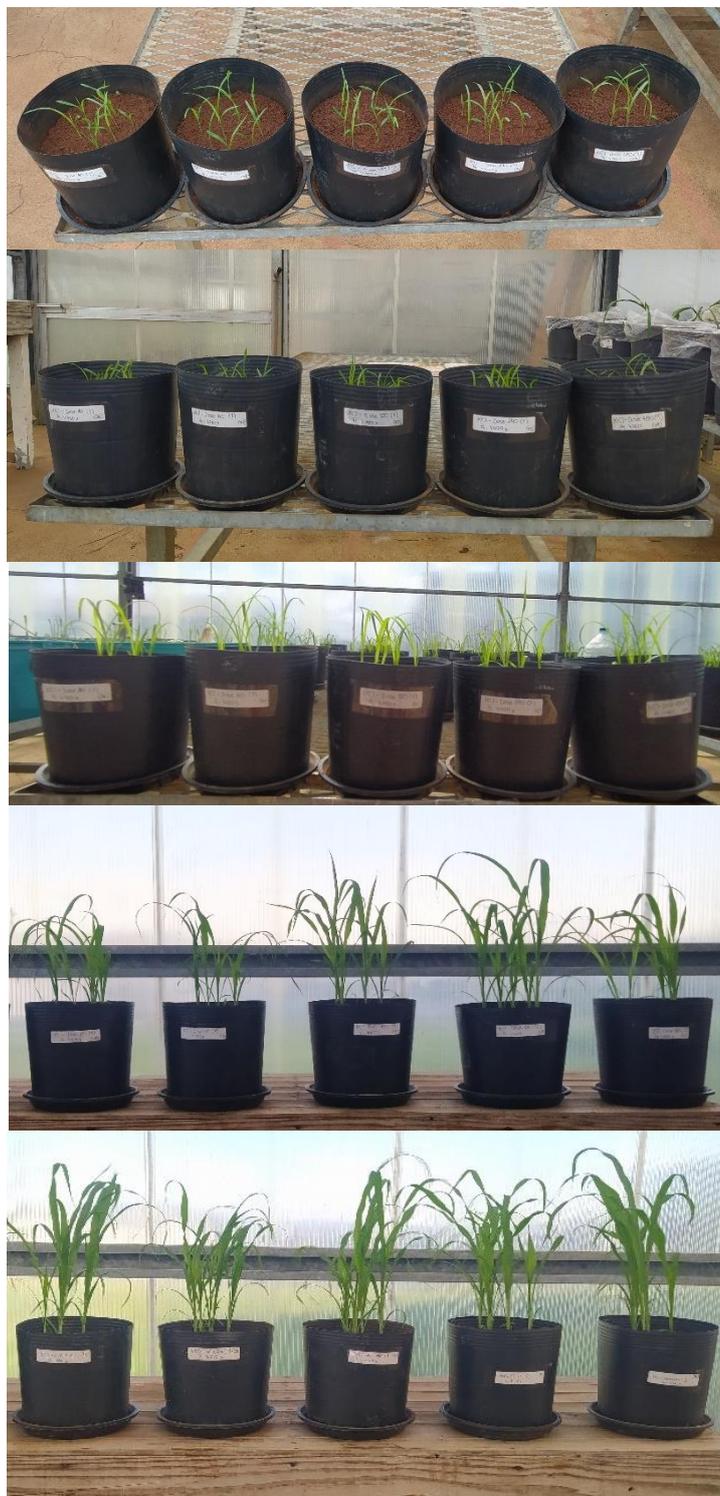
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE G – Desenvolvimento de plantas de milho durante seu ciclo de vida, de 90 dias, entre outubro e dezembro de 2022. Com dois cortes da biomassa aérea em novembro e dezembro, respectivamente. As plantas foram coletadas após formação da espiga.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE H – Desenvolvimento de plantas de milho durante seu ciclo de vida em vasos com doses crescentes de KCl. Vasos de esquerda para direita contendo doses de 12,5; 25; 50; 100 e 200 mg  $\text{dm}^{-3}$  de K na forma de KCl.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE H – Desenvolvimento de plantas de milho durante seu ciclo de vida em vasos com doses crescentes de KCl. Vasos de esquerda para direita contendo doses de 12,5; 25; 50; 100 e 200 mg  $\text{dm}^{-3}$  de K na forma de KCl.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE I – Desenvolvimento de plantas de milho durante seu ciclo de vida, por 60 dias, entre janeiro e março de 2023.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE J – Desenvolvimento de plantas de milho durante seu ciclo de vida, em vasos com doses crescentes de KCl. Vasos de esquerda para direita contendo doses de 12,5; 25; 50; 100 e 200 mg dm<sup>-3</sup> de K na forma de KCl.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).