

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Intemperismo de minerais de um remineralizador

Rafael Cipriano da Silva

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2016**

Rafael Cipriano da Silva
Engenheiro agrônomo

Intemperismo de minerais de um remineralizador

Versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **ANTONIO CARLOS DE AZEVEDO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área
de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Silva, Rafael Cipriano da
Imperismo de minerais de um remineralizador / Rafael Cipriano da Silva. - - versão
revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.
183 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Remineralização 2. Dissolução de minerais 3. Alterações mineralógicas 4. Neoformação
de minerais de argila I. Título

CDD 631.411
S586i

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Para aquela que me abriu portas,
Que me ajudou a encontrar os caminhos
E que permaneceu ao meu lado...
Á Edilene Pereira Ferreira,
DEDICO.

A Antonio Carlos Azevedo
OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço os meus pais pelo apoio e carinho. Primeiros orientadores de nas nossas vidas, que nos conduzem aos primeiros aprendizados que hoje se consolidam na pessoa que sou e que pretendo seguir. Aos meus queridos irmãos, pelo amor e singularidade de cada um que nos completam quando estamos unidos. À nossa irmandade!

Às inúmeras pessoas as quais tive a oportunidade de conhecer e conviver durante esta caminhada e pela amizade que conquistei de muitas delas. Pois todos de certa forma contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional. Em especial agradeço ao Alex e Douglas, irmãos de coração.

Mas esta caminhada não seria possível sem o apoio de minha digníssima esposa Edilene, companheira de todos os momentos! Suporte nas horas que minhas forças falham e luz nos dias de escuridão.

Àquele que se tornou figura marcante na minha vida acadêmica, pela sua postura ética e profissional. Com muito carinho, respeito e admiração, agradeço a Antonio Carlos de Azevedo pela amizade e orientação.

Aos membros do grupo GPMSO, pela colaboração à pesquisa e espírito de equipe. Também pela motivação, conselhos, apoio e amizade de João Ieda Cardinali.

Aos professores e companheiros de estudo com os quais dividi as salas de aula, experiências de vida e compartilhamento de conhecimentos. E aos funcionários e técnicos desta instituição, que de forma prestativa e paciente colaboraram com suas ajudas e me auxiliaram nesta minha jornada.

À ESALQ por todo o suporte em infraestrutura e à Capes, pelo apoio à pesquisa e bolsa concedida por estes anos de doutorado. Também agradeço à empresa Pedreira Cavinatto pelo apoio à pesquisa e à família Godoy por ceder a área e material para o desenvolvimento dos experimentos de campo

Por último e não menos importante, a Deus e ao destino que permitiu que toda minha história fosse escrita tal como foi vivida. Muitas vezes incompreendida, mas assim como na ciência, nossas vidas são feitas de questões.

Nada é ao acaso.

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
1 A REMINERALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS SOBRE OS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS	15
Resumo	15
Abstract.....	15
1.1 Introdução.....	16
1.2 Revisão Bibliográfica	18
1.2.1 Efeitos da remineralização no solo.....	18
1.2.2 Intemperismo e dissolução de minerais e do RM	21
1.2.3 Ácidos orgânicos de pequeno peso molecular e intemperismo de minerais	25
1.3 Materiais de Estudo	28
1.3.1 O remineralizador.....	28
1.3.2 O solo	37
Referências.....	44
2 DISSOLUÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA ALTERAÇÃO DE UM REMINERALIZADOR EM ENSAIO <i>IN VITRO</i>	51
Resumo	51
Abstract.....	51
2.1 Introdução	52
2.2 Material e Métodos	53
2.2.1 Análises dos materiais.....	53
2.2.2 Ensaio <i>in vitro</i> de solubilidade do remineralizador.....	54
2.3 Resultados e Discussão.....	59
2.3.1 Caracterização do remineralizador.....	59
2.3.2 Dissolução dos minerais do RM	62
2.3.3 Efeitos do solvente e do tamanho das partículas na dissolução do RM.....	68
2.3.4 Balanço de massa	73
2.3.5 Avaliação das alterações mineralógicas	74
2.3.6 Precipitação e neoformação de compostos.....	77
2.4 Conclusões	78
Referências.....	79
3 ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS DE UM REMINERALIZADOR E EFEITOS NOS ATRIBUTOS DO SOLO AVALIADOS EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO.....	83

Resumo.....	83
Abstract	83
3.1 Introdução.....	84
3.2 Material e Métodos.....	85
3.2.1 Montagem e condução do experimento.....	85
3.2.2 Análise e avaliação dos lixiviados.....	88
3.2.3 Determinações nos materiais de solo.....	88
3.2.4 Análises estatísticas	92
3.3 Resultados e Discussão	92
3.3.1 Dissolução do RM nas colunas de solo	92
3.3.2 Balanço de massa e saldo de elementos dissolvidos pelo RM	98
3.3.3 Alterações mineralógicas.....	100
3.3.4 Precipitação de fases secundárias	101
3.4 Conclusão	106
Referências	107
4 ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS DE UM REMINERALIZADOR AVALIADAS EM VASOS VEGETADOS E COM LIXIVIAÇÃO.....	111
Resumo.....	111
Abstract	111
4.1 Introdução.....	112
4.2 Material e Métodos.....	113
4.2.1 Montagem e condução do experimento.....	113
4.2.2 Análise e avaliação dos lixiviados.....	116
4.2.3 Determinações nos materiais de plantas	117
4.2.4 Determinações nos materiais do solo	118
4.2.5 Análises estatísticas	121
4.3 Resultados e Discussão	121
4.3.1 Dissolução do RM no solo.....	121
4.3.2 Balanço de massa e saldo de elementos trocáveis	131
4.3.3 Alterações mineralógicas.....	133
4.3.4 Precipitação de fases secundárias	136
4.4 Conclusão	141
Referências	142
5 AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS DE UM REMINERALIZADOR APLICADO EM SOLO CULTIVADO	145
Resumo.....	145

Abstract.....	145
5.1 Introdução	146
5.2 Material e Métodos	147
5.2.1 Área experimental, condução e amostragens	147
5.2.2 Corpos de prova (<i>bags</i>)	149
5.2.3 Determinações nos materiais de solo	152
5.2.4 Determinações nos materiais do RM dos <i>bags</i>	156
5.2.5 Análises estatísticas.....	156
5.3 Resultados e Discussão	157
5.3.1 Parcelas experimentais	157
a) Teores de elementos trocáveis.....	157
b) Dissolução dos minerais do RM e efeitos na fertilidade.	159
c) Alterações do RM no solo	165
d) Precipitação de fases secundárias	169
5.3.2 Ambientes com os <i>bags</i>	170
a) Balanço de massa e saldo e elementos	170
b) Alterações do RM no solo	172
5.3.3 Efeitos na CTC	174
5.4 Conclusões	176
Referências.....	177
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	179
7 CONCLUSÕES FINAIS	183

RESUMO

Intemperismo de minerais de um remineralizador

A remineralização é uma prática antiga que está associada a aplicação de pós de rocha no solo visando a melhoria das propriedades edáficas e por fim o aumento da produtividade, associado também a redução dos custos de produção, uma vez que os remineralizadores possuem menor preço comparado com fertilizantes sintéticos solúveis. Porém ainda existem divergências nos resultados obtidos com o uso de remineralizadores, por vezes associados a dificuldade na descrição e controle dos fatores que podem interferir no processo, como clima, características do solo e do remineralizador empregado. Esta tese tem por objetivo investigar a dissolução de um remineralizador em experimentos em diferentes níveis de complexidade e avaliar as alterações mineralógicas correspondentes, inclusive com ênfase na possibilidade de neoformação de minerais. No experimento *in vitro* foi possível identificar os efeitos do tamanho das partículas e dos diferentes solventes na dissolução dos minerais do remineralizador. Aumentando o nível de complexidade, no experimento em colunas contendo solo, foi possível identificar principalmente um incremento nos teores de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} trocáveis no solo, além do Na^{+} , Fe e Si no tratamento com a aplicação do remineralizador. Também houve aumento dos teores de Fe e Al extraídos em solução de ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio e, em concordância com os diagramas de estabilidade termodinâmica dos minerais, foi constatada a precipitação de óxidos de baixa cristalinidade no tratamento com remineralizador. No experimento em vasos, a presença das plantas atuou como um dreno, mas mesmo assim com aumento principalmente dos teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} trocáveis, mas sem ser constatada a precipitação de óxidos amorfos. Por fim, o experimento de campo reafirma o que foi observado nos dois experimentos anteriores, no qual houve aumento dos teores de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} e Si trocáveis. Em todos os níveis de experimentos, de forma geral, foi possível observar a maior contribuição de plagioclásios cálcio-sódicos e clinopiroxênios no fornecimento de Ca^{+2} e Mg^{+2} , principalmente, além de Na^{+} , ferro e silício.

Palavras-chave: Remineralização; Dissolução de minerais; Alterações mineralógicas; Neoformação de minerais de argila

ABSTRACT

Weathering of minerals in a remineralizer

The remineralization is an ancient practice of application of rock powders into the soil in order to improve the soil properties and increase productivity. It is also associated with the reduction of production costs, since remineralizers are cheaper as compared to soluble synthetic fertilizers. Contradiction among the results obtained from the use of remineralizadores frequently be associated with difficulty to describe and control of the factors that may affect the results, such as climate, soil characteristics and characterization of the remineralizers used. This thesis aims to investigate the dissolution of remineralizers in experiments with increasing levels of complexity and evaluate the mineralogical changes, emphasizing the possibility of neoformation minerals. In the *in vitro* experiment, it was possible to identify the effects of particle size and different solvents in the dissolution of the mineral presents in the remineralizer. The rock powder when applied in columns containing soil allowed to identify an increase in Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ exchangeable, including Na^+ , Fe and Si. Also increased the levels of Fe and Al extracted solution of sodium dithionite-citrate-bicarbonate, ammonium oxalate and in accordance with the thermodynamic stability diagrams of minerals, the precipitation of low crystallinity oxide in remineralizer treatment. In the pot experiment, the presence of plants acted as a drain, but there was still an increase of Ca^{+2} and Mg^{+2} exchangeable, specially, but without was observed precipitation of amorphous oxides. Finally, field experiment confirms what was observed in the two previous experiments in which there was an increase in Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ and Si exchangeable. At all experiments, in general, we observed the greatest contribution of plagioclase and clinopyroxenes in providing of Ca^{+2} and Mg^{+2} in large amount, as well as Na^+ , Fe and Si in minor quantity.

Keywords: Remineralization; Dissolution of minerals; Mineralogical alterations;
Neoformation of clay minerals

1 A REMINERALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS SOBRE OS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS

Resumo

A remineralização é uma prática que consiste da aplicação de rochas finamente moídas no solo visando a melhoria dos atributos edáficos e conseqüentemente o aumento da produtividade agrícola. O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão sobre os principais aspectos associados à remineralização, assim como as características positivas ou mesmo negativas relacionadas ao uso dos remineralizadores e questionamentos sobre as possíveis causas destes resultados. É mais importante que saber os efeitos ou consequência da remineralização no solo é conhecer os fatores que interferem no intemperismo e dissolução dos minerais e rochas e que estão diretamente relacionados com o potencial agrônômico dos remineralizadores. Dentre eles podem ser citados o tamanho das partículas, textura, estrutura e composição (fatores intrínsecos) e as condições do meio, tais como temperatura, pH e composição da solução (fatores extrínsecos). Nestes últimos são incluídos também a ação e influência dos organismos no intemperismo, tais como plantas, fungos, algas e bactérias que exsudam, dentre outras substâncias, ácidos orgânicos de baixo peso molecular que aceleram a dissolução dos minerais. Entre os ácidos mais comuns estão o ácido cítrico e o oxálico, amplamente empregados em estudos laboratoriais. Por fim, são apresentadas as características dos materiais adotados neste estudo, que envolve o remineralizador obtido de uma pedreira de Limeira e a área experimental de Pirassununga que servirão de suporte para os capítulos seguintes.

Palavras chave: Rochagem; Propriedades do solo; Nutrientes de plantas

Abstract

The remineralization is the practice of application of finely ground rock in the soil in order to improve the edaphic attributes and consequently increasing agricultural productivity. The aim of this chapter is to present a review of the main aspects associated with remineralization, as well as the positive and negative characteristics related to the use of remineralizers. The potential causes of conflicting results are briefly discussed. It is essential for correct use of remineralizers to know the effect of the factors controlling local weathering of minerals and rocks. Factors directly related to the agronomic potential use of remineralizers are the size of the particles, rock texture, structure and composition (intrinsic factors) and environmental conditions such as temperature, pH and solution composition (extrinsic factors). The effect of organisms, such as plants, fungi, algae and bacteria, in mineral weathering, is strongly controlled by the production of low molecular organic acids, which accelerates dissolution of minerals many fold. Among the most common are citric and oxalic acids, therefore they are widely used in laboratory studies. Finally, this chapter presents the characterization of materials used in this research the remineralizer from a mining pit in Limeira-SP, and the experimental area of Pirassununga-SP.

Keywords: Rock powder; Soil properties; Plant nutrient

1.1 Introdução

A remineralização, também chamada de rochagem, é uma prática agrícola que consiste da aplicação de pó de rocha visando a melhoria nos atributos edáficos do solo e nos ganhos de produtividade. Mesmo sendo uma técnica relativamente antiga, nas últimas décadas vem ganhando popularidade no Brasil em função da política do Ministério da Agricultura em buscar fontes adicionais de nutrientes para as plantas cultivadas, bem como a utilização de rejeitos não tóxicos de mineração. Dentre seus principais aspectos positivos podem ser citados: o baixo custo; o fornecimento de mais de vários nutrientes essenciais às plantas; a liberação lenta e gradual dos nutrientes por períodos de médio a longo prazo, diminuindo as perdas desses nutrientes pela lixiviação.

Porém, a liberação mais lenta, quando comparada aos fertilizantes sintéticos solúveis, é por vezes considerada um entrave, pois não atende as exigências nutricionais de culturas de ciclo curto. Além disso, as concentrações de nutrientes são geralmente baixas, sendo necessário doses grandes do remineralizador (RM). A heterogeneidade na composição química dos remineralizadores (RMs) dificulta o estabelecimento de critérios para recomendação, ainda mais em função dos diferentes tipos de solo e manejo. Na literatura, um grande número de estudos trata do assunto, fazendo referências ao uso de RMs provenientes das mais diferentes localidades e processos industriais. Mas, como questionado anteriormente por Hensel, em 1894 (HENSEL, 1894), considerado o principal precursor dos estudos sobre a remineralização do solo: “O que se conseguirá ao fertilizar com o pó de rocha?”.

As investigações sobre o uso de RMs como fontes de nutrientes têm rendido resultados variados, ora abordando a cinética de liberação de elementos, ora a eficiência agrônômica em diferentes níveis de experimentos e cultivos. Porém, com frequência, a falta de descrições detalhadas dos ensaios limita a sua comparação e extrapolação. Uma série de fatores, tais como o tipo de solo, clima, manejo, tipo e condições de cultivo e natureza do material de origem do RM atuam em diferentes intensidades e formas no sistema gerando resultados de difícil comparação.

Estudos em laboratório e em campo sobre a dissolução de RMs, com o uso de diferentes solventes, na presença de microrganismos e/ou cultivos têm mostrado a capacidade de liberação de íons, tais como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+ , e aumento do pH indicando que os RM são potenciais fonte de multielementos para as plantas (GILLMAN, 1980; LEONARDOS et al., 1987; ESCOSTEGUY e KLAMT, 1998; GILLMAN; BURKETT e COVENTRY, 2001; 2002; ANDA, CHITTLEBOROUGH e FITZPATRICK, 2009; MANNING, 2010; MELO et al., 2012; ANDA, SHAMSHUDDIN e FAUZIAH, 2013; RAMOS et al., 2014).

O que é questionado nesta tese é: quais minerais contribuem na solubilização de nutrientes? Qual a quantidade potencial que pode ser liberada por um RM em diferentes condições de experimentação? Qual o efeito residual do RM no solo? É possível a formação de minerais secundários durante a dissolução do remineralizador?

Visando contribuir para responder estas perguntas, esta tese foi desenvolvida em diferentes níveis de abordagem, e em consequência, foi desenvolvida em quatro condições, em uma aproximação crescente das condições de aplicação na agricultura (Figura 1.1). Todos estes experimentos estão relacionados por utilizarem os mesmos RM e tipo de solo.



Figura 1.1 - Relação entre os diferentes tipos de experimentos com o aumento das interações e complexidade

O primeiro experimento avalia a solubilidade e alterações do RM em suspensão em diferentes solventes (água e ácidos orgânicos) (Capítulo 2), enquanto o segundo acompanha as modificações no RM em colunas contendo solo, sob condições de temperatura e lixiviação controladas (Capítulo 3). No terceiro experimento é inserida a planta para atuar tanto na absorção de nutrientes como na exsudação de compostos orgânicos, sob condições de intensa lixiviação (Capítulo 4). Por fim, na última condição, um experimento de campo expõe o RM à interação do ambiente não controlado e às condições de um sistema aberto (Capítulo 5).

Justificativas

Grande parte das pesquisas sobre remineralização estão centradas na avaliação agrônômica, dos efeitos em cultivo e das alterações na fertilidade química do solo. Que o intemperismo atua na dissolução dos minerais é fato, mas sob condições naturais ele é extremamente lento, na escala humana. É necessário investigar mais detalhadamente se os RMs finamente moídos aplicados no solo, que por si já é produto da alteração em função de fatores pedogenéticos, podem sofrer intemperismo rápido o suficiente para que as alterações mineralógicas e a solubilização de elementos possam ser identificadas na escala de meses ou

poucos anos. E, sendo possível, investigar se estas reações e processos acelerados podem produzir coloides minerais secundários (amorfos ou cristalinos).

Hipótese Central da Tese

A aceleração do processo de intemperismo promovido pela aplicação do RM no solo é capaz de alterar os minerais primários e formar minerais secundários em uma taxa mais rápida.

Os efeitos do RM no solo podem ser estimados por meio adaptações metodológicas laboratoriais simplificadas e de curta duração.

Objetivo Geral da Tese

Avaliar a dissolução de um RM em experimentos em diferentes níveis de complexidade e controle e investigar as alterações mineralógicas, com ênfase na possibilidade de neoformação de minerais. Em decorrência da dissolução e das alterações, verificar se houve alteração dos teores de elementos trocáveis e da CTC.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Efeitos da remineralização no solo

A remineralização, também conhecida como rochagem ou petrofertilização, consiste na aplicação de pós de rochas ou minerais no solo visando reabastecer os nutrientes do solo e proporcionar benefícios agronômicos. De acordo com a legislação brasileira, este material pode sofrer apenas processos de moagem e peneiramento. São considerados tipos mais comuns de rochagem a calagem e a fosfatagem (LEONARDOS et al., 1987; STRAATEN, 2006; THEODORO et al., 2006). Alguns autores consideram que esta técnica promove o rejuvenescimento do solo pois resulta na adição de minerais primários (LEONARDOS et al., 1987; LEONARDOS; THEODORO; ASSAD, 2000; THEODORO et al., 2006).

O material usado na remineralização pode ter constituição heterogênea em função de poder se constituir misturas de rejeitos de mineradoras ou ainda, em função das características geológicas da área lavrada. No sill de origem do material utilizado nesta tese, Faria (2008) avaliou a diferenciação magmática e observou que sua litologia se altera em profundidade, tendendo a aumentar o teor de quartzo e textura grosseira em profundidade.

Uma das vantagens associadas à remineralização consiste da contribuição potencial para a redução do uso de fertilizantes solúveis tais como os potássicos e fosfatados. Além de maior parte da matéria prima destes fertilizantes solúveis ser importada, suas reservas são

controladas por poucos países e empresas. Este quadro permite especulações a respeito do esgotamento das fontes que resultam em elevação dos preços no mercado internacional (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; MANNING, 2015).

Em contrapartida, os RMs possuem baixo custo pois são um subproduto de outro processo de produção e a energia necessária para sua produção já foi contabilizada na manufatura do produto principal (brita, minério, etc.). Também possuem menor necessidade de aplicações sucessivas em função do seu efeito residual no solo (FYFE et al., 1983; LEONARDOS et al., 1987), já que as perdas de elementos no solo por lixiviação são pequenas mesmo em regime de intenso intemperismo (GILLMAN, 1980; MANNING, 2010). Theodoro e Leonardos (2006) demonstraram que determinados RMs forneceram nutrientes demandados pela planta por um período de até cinco anos após sua incorporação.

Resultados positivos também foram obtidos em Latossolos de regiões tropicais e subtropicais úmidas, com baixa CTC, sendo relatados aumentos nos valores de pH do solo e na liberação principalmente de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , muitas vezes proporcionais às doses de aplicação, além da redução das perdas por lixiviação (GILLMAN, 1980; LEONARDOS et al., 1987; HINSINGER et al., 1996; ESCOSTEGUY; KLAMT, 1998; GILLMAN et al., 2001; MELAMED et al., 2009; ANDA et al., 2009; MANNING, 2010; HINSINGER et al., 2001; MELO et al., 2012; ANDA, SHAMSHUDDIN, FAUZIAH, 2013; RAMOS et al., 2014). Alguns estudos também relatam o aumento da CTC do solo por vezes associado à redução do PCZ do solo (ANDA et al., 2009; ANDA, SHAMSHUDDIN, FAUZIAH, 2013).

Também é reportado aumento na liberação e concentração de P e Si na solução do solo, cujo efeito foi diretamente proporcional às doses de RM aplicadas e com o período de incubação (GILLMAN; BURKETT; COVENTRY, 2002; ANDA et al., 2009; ANDA, SHAMSHUDDIN, FAUZIAH, 2013). Outros trabalhos demonstraram ainda que a remineralização favoreceu a liberação e conseqüente absorção de micronutrientes como Fe, Mn, Cu e Zn por plantas cultivadas (HINSINGER et al., 2001; MELO et al., 2012).

Um estudo realizado por Gillman et al. (2001) estabeleceu os possíveis mecanismos de interação do RM aplicado no solo, pelos quais os íons dissolvidos do RM interagem com a solução do solo e complexo de troca (Figura 1.2).



Figura 1.2 - Possíveis mecanismos de interação pela liberação cátion do remineralizador no solo (Adaptado de Gillman et al., 2001)

Com base na figura acima, um ponto chave na avaliação da eficiência do RM consiste no conhecimento da composição mineralógica, da disponibilidade de nutrientes no solo (cátions trocáveis) e do pH. Se o solo apresenta níveis elevados de nutrientes, a concentração mais alta mantida na solução do solo diminui a taxa de dissolução do RM, e também causa um efeito na diluição dos elementos dissolvidos do RM. Em consequência, não há resposta pela aplicação do RM. Por isso a importância do detalhamento das condições nas quais o experimento foi desenvolvido (MANNING, 2010).

De fato, a falta de detalhamento dos experimentos com RM resulta em conclusões por vezes conflitantes, debatidos principalmente em função da baixa solubilidade e lenta liberação dos elementos para as plantas, que levaria ao emprego de doses muito elevadas do produto para a obtenção de resultados positivos e imediatos (HINSINGER et al., 1996; BOLLAND; BAKER, 2000). Motta e Feiden (1992) e Kiehl (2002) constataram que a aplicação de um RM de basalto foi suficiente para elevar o nível de fósforo disponível, comportando-se como uma adubação corretiva do solo. No entanto, ambos recomendam o uso de doses elevadas, com valores de até 100 Mg ha^{-1} .

Embora os RMs sejam considerados materiais de baixo preço de aquisição, devem ser considerados os custos com o transporte e aplicação. Por este motivo é ressaltada a importância em se pensar no emprego de dosagens menores, próximas daquelas já empregadas para calagem, por exemplo.

Assim, o uso de RMs deve ser avaliado em função de algumas variáveis, tais como o tipo e demanda das culturas adotadas, o tipo de solo, natureza do RM e das condições clima (HINSINGER et al., 2001; STRAATEN, 2006).

1.2.2 Intemperismo e dissolução de minerais e do RM

As taxas de dissolução de minerais silicatados são comumente determinadas a partir das taxas de liberação de silício, que por sua vez depende de mecanismos que atuam na quebra das ligações metal-oxigênio da estrutura cristalina do mineral (OELKERS, 2001). O intemperismo e dissolução dos minerais pode ser compreendido por duas etapas. A primeira consiste de uma rápida reação de quebra das ligações metal-oxigênio, na qual íons de H^+ penetram na superfície dos minerais resultando na reação de troca entre o metal e o próton, desestabilizando a ligação e conseqüentemente liberando o metal em solução. A segunda etapa consiste do lento processo de difusão, controlada pelo deslocamento de Si e Al da estrutura cristalina.

A taxa de dissolução dos metais tende a ser proporcional à quantidade de H^+ em solução, mas estudos demonstram tanto casos em que a quantidade equivalente de H^+ consumido durante a dissolução de feldspatos excedeu os equivalentes de liberação de metais alcalinos do mineral, quanto o contrário. Apesar deste contrassenso, a dissolução seletiva de metais está associada ao consumo de H^+ (OELKERS, 2001) e por isso tende a ser maior em soluções ácidas.

Esses mecanismos de quebra e conseqüente dissolução dos minerais são afetados por diversos fatores, além do pH, também da temperatura, da atividade química e das espécies iônicas em solução, da estrutura cristalográfica e das forças da ligação metal-oxigênio (BLUM; STILLINGS, 1995; STILLINGS et al., 1996; OELKERS; SCHOTT, 1998; OELKERS, 2001; HELMMANN; TISSERAND, 2006; GUDBRANDSSON et al., 2011; RAMOS et al., 2015). Oelkers (2001) aponta que as diferentes taxas de dissolução dos principais elementos que compõem os minerais silicatados se dá na seguinte seqüência (em pH 2): $CaO > MgO \gg Al(OH)_3 > FeOOH > SiO_2$. Em função da liberação preferencial (ou seletiva) de alguns elementos da estrutura cristalina, por causa da menor energia de ligação, ocorre a dissolução não estequiométrica, o que pode formar uma camada de alteração da fase insolúvel na superfície do mineral que interfere nas taxas de dissolução. Esta camada de alteração é normalmente uma parte provisória do processo de dissolução e pode continuar até à dissolução estequiométrica ser alcançada, se houver. Também pode ocorrer a formação de minerais secundários, pois a dissolução do mineral original pode resultar na precipitação de uma ou mais fases secundárias. Estas alterações fazem com que raramente a taxa de dissolução dos minerais seja linear.

Então, a taxa de dissolução muda na medida que o intemperismo avança e a fase aquosa em contato com a fase sólida passa por contínuas transformações na composição, dada a dissolução das diferentes espécies químicas ao longo do tempo de reação.

Cálculos de cinética de dissolução ou mesmo de equilíbrio termodinâmico entre multi componentes da fase sólida de minerais e solução são difíceis de formular e, de forma geral, a teoria criada não é validada no campo em função de variáveis sob as quais não é possível ter controle. Fatores físicos, químicos e biológicos estão continuamente interagindo e isso dificulta isolar e quantificar a contribuição de um ou poucos fatores em função do tempo.

Fatores intrínsecos e extrínsecos ao mineral determinam as taxas de liberação dos elementos. Isto é, além da composição e estrutura química dos minerais (intrínseco), as condições do ambiente circundante no qual se encontram, tais como pH, a força iônica, a presença de ligantes, agentes redutores e oxidantes, também interferem na dissolução dos minerais (BLAKE; WALTER, 1999; ROBARGE, 2006; MANNING, 2010, RAMOS et al., 2015). Por exemplo, um mineral constituinte de rocha pode ser bastante solúvel, mas se a textura e estrutura da rocha dificultarem o acesso das soluções percolantes à sua superfície, a dissolução pode ser retardada, comparada com outros minerais menos solúveis, porém mais acessíveis.

Experimentos realizados por Lifshite-Roffman (1971) demonstram que o intemperismo dos minerais de um basalto em água ocorreu na seguinte ordem: Labradorita > magnetita > augita > olivina, condizente com a série de Goldich (1938). Já Gudbrandsson et al. (2011) apontam diferentes sequências de intemperismo de minerais de basalto que são afetados pelo pH do meio. Olivina e vidro vulcânico tendem a ser dissolvidos primeiro e condicionam um ambiente de pH mais elevado e que favorece a dissolução de elementos dos piroxênios, tais como o magnésio e ferro. A dissolução em pH básico solubiliza preferencialmente elementos dos plagioclásios, como o Ca e Al. Já o K é dissolvido depois, dada a maior resistência ao intemperismo dos feldspatos potássicos em comparação aos plagioclásios. Sak et al. (2004) identificaram em camadas de alteração de basalto a seguinte sequência de mobilidade de cátions: $Ca \approx Na > K \approx Mg > Si > Al > Fe \approx P$. Além disso, esta ordem foi relacionada com o intemperismo dos minerais: anortita > albita > ortoclásio >> apatita; e com a formação de caulinita, alofana, gibbsita e óxidos de Fe.

A textura da rocha também interfere na dissolução do RM (KELLER, 1961; RAMOS et al., 2014) e está conjugada ao processo de moagem, que produz sua granulometria e formato de grãos e determina a exposição dos minerais do RM à solução. Durante a moagem, a rocha pode se quebrar preferencialmente numa superfície de clivagem do mineral e com isso expor

um plano cristalográfico com maior frequência. Os planos cristalográficos dos minerais podem apresentar taxas de dissolução diferentes (RAMOS et al., 2014). Portanto, a fragmentação mecânica do RM em partículas de diferentes tamanhos e formatos influi na taxa de dissolução da rocha tanto por determinar a quantidade de área de exposição quanto pela frequência de planos cristalográficos expostos. Por exemplo, Gudbrandsson et al. (2011) estudaram a dissolução de basalto moído (45-100 μm) e observaram que a maioria dos grãos individuais consistiam de um único mineral e inferiram que a dissolução destes grãos seria próxima das taxas de dissolução dos minerais que os constituíam. Desta forma, este fenômeno pode ocorrer mesmo em granulometrias maiores se a textura da rocha também for mais grossa e poderia contribuir para os estudos de dissolução dos RMs.

Em se tratando do tamanho das partículas e área superficial específica (ASE), comumente os modelos preditivos de dissolução consideram que quanto maior a ASE, maior a reatividade e dissolução da partícula. Ramos et al. (2014) demonstram que o elevado grau de fragmentação de um RM promoveu o aumento da ASE e maior exposição dos minerais e, em função da matriz microcristalina da rocha, houve o aumento da dissolução e alteração dos minerais.

Porém, esta afirmação parte da premissa de que a superfície do mineral é uniforme e não se altera ao longo do processo de dissolução. Alguns modelos de dissolução apontam que o tamanho da partícula pode não representar adequadamente o potencial de dissolução de um mineral porque não considera a microtopografia das partículas no processo de dissolução. Esta ideia é conceitualizada pelo cristal de Kossel (GAUTIER et al., 2001), no qual é considerada relevante a localização de um átomo, ou conjunto destes, na superfície do mineral e sua ligação com os átomos / conjunto de átomos vizinhos. Esta interação é estimada pelo número de planos compartilhados. Assim, quanto maior a interação entre os átomos entre si, maior o número de planos compartilhados entre eles e menor o número de planos de exposição na superfície da partícula. Assim, é menor a probabilidade deste átomo ser transferido da fase sólida para a fase líquida. Por isto defeitos estruturais e microfraturas podem favorecer o desprendimento dos átomos da superfície mineral.

A ordem de grandeza das discrepâncias identificadas entre as taxas de dissolução de minerais obtidas em experimentos de campo e de laboratório pode ser de até cinco vezes e as razões para tal efeito ainda não são totalmente compreendidas. É muito difícil estimar alguns dos parâmetros que determinam as taxas de dissolução no campo, como: a eficiência do contato da solução com as fases mineralógicas; a duração e intensidade de atuação do intemperismo; a presença e intensidade de defeitos, impurezas e de *etch pits* nos minerais; a

formação de camadas de lixiviados e de revestimentos superficiais; e a composição da solução nos microporos. Também é ressaltado que muitos experimentos em laboratório geralmente são conduzidos sob condições em que a precipitação de fases secundárias não ocorrem (STILLINGS et al., 1996; WHITE et al., 2005; HELLMANN; TISSERAND, 2006; WHITE et al., 2008; DREVER, 2003; GANOR et al., 2007; MOORE et al., 2012; GRUBER et al., 2014).

Além do enorme aumento na ASE em função da moagem da rocha, outra diferença contrastante entre a dissolução mineral na frente de intemperismo e no RM é que sua dissolução se dá sempre nos primeiros centímetros do solo, onde via de regra há uma intensa produção de substâncias orgânicas. Na literatura, a ação destas substâncias está geralmente dividida entre os coloides orgânicos, os chamados ácidos húmicos e fúlvicos, e os ácidos orgânicos de pequeno peso molecular, como os ácidos cítrico, oxálico, acético, málico entre outros (DUDAL; GÉRARD, 2004, JACKSON, 2015).

Os íons orgânicos interferem na atividade iônica e na especiação dos elementos químicos em solução, bem como no grau de cristalinidade dos precipitados. Nos óxidos de ferro, que estão entre os minerais mais comuns formados a partir do intemperismo de rochas máficas e ultramáficas, este efeito é bastante conhecido (SCHWERTMANN, 1973; AKTER; AKAGI, 2010; CHOROVER et al., 2004). As atividades de diferentes íons orgânicos resultam em espécies, grau de cristalinidade e à substituição do Fe por Al na estrutura dos óxidos de ferro formados (SCHWERTMANN, 1973; INDA Jr; KÄMPF, 2005).

Entre os compostos de Fe, a goethita é o mais frequentemente encontrado nos solos em função de sua maior estabilidade termodinâmica. Na presença de agentes complexantes do Fe, pode haver inibição da cristalização deste mineral. Ainda assim, ferrihidrita pode precipitar a partir da solução do solo e condicionar a formação de outros óxidos de Fe como a hematita e goethita, dependendo das condições do solo e clima (SCHWERTMANN, 1973). No entanto, até mesmo a cristalização da ferrihidrita pode ser prejudicada pela absorção de compostos orgânicos presentes na superfície do solo.

1.2.3 Ácidos orgânicos de pequeno peso molecular e intemperismo de minerais

São recorrentes os experimentos sobre o efeito de ácidos orgânicos de pequeno peso molecular na dissolução mineral, inclusive como extratores, pois simulam de forma simples um ambiente de intemperismo ou mesmo do solo durante a absorção de nutrientes pelas plantas.

Alguns destes ácidos orgânicos são de ocorrência natural nas camadas superficiais do solo, principalmente na rizosfera, resultado de exsudatos radiculares e do metabolismo de microrganismos tais como hifas de fungos (CHEN; BLUME; BEYER, 2000; GADD, 2007; HAUSRATH; NEAMAN; BRANTLEY, 2009; AKTER; AKAGI, 2010; JACKSON, 2015).

Líquens e musgos também são importantes organismos que atuam no intemperismo inicial de afloramentos de granitos e gnaisses, modificando a estrutura de micas e feldspatos e promovendo a neoformação de caulinita e a precipitação de óxidos de Fe tais como a ferrihidrita (JACKSON, 2015). Além deste estudo, Rosa-Magri et al. (2012) e Brandão et al. (2014) também constataram que tanto fungos como leveduras foram capazes de induzir a solubilização principalmente de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ de RMs em função da produção de ácidos orgânicos que promoveram tanto o aumento da acidez do meio quanto a complexação com metais.

Algumas espécies de plantas exsudam ácidos orgânicos em resposta a deficiência de fósforo, ferro e zinco, induzindo sua solubilidade e tornando-os disponíveis para as plantas. A própria taxa de exsudação pode ser aumentada pela presença de microrganismos na rizosfera que promovem a absorção e assimilação de certos nutrientes (RYAN; DELHAIZE; JONES, 2001; DAKORA; PHILLIPS, 2002). Também, conforme Menosso et al. (2001) e Ryan, Delhaize e Jones (2001), algumas plantas podem aumentar a exsudação de ácidos orgânicos, tais como o ácido cítrico, oxálico e málico, como um mecanismo de tolerância à toxicidade por alumínio, na qual os ácidos atuam na complexação do elemento, tornando-o inativo na rizosfera.

Dentre os ácidos orgânicos mais encontrados no solo estão o ácido cítrico, oxálico, málico, fumárico, succínico, acético. A presença e concentração destes diversos compostos varia muito em função do tipo e camada de solo, tipo de cultivo e das espécies e do estado nutricional das plantas, clima dentre outros fatores (STROBEL, 2001; DAKORA; PHILLIPS, 2002). Ali et al. (2011) observaram que a quantidades de ácidos orgânicos extraídos dos solos é variável em função da natureza da amostra e dos diferentes extratores utilizados. Sem o uso de extratores, obtiveram a seguinte sequência: cítrico > málico > ácido pirúvico. Com base em

Strobel (2001), foram estabelecidos os teores médios de alguns ácidos orgânicos de baixo peso molecular no solo (Tabela 1.1).

Tabela 1.1- Teores médios de ácidos orgânicos (mmol kg⁻¹ solo) em diferentes tipos de solos (adaptado de Strobel, 2001)

Tipo de solo	oxalato	málico	succínico	cítrico	fórmico	acético	propriônico	lático
Ap	65±36	16±18	42±32	42±45	48±29	56±71	20±30	17±29
Bw	49±44	3±2	26±10	31±14	50±18	52±17	9±5	7±5

Com base nas variações é possível constatar a dificuldade de serem quantificadas as concentrações destes ácidos. Estudos apontam para teores totais de ácidos orgânicos que variam entre 1,5 e 3x10⁻⁵ mol L⁻¹ (SHEN et al., 1996) e de aproximadamente 1x10⁻³ a 4x10⁻³ mol L⁻¹ para compostos orgânicos alifáticos e de 8 x10⁻³ a 30x10⁻³ mol L⁻¹ para compostos aromáticos em solos (STEVENSON, 1991). Enquanto Jones (1998) e Strobel (2001) apontam valores que variam de 1x10⁻⁴ a 1x10⁻⁶ mol kg⁻¹ de solo, Ali et al. (2011) obtiveram teores médios de ácidos orgânicos de baixo peso molecular entre 3x10⁻⁵ e 3,4x10⁻³ mol kg⁻¹ de solo. De forma geral, as concentrações dos ácidos orgânicos no solo são baixas, mas Drever e Stillings (1997) comentam que uma concentração de pelo menos 1x10⁻³ mol L⁻¹ é necessária para provocar um efeito significativo na dissolução de minerais, especialmente feldspatos.

Os ácidos orgânicos podem atuar no intemperismo de minerais de duas formas: pela acidólise e pela capacidade da quelação (CHEN; BLUME; BEYER, 2000). Geralmente o efeito do H⁺ no processo de dissolução é menor em comparação com o efeito da quelação.

A atuação dos ácidos orgânicos sobre a dissolução de minerais pode se dar ainda pelo efeito direto dos ligantes na superfície mineral, pois polarizam e enfraquecem a ligação dos cátions da estrutura (FURRER; STUMM, 1986; CHEN; BLUME; BEYER, 2000). A constante de equilíbrio para a sorção de ligantes na superfície mineral aumenta com a constante de equilíbrio para a formação do complexo ligante-metal em solução (SIGG; STUMM, 1981). No entanto, também foram propostos mecanismos indiretos em que a complexação dos íons na solução afeta indiretamente a dissolução da superfície do mineral.

Os ácidos oxálico e cítrico são amplamente empregados em experimentos de dissolução, pois simulam um ambiente de intemperismo de minerais através da formação de complexos metalorgânicos e possível assimilação de nutrientes pelas plantas (BLAKE; WALTER, 1999; RAMOS et al., 2015). Tais ácidos também são utilizados como extratores nos estudos de cinética de liberação de elementos, tais como o K⁺ e Mg²⁺ (SIMARD, KIMPE e ZIZKA, 1992; MELO et al., 2005) e na avaliação da solubilidade de RMs (RAMOS et al., 2015).

O ácido cítrico tem maior efeito sobre a dissolução de basalto quando comparado a outros compostos orgânicos, até mesmo com o oxalato. Mas isso se deve à capacidade do citrato de formar ligações tridentadas fortes, e também pelas condições de pH do meio, uma vez que rochas básicas proporcionam soluções com valores de pH elevados, promovendo a total deprotonação do ácido (ACEMAN, 1989).

O ácido oxálico é comumente utilizado, em parte devido à capacidade para formar complexos fortes com cátions polivalentes tais como o Al e pela eficiência na dissolução dos minerais, principalmente de feldspatos, sendo também eficiente na dissolução de micas e olivinas (STILLINGS et al., 1996; HARLEY; GILKES, 2000), podendo dissolver silicatos em condições de neutralidade onde mecanismos baseados em extrusão de prótons estariam limitados (WELCH; ULLMAN, 1996). Este ácido é importante pois consiste em um dos principais compostos exsudados por musgos e líquens que se instalam na superfície das rochas, sendo, portanto, um dos principais atuantes no intemperismo e modificação química na superfície das rochas. Além disso, o ácido oxálico pode ser formado a partir da decomposição de alguns materiais orgânicos, tais como polissacarídeos e proteínas, sob condições ácidas (CHEN; BLUME; BEYER, 2000; JACKSON, 2015). Ambikadevi e Lalithambika (2000), obtiveram maior eficiência na dissolução de óxidos de Fe em ácido ascórbico e oxálico, o que foi associado à maior capacidade de complexação comparada a outros ácidos orgânicos.

A concentração dos ácidos em solução tem forte influência na dissolução. Em solução de ácido cítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a liberação de Si da anortita chega a ser 30 vezes maior do que na albita. Em ácido oxálico, mesmo variando a concentração desde 5×10^{-4} até $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, não se observou efeito na dissolução de silício em oligoclásio a um $\text{pH} \geq 4$. Ao passo que nas mesmas condições de pH, mas em maior concentração ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ocorreu melhor dissolução de anortita em ácido oxálico.

Schwertmann (1966) investigou os efeitos de ácidos orgânicos de pequeno peso molecular na cristalização de hematita e goethita a partir de ferrihidrita. O ácido cítrico inibiu a cristalização, ao passo que ácidos carboxílicos não-hidroxi (ácido oxálico), não. Foi sugerido também que o oxalato acelera a nucleação de cristais de hematita enquanto o citrato favorece a formação de goethita em função do efeito do ligante orgânico.

1.3 Materiais de Estudo

1.3.1 O remineralizador

As amostras do RM foram recolhidas em dezembro de 2013, após processamento (britagem, moagem e peneiramento) e consideradas representativas do material litológico fornecido pela Pedreira Cavinatto Ltda., cuja sede está situada no Município de Limeira, às margens da Rodovia Anhanguera, no km 140 (22°36'31,2" S; 47°21'45,7" W) (Figura 1.3).



Figura 1.3 - Imagem da cava da Pedreira Cavinatto, de onde foi obtido o remineralizador usado no estudo
Fonte: Google Earth (2015)

Este RM é extraído de uma cava a cerca de 40 m de profundidade (Figura 1.4). Na frente de lavra, o desmonte do sill é feito com explosivos, fragmentando o material em blocos posteriormente transportados por caminhões até a área de britagem. Lá, os blocos são fragmentados em tamanho menor no britador primários e depois no secundário. Os fragmentos de rocha então são moídos e selecionados (por sistemas de peneiras) até se adequarem às necessidades comerciais. No processo de moagem, os materiais mais finos se acumulam pois são indesejados para a maioria das aplicações comerciais (construção civil e pavimentação) (Figura 1.5).



Figura 1.4 - Cava da Pedreira Cavinatto. A presença dos caminhões e da escavadeira (setas) dão noção de escala e indica a posição da frente de lavra quando da coleta das amostras para este trabalho (Foto do autor)



Figura 1.5 - Processo para a obtenção do remineralizador. Na parte superior da foto está o moinho com as peneiras que processam e selecionam as rochas britadas e na parte inferior o remineralizador pronto (Foto do autor)

O sill em estudo faz parte Província Magmática do Paraná (PMP). Os eventos de extravasamento de lavas básicas que originaram a PMP ocorreram no período Cretáceo, e abrangem uma área de aproximadamente de $1,2 \times 10^6 \text{ km}^2$ nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, Santa Catarina e São Paulo, e áreas menores nos Estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e Mato Grosso. Além do Brasil, ainda cobre partes do Uruguai, Paraguai e Argentina (MACHADO; NARDY; OLIVEIRA, 2007).

As rochas vulcânicas da PMP são principalmente basaltos toleíticos e andesi-basaltos toleíticos ($< 60 \% \text{ SiO}_2$) e constituem aproximadamente 90 % do volume total de material extrusivo. Os basaltos toleíticos contém mais piroxênios, além de apresentarem teores de sílica maiores e, ainda, menores teores de Na_2O e K_2O , quando comparados aos basaltos alcalinos.

Riolitos e riolacitos ($\geq 64 \% \text{ SiO}_2$) também ocorrem em cerca de 2,5 % da área e estão concentrados na região centro-sul do Estado do Paraná, em Chapecó-SC e em Santa Maria-RS (NARDY; MARQUES; RAPOSO, 1986; PEATE; HAWKESWORTH; MANTOVANI, 1992; MACHADO; NARDY; OLIVEIRA, 2007). Na região de Limeira-SP, e no sill em questão, as rochas ácidas e intermediárias ocorrem em proporções menores que 5 % (FARIA, 2008; SEIXAS et al., 2015).

Os basaltos da PMP são separados em dois grandes grupos denominados de Alto Titânio (ATi: teor de $\text{TiO}_2 > 2 \%$), que se localizam ao Norte do arco de Ponta Grossa e Baixo Titânio (BTi: $\text{TiO}_2 < 2 \%$), ao sul. A região de Limeira situa-se ao norte do arco e portanto os basaltos são ATi. Também, em função da composição do magma, foram estabelecidos diferentes subgrupos propostos por Peate, Hawkesworth e Mantovani (1992) (Tabela 1.2). Machado, Nardy e Oliveira (2007), seguindo esta nomenclatura, classificaram os basaltos da região de Limeira como pertencendo ao subgrupo Pitanga.

Tabela 1.2 - Critérios para a classificação dos três subgrupos de basaltos ATi da Província Magmática do Paraná (PEATE; HAWKESWORTH; MANTOVANI, 1992)

Elementos	Subgrupos de basaltos		
	Urubici	Pitanga	Paranapanema
SiO ₂ %	> 49	> 47	48 a 53
TiO ₂ %	> 3,3	> 2,8	1,7 a 3,2
P ₂ O ₅ %	> 0,45	> 0,35	0,2 a 0,8
Fe ₂ O ₃ %	> 14,5	12,5 a 18	12,5 a 17
Sr ppm	> 550	> 350	200 a 450
Ba ppm	> 500	> 200	200 a 650
Zr ppm	> 250	> 200	120 a 250
Ti/Zr	> 57	> 60	> 65
Ti/Y	> 500	> 350	> 350
Zr/Y	> 6,5	> 5,5	4,0 a 7,0
Sr/Y	> 14	> 8	4,5 a 15
Ba/Y	> 14	> 9	5 - 19

Associado ao vulcanismo que originou os derrames basálticos, ocorreu expressivo magmatismo de natureza intrusiva, cujas características mineralógicas e geoquímicas das rochas são muito similares aos basaltos aos quais estão associados (MARQUES; ERNESTO, 2004). Estes corpos magmáticos têm ocorrência descontínua e a espessura comumente varia de 2 a 200 m (FARIA, 2008). O sill de Limeira possui profundidade média de 100 a 350 m e sua área de abrangência foi estimada em aproximadamente 5,3 km² (SEIXAS et al., 2015). Este sill aloja-se nas camadas sedimentares do Grupo Itararé, principalmente arenitos de granulação heterogênea, de muita fina a conglomerática. Também ocorrem diamictitos, siltitos e argilitos, ritmitos e folhelhos. A figura a seguir ilustra o posicionamento do sill de Limeira e as diferentes formações geológicas associadas (Figura 1.6).

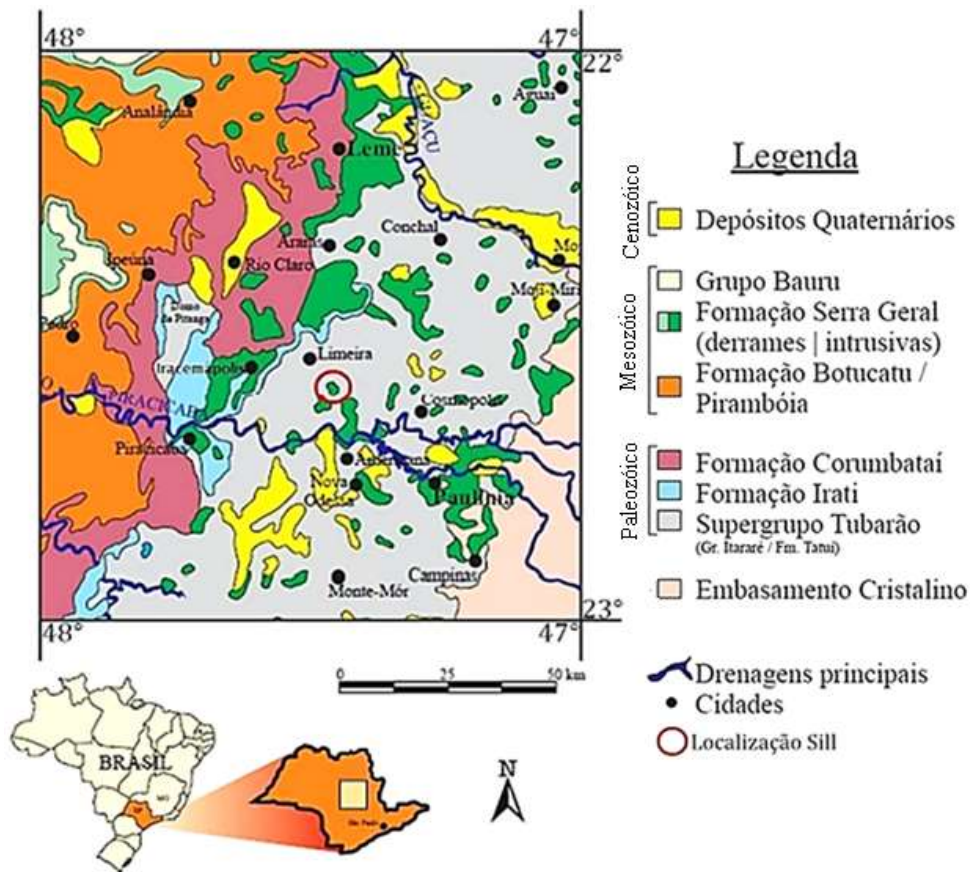


Figura 1.6 - Mapa Geológico da região de Limeira, SP, com principais unidades aflorantes e localização do sill de Limeira

Fonte: Seixas et al. (2015)

A caracterização petrológica detalhada do sill de Limeira foi realizada por Faria (2008), que encontrou grande variação textural e composicional. Em um corte vertical, logo abaixo do capeamento sedimentar, no contato superior do sill, existe uma camada de basalto com cerca de 1 m de espessura, correspondendo à margem de resfriamento do sill (Figura 1.7 e Figura 1.8). Um pouco abaixo deste contato, o basalto passa a apresentar amígdalas. Em seguida a granulação da rocha passa a ser típica de diabásio, ainda amigdaloidal, contendo ocelos em algumas porções e que se distinguem das amígdalas por sua composição quartzo-feldspática. A presença de amígdalas e ocelos no diabásio se dá até aproximadamente 5 m de profundidade, quando então passa a predominar o gabro em contato difuso com o diabásio e na porção mais profunda, com cerca de 15 m, encontra-se o monzodiorito de natureza mais ácida e textura mais grossa que as rochas supracitadas. Em níveis mais profundos, o monzodiorito passa a ter granulação cada vez mais grossa e mais pobre em minerais máficos, estendendo-se até aproximadamente 55 m de profundidade. A partir daí passa a haver o domínio do quartzo-monzodiorito, cuja granulação é ainda mais grossa e heterogênea, com bolsões de composição quartzo-feldspática em escalas variadas e cristais de piroxênio na

ordem de centímetros. Veios subverticais, pouco espessos (1-10 cm), constituídos de riolito fino ocorrem de modo esparsos, desde as porções mais profundas até níveis próximos ao topo do sill, mas principalmente na sua porção central, invadindo os gabros e quartzo monzodioritos. O esquema a apresentado na Figura 1.9 ilustra esta sequência.



Figura 1.7 - Vista do contato da intrusão do sill (topo) com o capeamento sedimentar da Formação Itararé, constituída de diferentes materiais com estratificação (Foto do autor)



Figura 1.8 - Detalhe do contato na borda superior do sill (basalto, coloração escura), com o arenito metamorfizado (rocha coloração clara) (Foto do autor)

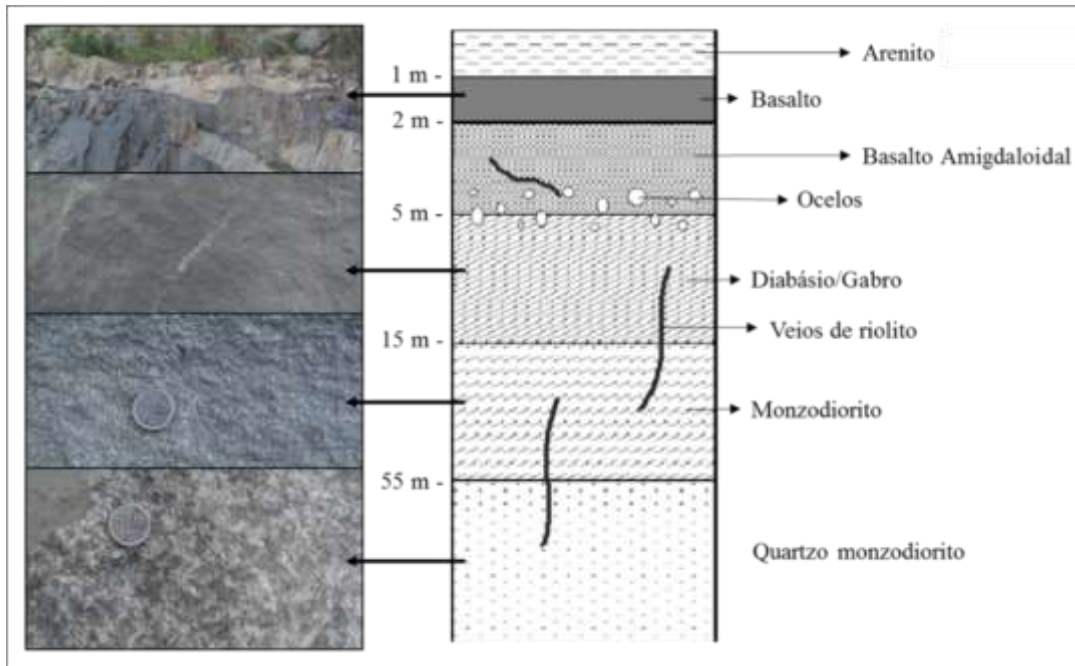


Figura 1.9 - Perfil esquemático da diferenciação magmática do sill de Limeira. Baseado em Faria (2008)

Ainda, com base nos resultados obtidos por Faria (2008), fez-se um resumo das principais características mineralógica do material rochoso, conforme descrito na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Composição mineralógica das rochas presentes no sill de Limeira. Adaptado de Faria (2008)

Rocha	Características
Basalto	Predomínio de plagioclásios, clinopiroxênio (augita) e minerais opacos (magnetita, ilmenita, pirita e esfalerita) que ocupam até 15 % das lâminas petrográficas examinadas. Apatita ocorre como mineral acessório. Os grãos dos minerais variam de 0,1 a 1,1 mm.
Diabásio	A composição é semelhante ao basalto, porém de textura mais grossa. Os minerais opacos representam até 15 % das lâminas (magnetita, ilmenita, pirita e esfalerita), dos quais cerca de 8 % podem ser substituídos por cristais de Ti-magnetita e ilmenita simplectítica que ocorre associada a um filossilicato de coloração amarela. Apatita ocorre em aproximadamente 1 % da rocha.
Monzodiorito	Rocha de granulação média a grossa, composto principalmente por plagioclásio, clinopiroxênios (augita e pigeonita), minerais opacos e intercrescimentos de quartzo, feldspato alcalino e minerais acessórios. Os minerais opacos mantêm a proporção de 15 %, dos quais cerca de 7 % são magnetita e ilmenita, podendo ocorrer pirita e arsenopirita. Granófiros ocorrem em até 15 %, sendo 5 % de quartzo e 10 % de feldspatos. Minerais acessórios (zircão e apatita) ocorrem em proporção menor que 1 %.
Quartzo Monzodiorito	Rocha de textura fanerítica mais grossa que o monzodiorito. Plagioclásios se apresentam de forma semelhante em ambas as rochas. O clinopiroxênio predominante é a augita, às vezes com núcleo de pigeonita. Minerais opacos representam cerca de 7 % (principalmente magnetita e ilmenita, além de pirita, esfalerita e arsenopirita). Os granófiros ocorrem em até 25 %, sendo 10 % quartzo e 15 % feldspatos. Minerais acessórios ocorrem em proporção menor que 1 %.

As características principais dos minerais mais abundantes nas rochas do sill de Limeira, ainda a partir dos relatos de Faria (2008), são apresentadas na Tabela 1.4. Ressalta-se aqui a importância da variação composicional do sill, de modo que o RM se constitui em uma mistura destes.

Tanto Faria (2008) quanto Machado, Nardy e Oliveira (2007) relatam, de forma geral, que a mineralogia de basaltos e diabásio desse sill é composta essencialmente por plagioclásio (25 % a 50 %), normalmente labradorita; piroxênios (20 % a 40 %), representados pela augita e pigeonita; e minerais opacos (de 4 % a 10 %) dos quais predominam magnetita e ilmenita. Olivinas, quando ocorrem (até 4 %), são comumente na forma de pseudomorfos. Apatita, quartzo, carbonatos e clorita têm ocorrência em quantidades subordinadas e localização nas amígdalas e/ou ocelos do sill.

Tabela 1.4 - Características mineralógicas dos minerais mais abundantes no sill de Limeira. Adaptado de Faria (2008)

Mi neral	Características
Feldspatos	Os basaltos e diabásio possuem composição entre o oligoclásio e a labradorita (An62-45), chegando a An29 no basalto e An59-28 nos diabásios, com maiores teores de Na nas bordas dos minerais. O monzodiorito possui variações, com núcleos de andesina a labradorita (An53-43), zona intermediária de oligoclásio-andesina (An45-28) e bordas compostas por oligoclásio ou albita. A composição dos feldspatos no quartzo monzodiorito é semelhante ao do monzodiorito, contendo andesinas mais sódicas (An45-38).
Piroxênios	Os piroxênios do basalto e do diabásio são semelhantes, classificados como augitas de composição En46-36 e se tornam levemente mais ricos em FeO e pobres em CaO no diabásio em comparação com o basalto. No monzodiorito ocorrem augita e pegeonita. No quartzo monzodiorito a pigeonita ocorre em menor quantidade e a augita apresenta ampla variação composicional no intervalo En35-11.
Anfibólios	A ferrohornblenda é o anfibólio presente, em pequena quantidade, em todas as rochas do sill. A ferro-edenita também ocorre nas rochas, porém em menor proporção.

1.3.2 O solo

Em todos os ensaios que utilizam material de solo neste trabalho, foi utilizado o solo descrito a seguir, coletado em Pirassununga-SP.

a) A região de Pirassununga

Pirassununga está localizada na porção Nordeste do Estado de São Paulo e pertence à bacia do Rio Mogi Guaçu, mais precisamente à porção do Médio Mogi (Figura 1.10). Neste trecho o rio apresenta uma sucessão de meandros e a vazão média é de cerca de $138 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (ZANCOPE, PEREZ FILHO e CARPI Jr., 2009).



Figura 1.10 - Subdivisões da Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu
Fonte: CBH Mogi (2013)

O clima da região é tropical sazonal, do tipo Cwa, com inverno seco e verão quente e chuvoso, e precipitação máxima maior ou igual a dez vezes a precipitação de mês mais seco (Koppen, 1948). A série temporal de 1.948 a 2.015 (estação meteorológica da USP, campus de Pirassununga), indica que a duração do período seco vai de junho a agosto e o período de chuvas de outubro a março, sendo o índice pluviométrico anual de 1.410 mm. O mês mais chuvoso é janeiro (média de 247,2 mm) e o menos chuvoso julho (média de 26,9 mm). No entanto vale ressaltar que no período de 2013/2014 em que foi realizado este experimento,

houve uma severa seca que atingiu toda a região, reduzindo o índice pluviométrico anual a 1.046 mm.

A temperatura anual média é de 22 °C, com média das máximas de 30,8 °C (fevereiro), e média das mínimas de 10,6 °C (julho), sem ocorrência de geadas. Esta classificação climática coincide com o domínio de cerrado, mas não há estreita relação entre as condições macroclimáticas da região e a ocorrência do cerrado, uma vez que na região podem se desenvolver tanto vegetação de mata como de cerrado (CAMARGO, 1963; REIS, 1971; COUTINHO, 1978; FINA; MONTEIRO, 2009).

Nesta região, cerca de 34 % da área era coberta por vegetação de cerrado nativo, além das áreas de matas mesófilas semidecíduas (cerca de 6 %) e matas ciliares. Até meados de 1950, houve forte alteração na vegetação devido ao avanço da agricultura e pecuária e pela construção da Ferrovia Paulista (Companhia Paulista de Vias Férreas e Fluviais) (FINA; MONTEIRO, 2009). Segundo Lossardo e Lorandi (2014), o município de Pirassununga apresenta ainda cerca de 6 % da sua área total com vegetação natural, nos quais ainda se destaca o cerrado.

O substrato rochoso da região é composto predominantemente por sedimentos cenozoicos da Formação Piraçununga, sobrepostos às rochas sedimentares da Formação Corumbataí e rochas do Supergrupo Tubarão (em pequena escala), que na região de Pirassununga contempla principalmente os Grupos Tatuí e Itararé.

Em cerca de 70 % da área ocorrem sedimentos cenozoicos, além de corpos intrusivos de diabásio (sills e diques) associados à Formação Serra Geral. Os sedimentos ocupam principalmente a margem esquerda do Rio Mogi Guaçu.

As rochas da Formação Corumbataí estão em sua maior parte recobertas pelos sedimentos da Formação Piraçununga, e somente afloram nos vales da porção mais ao norte da bacia (MASSOLI, 1983). A Formação Corumbataí é composta principalmente por argilitos, folhelhos e siltitos de coloração avermelhada, marrom e acinzentada, maciços ou com estratificação plano-paralelo, podendo haver intercalações de sedimentos finos e grossos. Enquanto a Formação Piraçununga é constituída por sedimentos inconsolidados de coloração acastanhada, textura areno-argilosos e granulação variando entre areia fina e silte pobremente selecionados (MASSOLI, 1983).

Pirassununga está inserida na Depressão de Mogi Guaçu, uma subunidade morfoescultural dentro da Depressão Periférica Paulista, situada entre as Cuestas Basálticas e as elevações cristalinas do Planalto Atlântico. A Depressão de Mogi Guaçu se caracteriza pelo predomínio de formas de relevo denudacionais com a presença de modelados de colinas

amplas e baixas e médias de topos aplanados, comumente levemente onduladas e com amplitudes geralmente inferiores a 100 m e altitudes de até 650 m. Os vales são entalhados até 20m e a dimensão dos interflúvios varia a entre 1.750 e 3.750 m. As variações de declividade variam entre 5 e 10 % (ROSS; MOROZ, 1997), caracterizando um relevo suave ondulado.

Pelas características geológicas, são comuns solos altamente intemperizados e de baixa fertilidade, com predomínio de Latossolos Vermelho e Vermelho-Amarelo distróficos de textura média a argilosa formados dos sedimentos da Formação Piraçununga e que ocorrem também nas regiões de topos aplanados do médio curso do Rio Mogi Guaçu (ZANCOPE, PEREZ FILHO e CARPI Jr., 2009). Na fração areia é comum a presença de grãos de quartzo e de magnetitas (MASSOLI, 1983; LOSSARDO; LORANDI, 2014). Também são comuns solos formados do intemperismo de diabásio que dá origem a Latossolos e Nitossolos vermelhos. Argissolos Vermelho-Amarelo também ocorrem, associados aos Latossolos.

A área de estudo está sobre um Latossolo Vermelho ácrico típico de textura franco argilo arenosa, classificado de acordo com dados obtidos de um perfil descrito no local.

b) Histórico da área experimental

Em 2012 os proprietários da fazenda Figueira Branca (21° 58' 52,3" S; 47° 22' 44 ,3" W) propuseram destinar uma área de produção para a instalação e desenvolvimento dos experimentos (Figura 1.11). A área era destinada ao cultivo de maracujá (*Passiflora edulis* S) mas a partir de 2009 passou a ser cultivada com milho (*Zea mays* L) em sistema de plantio direto.



Figura 1.11 - Localização do experimento com cultivo de milho na propriedade em Pirassununga, SP
Fonte: Google Earth (2016)

A implantação do experimento de campo, analisado no capítulo 5 desta tese, ocorreu em 06 de outubro de 2012, correspondente ao terceiro ano de cultivo de milho na área. Foi executado o estaqueamento das parcelas, a coleta de amostras de solo e distribuição dos tratamentos realizada de forma a facilitar as práticas de manejo (plantio e colheita) adotadas pelos proprietários. Cada parcela foi estabelecida com aproximadamente 12 m de largura x 20 m comprimento (240 m^2), com distribuição em quatro faixas de 6 parcelas.

Os tratamentos estabelecidos foram: Inoculante (I), Inoculante + RM em superfície na dose de 4 Mg ha^{-1} (IG), RM em superfície na dose de 4 Mg ha^{-1} (G) e Controle (S); com seis repetições, totalizando 24 parcelas (Figura 1.12).

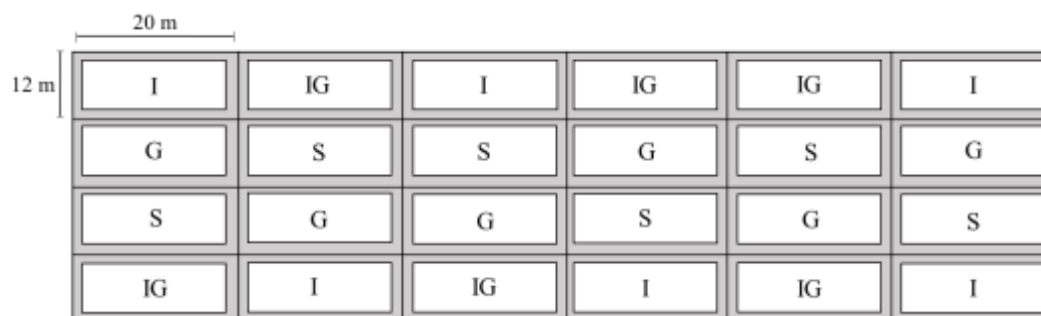


Figura 1.12 - Distribuição das parcelas experimentais em Pirassununga, SP. Retângulos menores (internos) representam a área útil de colheita, as margens cinzas representam a bordadura

A aplicação do RM foi realizada manualmente a lanço, na dose equivalente a 4 Mg ha^{-1} (96 kg/parcela). O propósito da aplicação em superfície foi de reduzir o efeito da diluição no solo e para facilitar a tentativa de identificação das alterações mineralógicas. Além disto, o sistema de plantio direto não preconiza o revolvimento do solo por aração, gradagem ou escarificação.

O primeiro plantio de milho (hibrido AG7098 PRÓ 2) após a instalação ocorreu em 27 de novembro de 2012. Nas parcelas com o tratamento I e IG, as sementes foram tratadas com o inoculante Masterfix Gramíneas. A colheita foi realizada em maio de 2013 e após isto a área permaneceu em pousio até novembro de 2013, mantendo apenas o controle de invasoras com a aplicação de herbicidas. Em 14 de dezembro de 2013 foram reiniciadas as atividades. Os resultados desta tese se referem desta data em diante.

As parcelas com os tratamentos G e S, estabelecidas desde 2012, foram mantidas sem alteração, pois em G o objetivo foi verificar o efeito residual do RM e S se manteve como controle. As parcelas I e IG foram alteradas com a substituição por dois novos tratamentos. No lugar das parcelas com o inoculante (I) foi determinado um tratamento com aplicação de KCl em cobertura (tratamento K), e nas parcelas com inoculante + RM (IG) foi aplicado uma nova dose extra de RM, equivalente a 15 Mg ha^{-1} (tratamento GEX). A adoção desta dose foi em virtude da dificuldade de identificar as fases mineralógicas em análise de DRX nas amostras da primeira fase, visto que a proporção de RM na amostra de solo foi pequena e não apresentou sinal nos difratogramas de Raios X.

A aplicação do RM nas parcelas GEX foi em 19 de dezembro de 2013, manualmente a lanço, na dose calculada de 360 kg/parcela. Para distribuição homogênea do RM em toda a área, cada parcela foi dividida em 20 faixas de 1 x 12 metros e aplicado em cada faixa 3 baldes com 6 kg do RM cada (Figura 1.13).



Figura 1.13 - Aplicação do RM na dose equivalente a 15 Mg ha^{-1} nas parcelas com o tratamento (Foto do autor)

A semeadura ocorreu em 20 de dezembro de 2013 com o plantio de 60 linhas de milho variedade DKB 310 VTPro2 (Dekalb) em todo o experimento (15 linhas por parcela) no espaçamento de 0,7 m entre linhas. Devido a problemas operacionais do implemento agrícola usado na propriedade, a adubação não procedeu conjuntamente com a semeadura.

A aplicação do fertilizante NPK (20-05-19) em toda área experimental ocorreu em 27 de dezembro, após a emergência das plântulas, e efetuado nas linhas e com uso de uma adubadeira, na dose equivalente a 380 kg ha^{-1} . No dia 18 de fevereiro foram aplicados 3,5 kg de KCl/parcela, em superfície e a lanço nas linhas de plantio, somente nas parcelas do tratamento K.

A colheita ocorreu em 09 de maio de 2014, primeiro com a retirada das linhas de bordadura e depois cada parcela foi colhida e pesada individualmente. Os grãos colhidos de cada parcela foram despejados em um caminhão posicionado sobre uma balança para a obtenção do peso dos grãos (Figura 1.14). Também foi medida a umidade dos grãos para correção do cálculo da produtividade em cada parcela, com base na área útil de cada parcela.



Figura 1.14 - Colheita do milho nas parcelas experimentais. Linhas tracejadas representam as parcelas experimentais (Foto do autor)

Após a colheita do milho foi realizado o plantio da aveia preta (*Avena strigosa* S.) para a cobertura verde (29 de maio de 2014), sem a aplicação de insumos e as sementes usadas foram obtidas da safra anterior (sementes “salvas”). Não houve a colheita da aveia na área experimental.

Após este cultivo a área permaneceu em pousio até 06 de dezembro quando se deu início a um novo cultivo do milho (hibrido DKB 310 VTPro2), desta vez com a aplicação de adubo formulado no plantio (08-24-12, 350 kg ha⁻¹). Novamente foram plantadas ao total 60 linhas de milho (15 linhas por parcela) com o espaçamento de 0,7 m entre linhas. As plantas foram colhidas das parcelas em 20 de maio de 2015, seguindo os mesmos procedimentos adotados na colheita anterior.

Referências

- ACEMAN, S. Simulated organic acid weathering of granodiorite and basalt. 1989. 233p. Ph.D Thesis. (Master of Soil Science) - The University of British Columbia, Department of Soil Science, Vancouver, 1989.
- AKTER, M.; AKAGI, T. Dependence of plant-induced weathering of basalt and andesite on nutrient conditions. **Geochemical Journal**, Nagoya, v. 44, n.1, p. 137-150, aug. 2010.
- ALI, T.; BYLUND, D.; ESSÉN, S.A.; LUNDSTRÖM, U.S. Liquid extraction of low molecular mass organic acids and hydroxamate siderophores from boreal forest soil. **Soil Biology & Biochemistry**, London, v.43, n. 13, p.2417-2422, dec. 2011.
- AMBIKADEVI, V. R.; LALITHAMBIKA, M. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. **Applied Clay Science**, Oxford, v. 16, n. 3/4, p. 133–145, mar. 2000.
- ANDA, M.; CHITTLEBOROUGH, D.J.; FITZPATRICK, R.W. Assessing parent material uniformity of a red and black soil complex in the landscapes. **Catena**, Amsterdam, v. 78, n. 2, p. 142-153, aug. 2009.
- ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH C.I. Increasing negative charge and nutrient contents of a highly weathered soil using basalt and rice husk to promote cocoa growth under field conditions. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam v.132, p. 1-11, aug. 2013.
- BLAKE, R.E.; WALTER, L.M. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70–80°C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 63, p. 2043–2059, jul. 1999.
- BLUM, A.E.; STILLINGS, L.L. Feldspar dissolution kinetics, Chemical weathering rates of silicate minerals. In: WHITE A.F.; BRANTLEY S.L. (Eds.) **Chemical Weathering of Silicate Minerals**, Washington: Mineralogical society of America, Washington, 1995. 583 p.
- BOLLAND, M.D.A.; BAKER, M.J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 56, n.1, p. 59–68, 2000.
- BRANDÃO, J.A.V; LOPES-ASSAD, M.L.R.C.; CECCATO-ANTONINI, S.R. Solubilization of diabase and phonolite dust by filamentous fungus. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, n.5, p. 740-745, set/out, 2014.
- CAMARGO, A.P. Clima do cerrado. In: FERRI, M.G. (coord.). **SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO**, 1., 1963, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: USP, Edusp, p. 95-113.
- CBH-MOGI. **Comitê da bacia hidrográfica do Rio Mogi Guaçu** (ano base 2012). Mogi Guaçu: CBH-MOGI, 2013. 14 p. Relatório de situação dos recursos hídricos.
- CHEN, J; BLUME, H.P., BEYER, L. Weathering of rocks induced by lichen colonization - a review. **Catena**, Amsterdam, v.39, n.2, p.121–146, mar, 2000.

CHOROVER, J.; AMISTADI, M. K.; CHADWICK, O.A. Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 68, n. 23, p. 4859–4876, dec. 2004.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, Guildford, v.19, n. 2, p. 292–305, may, 2009.

COUTINHO, L.M. O Conceito de cerrado. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 1, p.17-23, 1978.

DAKORA F.D; PHILLIPS, A.D. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. **Plant and Soil**, Holanda, v. 245, p.35–47, 2002.

DREVER, J.I. Surface and ground water, weathering, and soils. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds). **Treatise on Geochemistry**, Oxford: Elsevier Science, 2003. p. 1-144.

DREVER, J.I.; STILLINGS, L.L. The role of organic acids in mineral weathering. **Colloids Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 120, n. 1, p. 167-181, may, 1997.

DUDAL, Y.; GÉRARD, F. Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 66, n. 3-4, p.199–216, aug. 2004,

ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLAMT, E. Basalto moído como fonte de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 11-20, 1998.

FARIA, C.A. Evolução Magmática do Sill de Limeira: Petrologia e Geoquímica. 2008. 106p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2008.

FINA, B. G.; MONTEIRO, R. Estudo da estrutura da comunidade arbustivo-arbórea de uma área de cerrado, município de Pirassununga (SP). **Neotropical Biology and Conservation**, São Leopoldo, v. 4, n. 1, p. 40-48, 2009.

FURRER, G.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 50, p. 1847-1860, 1986.

FYFE, W.S., KRONBERG, B.I., LEONARDOS, O.H., OLORUNFEMI, N. Global tectonics agriculture: a geochemical perspective. **Agriculture Ecosystem and Environment**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 383–399, jul. 1983.

GADD, G.M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. **Mycological research**, Cambridge, v. 111, n. 1, p. 3-49, jan. 2007.

GANOR, J.; LU, P.; ZHENG Z.; ZHU C. Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations. **Environment Geology**, Freiberg, v. 53, n.3, p. 599–610, feb. 2007.

GAUTIER J.M.; OELKERS E.H.; SCHOTT, J. Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 65, p. 1059 – 1070, apr. 2001.

GILLMAN, C.P. The effect of crushed basalt scoria on the cation exchange properties of a highly weathered soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 465-468, 1980.

GILLMAN, G.P.; BURKETT, D.C.; COVENTRY, R.J. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 4, n. 39, p. 799–811, 2001.

GILLMAN, G.P.; BURKETT, D.C.; COVENTRY, R.J. Amending highly weathered soils with finely ground basalt rock. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 8, p. 987–1001, aug. 2002.

GRUBER, C.; ZHU, C.; GEORG, R.B.; ZAKON, Y; GANOR, J. Resolving the gap between laboratory and field rates of feldspar weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 147, p. 90–106, dec. 2014.

GUDBRANDSSON, S.; WOLFF-BOENISCH, D.; GISLASON, S.R. OELKERS, E.H. An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 \leq \text{pH} \leq 11$ and temperatures from 5 to 75 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 75, p. 5496–5509, oct. 2011.

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

HAUSRATH, E.M.; NEAMAN, A.; BRANTLEY, S.L. Elemental release rates from dissolving basalt and granite with and without organic ligands. **American Journal of Science**, New Haven, v. 309, n.1, p.633–660, oct. 2009.

HELLMANN, R.; TISSERAND, D. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 70, p.364–383, jan. 2006.

HENSEL, J. **Bread from stones**. A New and rational system of land fertilization and physical regeneration. 1 ed. Philadelphia: PA. A. J. Tafel, 1894. 140p.

HINSINGER, P. BARROS, O.N.F.; BENEDETTE, M.F.; NOACK, Y.; CALLOT, G. Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 65, n. 1, p. 137-152, 2001.

INDA Jr., A.V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 851-866, 2005.

JACKSON, T.A. Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment. **Geoderma**, Amsterdam, v.251–252, p.78–91, August 2015.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. **Plant and Soil**, Holanda, v. 205, n. 1, p. 25–44, aug. 1998.

KELLER, W.D. The origin of high-alumina clay minerals. A review. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 12, n.1, p. 129-151, 1961.

KIEHL, E.J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**, Piracicaba: 2002, 171 p.

LEONARDOS, O.H.; FYFE, W.S.; KRONBERG, B.I. The use of ground rocks in laterite systems: an improvement to the use of conventional soluble fertilizers. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 60, p.361–370, jul. 1987.

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

LIFSHITE-ROFFMAN, H. **Natural and Experimental Weathering of Basalts**, New Mexico Institute of Mining and Technology: 1971, 248p.

LOSSARDO, L. F.; LORANDI, R. Caracterização do meio físico da Bacia Hidrográfica do Ribeirão do Ouro no município de Pirassununga (SP), como subsídio ao zoneamento geoambiental. **Revista Brasileira de Cartografia**, Rio de Janeiro, v.66, n.3, p. 519-535, may/jun, 2014.

MACHADO, F.B.; NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozoicas de parte da borda leste da bacia do Paraná no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.37, n.1, p. 64-80, março de 2007.

MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v.30, n. 2, p. 281–294, apr. 2010.

MANNING, D.A.C. How will minerals feed the world in 2050? **Proceedings of the Geologists' Association**, London, v. 126, n. 1, p. 14–17, feb. 2015.

MARQUES, L.S.; ERNESTO, M. O Magmatismo Toleítico da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.R.; BRITO NEVES, B.B.(Org.). **Geologia do continente Sul-Americano**: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais, 2004. p. 1-263.

MASSOLI, M. Geologia da folha de Piraçununga, SP. **Revista do Instituto de Geologia**, São Paulo, v.4, n.112, p. 25-51, jan./dez. 1983.

MELO, V.F.; UCHÔA, S.C.P.; OLIVEIRA DIAS, F.; BARBOSA G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 42, n.4, p. 471-476, 2012.

MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; RIBEIRO, A.N.; MASCHIO, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 533-545, 2005.

MENOSSO, O.G., COSTA, J.A., ANGHINONI, I.; BOHNEN, H. Crescimento radicular e produção de ácidos orgânicos em cultivares de soja com diferentes tolerâncias ao alumínio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 1339-1345, 2001.

MOORE, J.; LICHTNER, P.C.; WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 93, p. 235–261, sep. 2012.

MOTTA, A.C.V.; FEIDEN, A. Avaliação do P em LE submetido a diferentes doses de basalto. **Agrárias**, Curitiba, v.12, n. 1, p. 47–54, 1992.

NARDY, A.J. R.; MARQUES, L.S.; RAPOSO, M.I.B. Aspectos petrológicos das rochas efusivas ácidas da Região Centro Sul do Estado do Paraná. **Revista Geociências**, São Paulo, v.516, p.43-57, 1986

OELKERS, E.H.; SCHOTT, J. Does organic acid adsorption affect alkali-feldspar dissolution rates? **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 151, p. 235–245, 1998.

OELKERS, E.H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 65, p.3703–3719, 2001.

PEATE, D.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.M. Chemical Stratigraphy of the Paraná Lavas (South America): Classification of Magma Types and their Spatial Distribution. **Bulletin of Volcanology**, Verlag, v. 55, p. 119-139, dec. 1992.

RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of acid volcanic rocks for stone meal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management**, Miami, v.1-2, p. 30–35, jan. 2014.

RAMOS, C.G.; QUEROL, X.; OLIVEIRA, M.L.S; PIRES, K; KAUTZMANN; R.M. e OLIVEIRA, L.F.S. A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.512/513, p. 371–380, Apr. 2015.

REIS, A.C.S. Climatologia dos cerrados. In: FERRI, M.G. (coord). SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO, 3., 1971, São Paulo. **Resumos...** São Paulo:USP, Edusp, Ed. Edgard Blücher, p. 15-26.

ROBARGE, W.P. Minerals: solubility. In: LAL, R (Ed). *Encyclopedia of Soil Science*. New York: Taylor e Francis Group, 2006. p. 1-1095.

ROSA-MAGRI, M.M.; AVANSINI, S.H.; LOPES-ASSAD, M.L.; TAUK-TORNISIELO, S.M.; CECCATO-ANTONINI, S.R. Release of Potassium from Rock Powder by the Yeast *Torulaspota globosa*. **Brazilian archives of biology and technology**, Curitiba, v.55, n. 4, p.577-582, jul-aug. 2012.

ROSS, J.L.S.; MOROZ, I.C. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: Laboratório de Geomorfologia Depto de Geografia FFLCH-USP/Laboratório de Cartografia Geotécnica - Geologia Aplicada - IPT/FAPESP, 1997. 63p.

RYAN, P.R.; DELHAIZE; E.; JONES, D.L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 52, p. 527–60, 2001.

SAK, P.B.; FISHER, D.M.; GARDNER, T.W.; MURPHY, K.; BRANTLEY, S.L. Rates of weathering rind formation on Costa Rican basalt. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 68, n. 7, p. 1453–1472, apr. 2004.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. **Nature**, London, v. 212, p. 645-646, nov. 1966.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of soil science**, Ottawa, v. 53, n.2, p. 244-246, may.1973.

SEIXAS, A.R.; NARDY, A.J.R.; MOREIRA, C.A.; PEREIRA, A.M. Caracterização magnetométrica do Sill de Limeira – SP. **Revista Geociências**, São Paulo, v. 34, n. 2, p.169-184, 2015.

SHEN, Y.; STRÖM, L.; JÖNSSON, J. A. TYLER, G. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica L.*) Cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 28, n. 9, p. 1163-1169, 1996.

SIGG, L.; STUMM, W. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 2, n. 2, p. 101-107, feb. 1981.

SIMARD, R.R.; KIMPE, C.R.; ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p., 1421-1428, 1992.

STEVENSON, F.J. Organic matter: micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Eds.) **Micronutrients in Agriculture**, Soil Science Society of America, Madison: 1991, p. 145–186.

STILLINGS, L.L.; DREVER, J.I.; BRANTLEY, S.L.; SUN, Y.; OXBURGH, R. Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 mM oxalic acid. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 132, n.1, p. 79-89, 1996.

STRAATEN, P. van. Farming with Rocks and Minerals: Challenges and Opportunities. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 732-747, 2006.

STROBEL, B. W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 169–198, 2001.

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H. The use of rocks to improve family agriculture in Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 721-730, dec. 2006.

THEODORO, S.H.; LEONARDOS, O.; ROCHA, E.L.; REGO, K.G. Experiências de uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. **Espaço & Geografia**, Brasília v.9, n. 2, p. 263-292, 2006.

WELCH, S.A; ULLMAN, W.J. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 60, n. 16, p. 2939-2948, 1996.

WHITE, A.F.; SCHULZ, M.S.; VIVIT, D.V.; BLUM, A.E.; STONESTROM, D.A.; HARDEN, J.W. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: III. Hydrochemical evolution and contemporary solute fluxes and rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 69, n. 8, p. 1975–1996, apr. 2005.

WHITE, A. F.; SCHULZ, M. S.; VIVIT, D. V.; BLUM, A. E.; STONESTROM, D. A.; ANDERSON, S. P. Chemical weathering of a marine terrace chronosequence, Santa Cruz, California I: interpreting rates and controls based on soil concentration–depth profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 36–68, jan. 2008.

ZANCOPE, M.H. C.; PEREZ FILHO, A.; CARPI Jr, S. Anomalias no perfil longitudinal e migração dos meandros do Rio Mogi Guaçu. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, Campinas, v. 10, n. 1, p. 31-42, 2009.

2 DISSOLUÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA ALTERAÇÃO DE UM REMINERALIZADOR EM ENSAIO *IN VITRO*

Resumo

O objetivo deste capítulo foi quantificar a solubilização, inferir a sequência de dissolução dos minerais e verificar suas alterações mineralógicas em três frações de tamanho do remineralizador agitadas *in vitro* em três solventes: ácido cítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), ácido oxálico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e água. Cerca de 87 % da massa do remineralizador se constitui em frações mais grossas que 0,250 mm. Os sobrenadantes de cada etapa tiveram as concentrações dos elementos determinadas em cada uma das cinco etapas de dissolução e a estimativa da atividade iônica foi utilizada para elaboração dos diagramas de estabilidade termodinâmica. Nos resíduos sólidos finais foram realizadas análises de difração de raios-X e química total. O teor de SiO_2 foi na ordem de 50,0 %; 7,0 % de CaO ; 3,0 % de MgO ; 1,6 % de K_2O ; 0,8 % de P_2O_5 ; 14,0 % de Fe_2O_3 e 0,2 % de MnO , distribuídos em feldspatos cálcio-sódicos e potássicos, augita, apatita, magnetita e ilmenita. O ferro foi o elemento solubilizado em maior quantidade, devido à dissolução principalmente dos óxidos metálicos e da grande afinidade por complexantes orgânicos. A sequência geral de eficiência em solubilização foi: Filler_ácido cítrico > Areia fina_ ácido cítrico > areia grossa_ ácido cítrico > areia grossa_ ácido oxálico > areia fina_ ácido oxálico = filler_ ácido oxálico > areia grossa_ água = areia fina_ água = filler_ água. A estimativa da taxa de dissolução do remineralizador nos diferentes solventes foi em torno de dez vezes maior nos ácidos ($1,9 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para ácido cítrico e $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para ácido oxálico) em comparação com a água ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Palavras chave: Remineralização; Ácidos orgânicos; Dissolução; Alterações mineralógicas

Abstract

The aim of this chapter was to quantify the chemical element release and infer the sequence of minerals dissolution and respective mineral alteration in three fractions of the remineralizer (coarse and fine sand and filler), agitated *in vitro* in three solvents: Citric acid, oxalic acid (both $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) and water. The remineralizer had 87 % grain mass coarser than 0,250 mm. Supernatants from each step were the concentrations of certain elements in each of the five stages of dissolution and the estimated ionic activity was used for the preparation of thermodynamic stability diagrams. The final solid residue was analyzed by X ray diffraction and total chemical composition. The SiO_2 content was around 50,0 %; 7,0 % CaO ; 3,0 % MgO ; 1,6 % K_2O ; 0,8 % P_2O_5 ; 14,0 % Fe_2O_3 and 0,2 % MnO , mainly in the crystalline structure of plagioclases, potassic feldspar, augite, apatite, magnetite and ilmenite. The Fe was solubilized in largest quantity, mainly due to the dissolution of metal oxides and high affinity for organic complexing. The overall sequence of dissolution was: Filler_acid citric > fine sand_acid citric > coarse sand_acid citric > coarse sand_acid oxalic > fine sand_acid oxalic = filler_acid oxalic > coarse sand_water = fine sand_water = filler_water. The estimated RM dissolution rate in different solvents was about ten times higher in acid compared with water ($1,9 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for citric acid $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for oxalic acid and $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in water).

Keywords: Remineralization; Organic acids; Dissolution; Mineralogical alteration

2.1 Introdução

Previsões de esgotamento das fontes de matérias primas para fabricação de fertilizantes sintéticos, embora controversas, provocaram o aumento no seu preço no mercado internacional (CORDELL; DRANGERTA; WHITE, 2009; DAWSON; HILTON, 2011; MANNING, 2015). Este cenário contribuiu para a busca de fontes alternativas de insumos para manutenção e melhoria dos índices de fertilidade do solo.

Uma destas iniciativas foi a inclusão de pós de rocha, os chamados remineralizadores (RMs), na lei 12.890 que define os insumos agrícolas. De acordo com esta lei “(...) remineralizadores consistem de materiais de origem mineral, que sofreram apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos, possibilitando a alteração dos índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promover melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo” (BRASIL. Lei 12.890 de Dezembro de 2013). Embora estes materiais não sejam substitutos dos fertilizantes sintéticos, acredita-se que possam aliviar a necessidade deles através da melhoria das condições edáficas do solo para a produção de biomassa.

No entanto, a dissolução de minerais é um dos processos mais complexos na natureza (BROWN Jr., 2001) e ainda não há um consenso sobre os mecanismos, equações ou modelos capazes de descrevê-la (BRANTLEY; STILLING, 1996; DREVER; STILLINGS, 1997; OELKERS; SCHOTT, 1998; HELLMANN; TISSERAND, 2006). Considerando as rochas como aglomerados coesos de minerais, os mecanismos de dissolução tornam-se ainda mais complexos. Além disto, a melhoria nas propriedades do solo pela aplicação de RMs depende das características do solo em que é aplicado (ROBARGE, 2006; BLAKE; WALTER, 1999).

Nesse contexto, o entendimento dos fatores intrínsecos, isto é, aqueles relativos à natureza da rocha, como textura, estrutura e composição mineralógica, é essencial como condição inicial para o entendimento e aplicação tecnológica da remineralização. Além disto, a ação biológica (fator extrínseco) é de grande importância no processo de dissolução, e também responsável pela grande variabilidade espacial na distribuição dos produtos do intemperismo. Os ácidos orgânicos de pequeno peso molecular, como os ácidos cítrico, oxálico, acético e málico, desempenham papel central no intemperismo. Várias plantas regulam a produção e emissão destes ácidos na rizosfera como estratégia para enfrentar condições de estresse nutricional, visando acelerar a dissolução de minerais no solo.

Os ácidos cítrico e oxálico são de ocorrência natural nas camadas superficiais do solo, sendo mais concentrados na rizosfera (STEVENSON, 1991; JONES, 1998; STROBEL, 2001; AKTER; AKAGI, 2010; ALI et al., 2011) e por isto, bastante usados em experimentos de

dissolução mineral e de cinética de liberação de elementos (STILLINGS, et al., 1996; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1989; 1992; BLAKE; WALTER, 1999; MELO et al., 2005).

Com a hipótese de que a ação de diferentes ácidos orgânicos em três frações de um RM pode influenciar na dissolução e alteração dos minerais, o objetivo principal deste capítulo é quantificar a solubilização de elementos em soluções de ácido cítrico, ácido oxálico e em água, em três frações granulométricas de um RM. Com base nestes resultados, os objetivos secundários são:

- a) inferir a sequência de dissolução dos minerais constituintes do RM, quando possível;
- b) realizar o balanço de massa e estimar a quantidade de RM solubilizada nas condições do ensaio;
- c) verificar a possibilidade de precipitação de fases cristalinas com base na interpretação de diagramas termodinâmicos de estabilidade de minerais; e
- d) observar as mudanças nos minerais cristalinos do RM por meio de difração de raios X.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Análises dos materiais

a) Origem do remineralizador

As amostras de RM foram recolhidas após processamento de rotina (moagem e peneiramento), no sill de Limeira, na frente de lavra explorada pela Pedreira Cavinatto Ltda no Município de Limeira, Rodovia Anhanguera, no km 140 (22° 36' 32,5" S; 47° 21' 39,4" W).

b) Fracionamento granulométrico

As frações granulométricas do RM foram obtidas por via seca e por via úmida. Na via seca, 100 g do RM foram peneiradas em um vibrador mecânico a 3.600 Hz por 3 minutos com um conjunto de peneiras com as seguintes classes: cascalho (CASC: > 2,00 mm), areia muito grossa (AMG: 2,00 a 1,00 mm), areia grossa (AG: 1,00 a 0,50 mm), areia média (AM: 0,50 a 0,25 mm), areia fina (AF: 0,25 a 0,125 mm), areia muito fina (AMF: 0,125 a 0,053 mm). Três repetições deste procedimento foram realizadas.

Neste fracionamento, todas as partículas menores que 0,053 mm foram consideradas como filler (FL: silte + argila) e coletadas no fundo sob o conjunto de peneiras.

Na determinação por via úmida (EMBRAPA, 1997), as amostras foram dispersas com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitadas horizontalmente por 16 horas (120 oscilações/minuto). A fração

areia total foi obtida por peneiramento úmido em malha de 0,053 mm. As subfrações da areia foram obtidas por peneiramento a seco. A suspensão passante foi coletada em proveta e o silte separado da argila por decantação, de acordo com a equação de Stokes. Após o tempo necessário para decantação do silte do volume superficial da proveta, uma alíquota de 50 mL foi coletada com pipeta volumétrica para estimativa da concentração de argila. Para esta análise também foram realizadas três repetições.

A diferença relativa entre os valores determinados por via seca e úmida é dada pela Equação (1):

$$\Delta F = [1 - (F_{vs} / F_{vu})] * 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde ΔF é a diferença relativa entre a massa da fração, determinada por via seca e por via úmida; F_{vs} é o valor da fração determinado por via seca e F_{vu} , por via úmida.

2.2.2 Ensaio *in vitro* de solubilidade do remineralizador

O ensaio de solubilidade foi realizado nas frações areia grossa (AG), areia fina (AF), e filler (FL), obtidas por peneiramento (via seca) do RM. Estas frações obtidas por via seca se aproximam daquelas que seriam usadas em situações de campo. Além disto, este procedimento evita alguma possível alteração nas frações do RM pela ação do dispersante.

Os três solventes utilizados para dissolução foram ácido cítrico 0,01 mol L⁻¹; ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹ e água deionizada. Esta concentração é de 10² a 10⁴ vezes maior que a observada na rizosfera (JONES, 1998; STROBEL, 2001).

O experimento se constituiu de três solventes, três frações, cinco etapas de troca de solvente e três repetições. As 27 unidades experimentais estão esquematizadas na Figura 2.1.

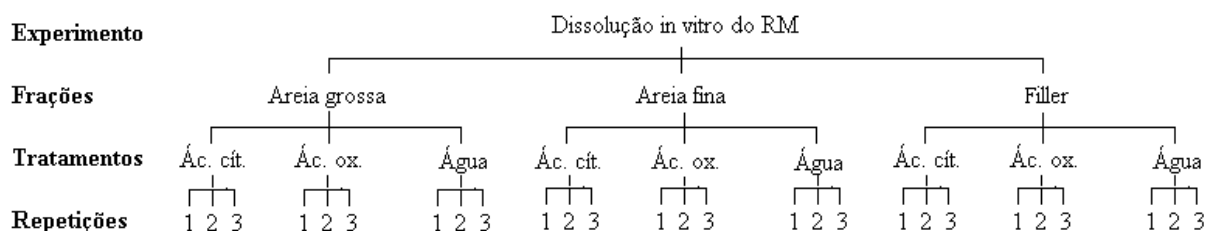


Figura 2.1 - Esquema ilustrando a estrutura do experimento *in vitro*

Tubos tipo Falcon de 50 mL foram preenchidos com 5,00 g de cada fração do RM e 20 mL de solvente (Proporção 1:4, m/v), colocados em agitação horizontal (120 oscilações/minuto) por 14 horas. Após esta etapa, os tubos foram centrifugados a 7000 rpm

por 15 minutos (5.204 x g) e a solução sobrenadante (extrato) transferida para frascos plásticos. O uso de agitação visa aumentar a taxa de dissolução (AMRHEIR; SUARES, 1992).

Imediatamente após a obtenção do extrato foram realizadas as medidas de pH, da condutividade elétrica (CE) e temperatura. Este procedimento foi denominado de extração. Após a primeira extração, as operações seguintes foram realizadas com o resíduo sólido da extração anterior e uma nova alíquota de solvente, até totalizar cinco extrações.

A partir da média das determinações dos elementos nos extratos de cada tratamento foi estimada a atividade iônica de cada espécie química dos elementos em solução utilizando o software Visual Minteq (GUSTAFSSON, 2014). O Diagrama de Estabilidade Termodinâmica de Minerais (DETM) para os principais aluminossilicatos foi construído utilizando-se os valores de energia livre de reação (ΔG_r^0) fornecidos por Lindsay (1979). A atividade foi calculada com base na equação de Davies (Equação 2):

$$-\log \gamma_i = A * z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - B * \mu \right) \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde γ_i : coeficiente da atividade da espécie i ; μ : força iônica; z : carga das espécies; A : é o coeficiente de Debye-Hückel, adotado como 0,51 (25 °C); B : parâmetro de Davies, fixado em 0,3. A força iônica nos extratos foi estimada empiricamente com base na Equação (3) proposta por Ponnampertuma et al. (1966):

$$\mu = 0,016 * CE \quad \text{Eq. (3)}$$

A concentração de Ca, Mg, Na, K, Al, P, Si, S, Cu, Fe e Mn nos extratos foi medida por ICP-OES. Os resultados foram expressos em massa de elemento dissolvido pela massa da fração do RM de acordo com a Equação (4):

$$M_e = C_e * f \quad \text{Eq. (4)}$$

Na qual M_e : massa do elemento “e” na massa da fração (mg kg^{-1}); C_e : concentração do elemento “e” (mg L^{-1}) no extrato, e f : fator correspondente à proporção 1:4 (m/v).

Para alguns elementos de interesse, a massa dissolvida em toda a fração areia do RM foi estimada com base nos teores de elementos extraídos, ponderados pela massa nas frações AG e AF, de acordo com a Equação (5):

$$\bar{X}_{AREIA} = (\Sigma A_{AG} * Me) + (\Sigma A_{AF} * Me) \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde \bar{X}_{AREIA} é a estimativa da massa de elemento dissolvido na fração areia do RM (mg kg^{-1}); ΣA_{AG} : Soma das frações mais grossas que AG (g kg^{-1}); ΣA_{AF} : Soma das frações mais grossas que AF (g kg^{-1}).

A partir dos teores de elementos foi determinada a massa total dissolvida em cada fração do RM pela Equação (6):

$$M_{et} = \sum_{n=1}^5 (m_{Ca} + m_{Mg} + m_{Na} + m_K + m_{Al} + m_P + m_{Si} + m_S + m_{Cu} + m_{Fe} + m_{Mn}) \quad \text{Eq. (6)}$$

Sendo M_{et} : massa total de elementos dissolvidos após as extrações (mg kg^{-1}); n : número de extrações; m : massa de cada elemento dissolvido nas extrações (mg kg^{-1}).

O balanço de massa foi calculado pelas Equações (7) e (8), com base no valor da massa total de elementos dissolvidos após as 5 extrações (M_{et}), uma vez que os valores da massa final medidos ao término do experimento indicam que houve perda de partículas em suspensão mesmo após centrifugação. Além disto, a massa tomada do resíduo, ao final de todas as extrações, foi seca apenas a 40°C . Secagem em temperatura mais alta foi evitada para evitar que possíveis materiais amorfos precipitados durante o experimento se cristalizassem, gerando artefatos.

$$Mf_{est} = Mi_{RM} - M_{et} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde Mf_{est} : massa final estimada do RM (kg) e Mi_{RM} : massa inicial do RM antes da dissolução (kg). Com base neste valor foi calculada a diferença de massa do elemento (Δm_e), pela Equação (8):

$$\Delta m_e = (e_f * Mf_{est} / 1.000) - (e_i * Mi_{RM} / 1.000) \quad \text{Eq. (8)}$$

Sendo e_f : teor total de um elemento do RM após a dissolução e e_i : teor total do elemento antes da dissolução, ambos em g kg^{-1} . Com base nos teores dos elementos dissolvidos,

também foi determinada a dissolução relativa (DR, adimensional) dos íons em função do tipo de solvente ácido, tomando como padrão a dissolução em água, conforme indicado na Equação (9):

$$DR = (\Sigma M_{e\text{-SAO}}) / (\Sigma M_{e\text{-A}}) \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde $\Sigma M_{e\text{-SAO}}$: soma da massa do elemento “e” em solvente ácido orgânico nas cinco extrações (mg kg^{-1}) e $\Sigma M_{e\text{-A}}$: soma da massa do elemento “e” em água nas cinco extrações (mg kg^{-1}). A Equação (9) também foi usada tomando como padrão a massa de elementos em AG, para avaliar a dissolução em função do tamanho da partícula.

a) **Determinação dos elementos totais**

As frações do RM e dos respectivos resíduos após as extrações foram submetidas à fusão por $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 1.000°C e dissolução do material em solução de ácido nítrico (4 %) + ácido hidrocloreídrico (2 %). A solução foi analisada por ICP-AES para determinar o percentual de Al_2O_3 , BaO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , P_2O_5 , K_2O , SiO_2 , Na_2O , SrO e TiO_2 .

A determinação da perda de massa (água e elementos voláteis presentes na rocha) foi realizada após aquecimento do material até cerca de 1.000°C (*loss on ignition* = LOI).

b) **Estimativa da Norma CIPW**

A proporção dos minerais presentes no RM foi estimada pela norma CIPW utilizando o software Modan (PAKTUNC, 1998), combinando-se aos resultados das análises de DRX e de química total. O software estima a quantidade de minerais da amostra com base em um algoritmo da norma CIPW. As fórmulas de alguns minerais foram modificadas na base de referência do Modan, em função dos valores relatados por Faria (2008) (Tabela 2.1). Assume-se que, com esta substituição, a mineralogia normativa se aproxime da mineralogia modal da amostra.

Tabela 2.1 - Índices de elementos nas fórmulas químicas dos minerais empregadas no software MODAN para a estimativa da norma CIPW nas amostras do remineralizador

Mineral	Elementos												
	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	C	O	H
Albita*	3	0	1	0	0	0	0,02	0,88	0	0	0	8	0
Andesina*	2,49	0	1,49	0,02	0	0	0,52	0,4	0	0	0	8	0
Apatita	0	0	0	0	0	0	5	0	0	3	0	13	1
Augita*	1,9	0,03	0,1	0,43	0,02	0,86	0,97	0,03	0	0	0	6	0
Ilmenita	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0
Magnetita	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	4	0
Ortoclasio*	3	0	1	0	0	0	0	0	0,95	0	0	8	0
Quartzo	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*Valores modificados em função das análises de Faria (2008). Valores para os demais minerais são os valores padrão do banco de dados referenciado no programa Modan

O tipo de dissolução dos minerais foi avaliado a partir de um índice de congruência (IC) conforme demonstrado na Equação (10):

$$I_{inc} = [(Mt_{Si} / \sum Mt_e) / (\sum Ms_{Si} / \sum Ms_e)] \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde I_{inc} : índice de incongruência (adimensional); Mt_{Si} : massa de silício; Mt_e : massa do elemento “e”, tomados na análise química total, e convertidos da forma de óxidos para a forma elementar (mg kg^{-1}); $\sum Ms_{Si}$: soma da massa de silício em solução nas cinco extrações (mg kg^{-1}), e $\sum Ms_e$: a soma da massa de um elemento “e” em solução nas cinco extrações (mg kg^{-1}). Valor de I_{inc} próximo a 1 indica que a dissolução dos minerais foi predominantemente congruente.

c) Análise mineralógica

As frações AG, AF e FL do RM e seus resíduos após as cinco extrações foram submetidos à análise em DRX. As lâminas foram montadas em pó e processadas em difratômetro de bancada Miniflex II da Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154056 nm), operado a 30 kV e 15 mA, com monocromador de grafite e filtro de Ni e intervalo de análise de 5 a 50° 2 θ ; 5 segundos/passos e passo de 0,02° 2 θ . Foram utilizados os reflexos do quartzo como padrão interno das amostras.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização do remineralizador

Granulometria

As classes de tamanho entre 2,00 e 0,25 mm acumularam 87 % da massa do RM no peneiramento a seco e 74 % no peneiramento úmido (Tabela 2.2). A massa de partículas na classe AMF e silte foi maior pelo método via úmida, sugerindo que as partículas finas ficaram aderidas às maiores durante o peneiramento a seco.

Tabela 2.2 - Distribuição e classificação granulométrica do remineralizador determinados por via seca e via úmida. Diferença relativa das frações entre os métodos (ΔF)

Classes de tamanho (mm)	Classificação	Via seca	Via úmida	ΔF %
		g kg ⁻¹		
> 2,0	CAS	30	27	-11
1,0 a 2,0	AMG	258	197	-31
0,50 a 1,0	AG	270*	235	-15
0,250 a 0,50	AM	143	137	-4
0,125 a 0,250	AF	166*	146	-14
0,053 a 0,125	AMF	77	88	13
0,053 a 0,002	SLT	56*	155	64
<0,002	ARG	-	15	100

* Frações usadas no ensaio *in vitro*

Para as partículas nas subfrações de areia, a diferença entre os métodos foi menor que 15 %, exceto na AMG (31 %). Optou-se por realizar o ensaio nas frações AG, AF e FL para permitir a observação da dissolução em classes de tamanho contrastantes, e simultaneamente aquelas com maior massa relativa. Ainda, a obtenção destas frações pelo peneiramento via seca se justifica por representar melhor a forma como as frações seriam aplicadas ao solo.

Mineralogia e química total

De modo geral, a mineralogia nas frações do RM difere pouco (Figura 2.2). A posição dos reflexos permanece quase constante em todos os difratogramas, mas sua intensidade varia bastante entre as frações. Esta variação é provavelmente influenciada pelo tamanho das partículas (BISH; REYNOLDS, 1989), já que cada fração foi montada em pó na granulometria original. Portanto, não é seguro inferir sobre a possibilidade de segregação de minerais nas classes de tamanho após moagem e peneiramento. Em concordância, os resultados da análise química total (Tabela 2.3) sugerem que não há segregação de minerais nas classes de tamanho.

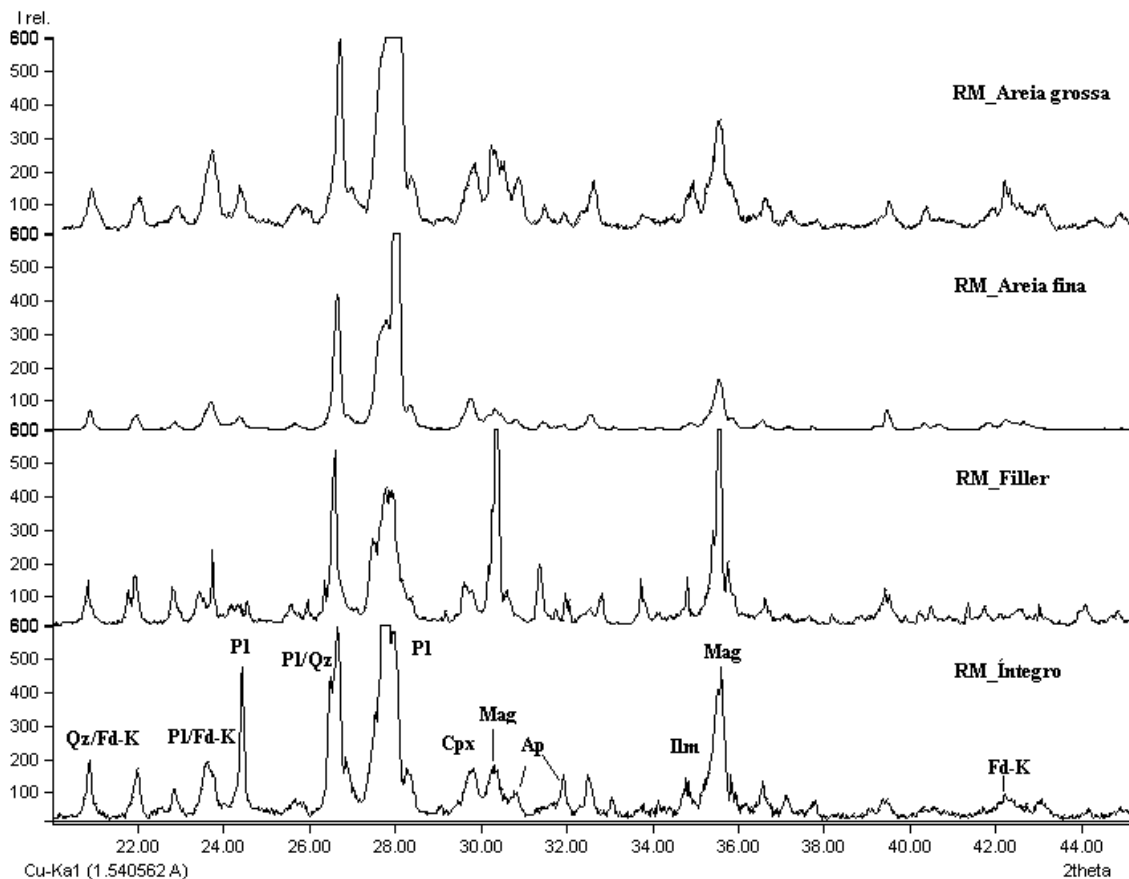


Figura 2.2 - Difratograma do remineralizador (RM) íntegro e das três frações empregadas no estudo. Cpx: clinopiroxênio; Fd-K: feldspato potássico; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Pl: plagioclásios; Qz: quartzo (Nomenclatura com base em Whitney e Evans, 2010)

Foram identificados plagioclásios, dentre os quais sobressaem os reflexos da labradorita/andesina; feldspato potássico, provavelmente anortoclásio; clinopiroxênio, sendo a augita predominante; ilmenita, magnetita e em pequenas quantidades, apatita e quartzo. Basalto/diabásio possuem o plagioclásio e a augita como minerais essenciais (GILL, 2014).

A análise química da composição total tanto do RM íntegro como das frações que o compõe possuem teor de SiO₂ maior que 50 % (Tabela 2.3). MACHADO; NARDY; OLIVEIRA (2007) reportam que nos sills da região de Limeira os teores de SiO₂, variam de 48,9 % a 51,9 % para o basalto e 47,8 % a 55,3 % no diabásio, confirmando sua natureza toleítica, isto é, a proporção de óxidos alcalinos (Na₂O + K₂O) em relação ao conteúdo de SiO₂ é menor que a dos basaltos alcalinos. Além disso, o RM é uma mistura de materiais de natureza básica a ácida, em função da diferenciação magmática no sill e de mistura de materiais de acidez variada durante a exploração na frente de lava.

Tabela 2.3 - Percentual de óxidos maiores do RM e nas três frações (AG, AF e FL) utilizadas nos ensaios de solubilidade e no remineralizador (RM) íntegro

Trat.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	BaO	LOI	Total
	% (m/m)												
AG	51,10	14,50	11,65	6,85	3,47	3,08	1,66	3,21	0,24	0,70	0,07	1,54	98,13
AF	53,00	13,70	11,35	6,64	3,37	2,97	1,47	3,13	0,23	0,57	0,06	1,70	98,25
FL	52,30	14,10	13,05	7,00	2,62	3,46	1,75	3,42	0,23	1,20	0,08	1,52	100,79
RM	52,10	14,45	11,90	6,94	3,45	3,06	1,59	3,27	0,24	0,75	0,07	1,67	99,55

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante no RM, porém a literatura não reporta aumento na determinação do Al trocável, que é tóxico para as plantas, em RMs de rochas ígneas aplicados ao solo (RAMOS et al., 2015).

Os resultados de DRX e FRX permitiram a aplicação da norma CIPW com o uso do software Modan (Tabela 2.4) e a estimativa quantitativa da composição mineralógica dos materiais utilizados.

Tabela 2.4 - Estimativa da quantidade de minerais com base na norma CIPW

Frações	Minerais % (m/m)								Total
	Ab	An	Ap	Aug	Ilm	Mag	Or	Qz	
AG	26,0	16,1	1,0	22,9	6,1	6,7	12,0	9,0	99,8
AF	24,5	17,0	0,6	22,3	6,0	5,8	10,7	12,8	99,8
FL	17,9	31,2	2,1	13,4	5,9	7,6	7,2	15,2	100,4
RM	23,5	19,5	0,5	21,0	5,9	8,0	7,4	15,0	100,8

Ab: albита; An: anortita (An~50); Ap: apatita; Aug: augita; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Qz: quartzo (Nomenclatura com base em Whitney e Evans, 2010)

O trabalho de Faria (2008) detalha a variação composicional entre-grãos e intra-grãos dos plagioclásios com a utilização de microsonda eletrônica. Com bases nisto, optamos por adotar, no cálculo da norma CIPW, apenas albита e andesina (plagioclásios) e augita. Embora a albита não tenha sido particularmente identificada nas análises de DRX, a variação

composicional dos plagioclásios descritos por Faria (2008) enfatiza a presença abundante de sódio, particularmente nas bordas dos cristais de plagioclásio nos basaltos e diabásios, chegando a An₂₈.

A quantidade de quartzo e magnetita, observada em todas as frações, é elevada quando comparada com rochas básicas-intermediárias (MACHADO; NARDY; OLIVEIRA, 2007), e se dá provavelmente pela mistura das rochas ígneas básicas, intermediárias e ácidas (riolitos, monzodiorito e quartzo-monzodiorito) presentes no sill e misturadas durante o processo de mineração e cominuição.

Devido a pequenas variações nos teores de CaO, Na₂O, MgO e P₂O₅ (Tabela 2.3), a estimativa da norma CIPW apresenta, com a redução do tamanho das frações, uma diminuição na quantidade de augita (associado ao MgO) e albita (relacionado com o aumento do teor de andesina, que também contém em sua composição Na). Por outro lado, o aumento nas proporções de andesina, apatita (minerais fonte de Ca e P), estão de acordo com as variações de intensidade nos difratogramas.

2.3.2 Dissolução dos minerais do RM

A dissolução dos elementos nas frações foi distinta nos diferentes solventes. Em FL, a concentração de Al e Si em ácido cítrico, nas duas primeiras extrações, foi suficiente para atingir o campo da estabilidade da albita, no DETM (Figura 2.3), sugerindo que a dissolução deste mineral provavelmente atingiu seu máximo. Ainda em ácido cítrico, o valor inicial foi ao redor de 10^{-3} para todas as frações, aumentando até aproximadamente $10^{-2,6}$ e depois decaindo, até $10^{-3,3}$ para FL e $10^{-3,2}$ para AF, mas apenas até $10^{-2,9}$ para AG.

Neste solvente, a amplitude de variação de FL na ordenada ($\log Al + 3pH$) se destacou daquele em todas as outras situações, iniciando em 9,7 (maior liberação de Al) e encerrando em 4,5 (menor liberação de Al).

Os resultados confirmam a ideia de que as frações mais finas são responsáveis por uma dissolução mais rápida, enquanto as frações mais grossas, a dissolução é mais lenta e duradoura. Tanto é que na última extração, a AG ainda sustentou uma atividade de Si de $10^{-2,9}$ enquanto AF e FL aproximadamente de $10^{-3,3}$. Em todos os solventes, os pontos que representam a atividade destes íons em solução são mais agrupados para AG e mais dispersos para AF e FL, sugerindo que o limite de tamanho e/ou ASE que separa estes dois comportamentos está entre AF e AG (Figura 2.3).

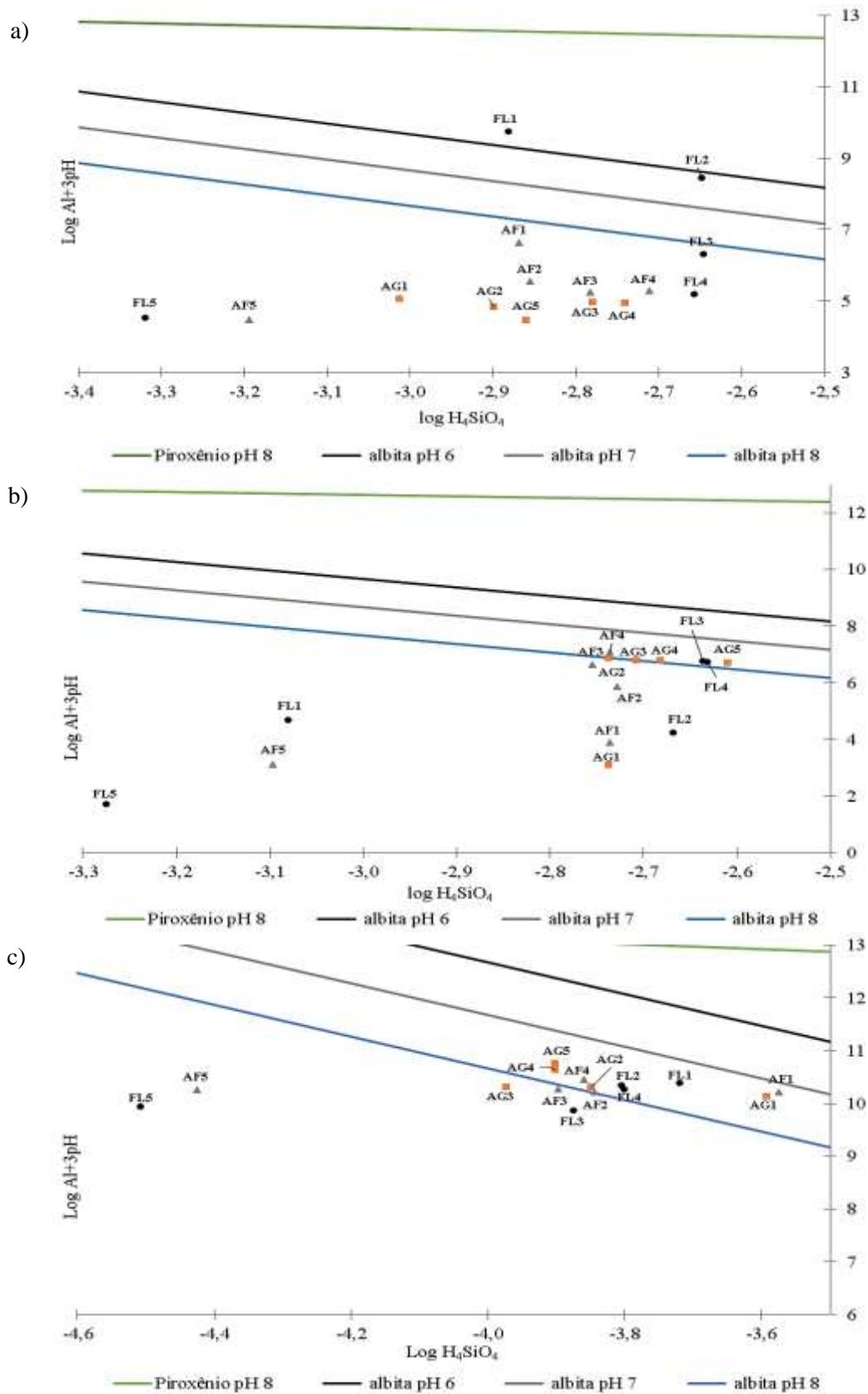


Figura 2.3 – Diagrama de estabilidade termodinâmica de minerais albita e piroxênio em: a) ácido cítrico, b) ácido oxálico e c) água, após cinco extrações (1, 2, 3, 4 e 5). AG: areia grossa; AF: areia fina; FL: filler

Os elevados valores do Índice de incongruência (IInc) para o Na em água (Tabela 2.5) sugerem que sua migração nas estruturas cristalinas para a solução é facilitada. Além do que, segundo Faria (2008), o Na encontra-se mais concentrado nas bordas dos cristais de plagioclásio, portanto mais acessível aos solventes.

Tabela 2.5 - Valores dos índices de incongruência (IInc)

Tratamentos		Elementos							
		Ca	Mg	Na	K	Al	P	Fe	Mn
Areia grossa	Ác. Cit.	10	8	2	3	6	18	6	5
	Ác. Ox	4	3	3	2	3	51	3	3
	Água	12	2	35	7	1	17	1	1
Areia fina	Ác. Cit.	13	7	3	3	6	28	13	6
	Ác. Ox	6	3	4	3	5	31	3	3
	Água	17	3	37	7	1	45	1	1
Filler	Ác. Cit.	16	4	4	3	5	14	6	7
	Ác. Ox	5	2	5	3	4	6	1	3
	Água	25	3	53	9	1	67	1	1

Os feldspatos potássicos encontram-se em pequena quantidade no sill, concentrados nos veios de riolito (FARIA, 2008). O comportamento do K^+ , de grande interesse agrônômico, diferencia-se daquele do Na^+ por atingir um máximo durante as extrações intermediárias (2 a 4), enquanto o Na^+ o faz nas extrações iniciais (1 e 2) (Figura 2.4). Em solução, o íon K^+ deveria ter um comportamento semelhante ao do Na^+ , o que pode ser inferido tanto por sua vizinhança na tabela periódica quanto na sequência de Polinov (HUDSON, 1995). Esta diferença está associada, portanto, à menor taxa de dissolução do feldspato potássico, cerca de duas vezes menor que a da albita e aproximadamente 12 vezes menor que a anortita (BLUM; STILLING, 1995; MANNING, 2010). Ainda assim, a diminuição da concentração do K^+ na última extração indica que os minerais fonte já caminham para a exaustão.

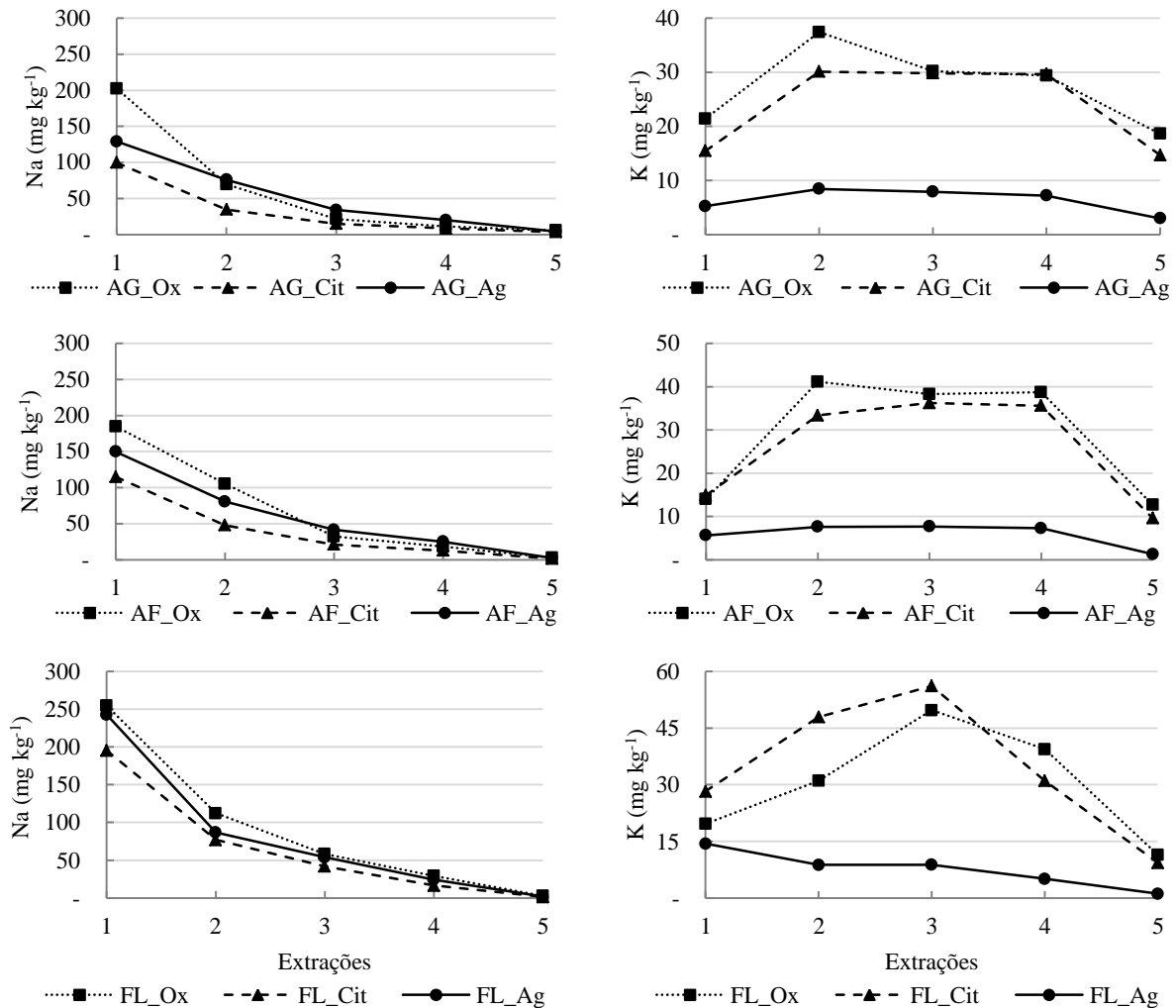


Figura 2.4 - Concentrações dos íons K^+ e Na^+ das soluções contendo ácido cítrico (Cit), ácido oxálico (Ox) e água (Ag) em diferentes frações do remineralizador (AG: areia grossa; AF: areia fina e FL: filler) nas cinco extrações sucessivas

As concentrações de Si e Al das soluções foram suficientes para manter a condição de subsaturação para o piroxênio (Figura 2.3), cuja solubilidade é aproximadamente 4×10^{31} vezes maior que a da albita (LINDSAY, 1979). Por isso o meio é favorável a dissolução do piroxênio, que contribui com a liberação principalmente de Ca, Mg e Fe. Os teores de Mn também estão associados principalmente à augita (Tabela 2.1).

O comportamento do par Ca-Mg em solução também foi controlado pela solubilização das fontes, e se repetiu nas soluções das três frações de tamanho. O Ca apresentou maior concentração nas extrações iniciais (1 e 2, principalmente) e o Mg nas finais (3 em diante). Isso é atribuído a três fatores:

- i) As constantes de dissociação dos principais minerais fonte destes elementos são diferentes. O controle da dissolução do Mg deve se dar principalmente pela augita (Tabela 2.1) ($\log k = -11,3$) e o do Ca pela anortita ($\log k = -5,87$) (BLUM; STILLING,

1995). Portanto, a dissolução facilitada do plagioclásio resulta em maiores teores de Ca nas extrações iniciais (GUDBRANDSSON et al., 2011, RAMOS et al., 2015);

- ii) A taxa de dissolução do CaO é maior ($\text{pH } 2 \approx 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) que a do MgO ($\approx 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) (OELKERS, 2001); e
- iii) Existe o efeito da competição dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução, uma vez que o equilíbrio de solubilidade de ambos, tanto em ácido cítrico como oxálico, é semelhante em valores de pH entre 4 e 8. Assim, embora a augita seja rica em Ca^{2+} , sua dissolução pode ser reduzida pelo aumento da concentração de cátions bivalentes (GUDBRANDSSON et al., 2011). Além disto, foi estimado tanto pela aplicação da norma CIPW como pela análise de DRX (e suportado pelos trabalhos de caracterização do sill de Limeira, Faria, 2008 e Machado, 2005) que a augita está em menor proporção no RM comparado com os plagioclásios (Tabela 2.4; Figura 2.2).

Ao contrário do que foi observado para Na^+ e K^+ em todos os solventes, as frações mais grossas contribuíram mais na liberação do Mg^{2+} que o FL. Brantley e Chen (1995) e Oelkeres e Schott (2001) relatam uma pequena dependência dos mecanismos de dissolução dos piroxênios com o pH da solução, na qual a dissolução do Mg tende a aumentar em meios ácidos, o que concorda com o comportamento do pH das soluções (Figura 2.6).

A dissolução de Fe teve comportamento semelhante nas três frações, principalmente nos solventes ácidos, uma vez que foi afetada pela capacidade quelante dos compostos orgânicos (TAXIARCHOU et al., 1998). A dissolução de Fe em solução contendo ácido cítrico foi maior, dada a forte interação desta molécula orgânica com o Fe dos óxidos (SCHOTT; BERNER, 1983). Além disso, a dissolução do Fe pelo ácido cítrico em FL foi mais eficiente que nas frações mais grossas. Em água, a atividade do Fe foi menor, entre 10^{-14} e 10^{-16} . Soluções alcalinas, na ausência de agentes quelantes, favorecem a precipitação de óxidos e não a dissolução. A presença de ânions complexantes em solução não somente retarda a precipitação do Fe como favorece a dissolução.

O Fe foi o elemento mais dissolvido em meio ácido. Como efeito, os valores dos Iinc foram maiores que um, indicando que a dissolução foi preferencialmente incongruente nestas condições. Por outro lado, em água, os valores de Iinc para o Fe e Mn tendem a ser próximos a um, indicando dissolução próximo a congruência.

Em se tratando da ilmenita e magnetita, os valores iniciais de atividade do Fe nos solventes ácidos foram pequenos, com aumento até a extração 3 ou 4, e proporcionais à diminuição do pH, que é uma variável importante para sua dissolução. Por fim, houve uma

queda da atividade mantendo o valor de pH da solução mais ácida que na condição inicial (Figura 2.5).

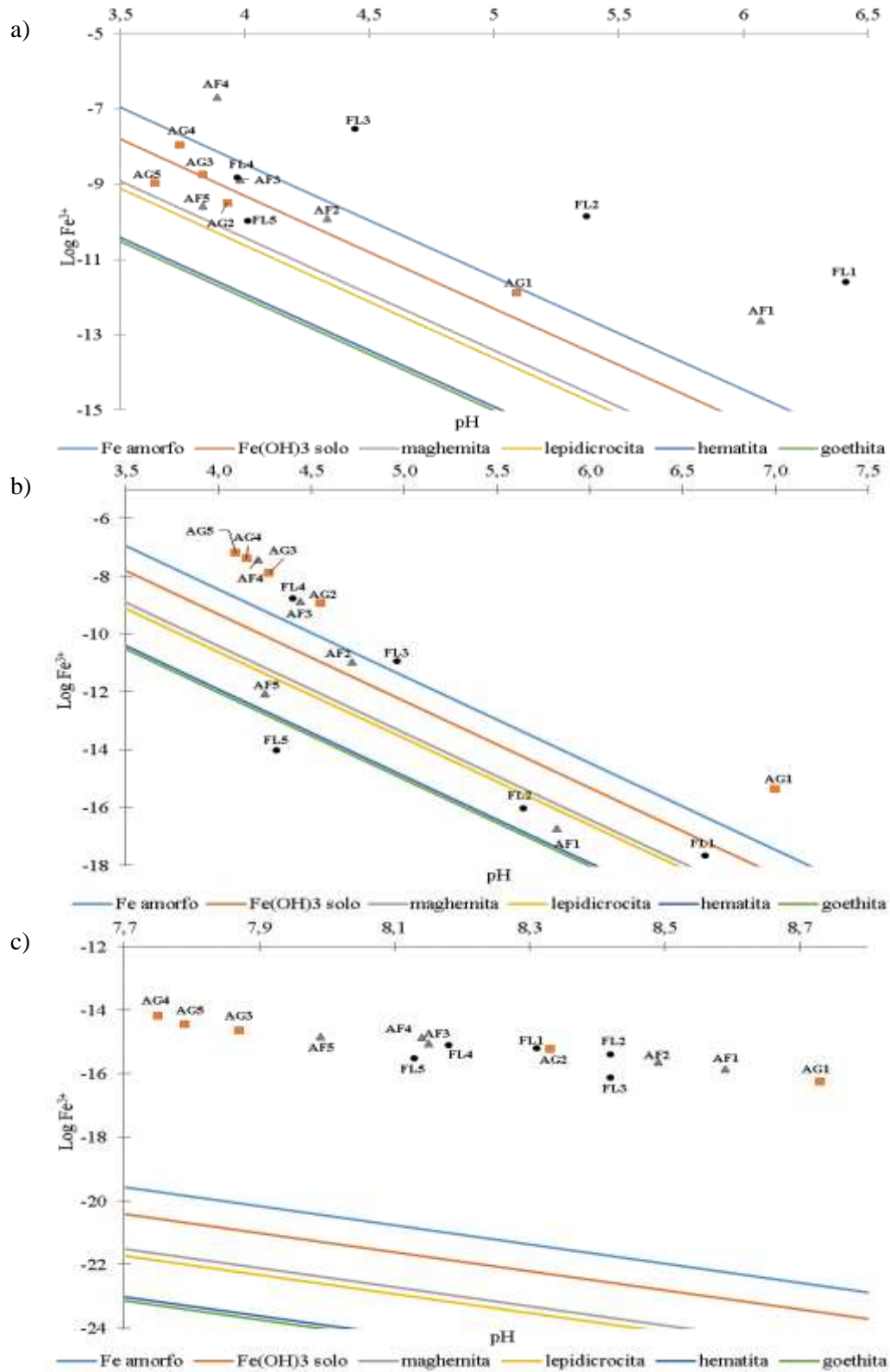


Figura 2.5 – Diagrama de estabilidade termodinâmica de óxidos de Fe em: a) ácido cítrico, b) ácido oxálico e c) água, após cinco extrações (1, 2, 3, 4 e 5). AG: areia grossa; AF: areia fina; FL: filler

2.3.3 Efeitos do solvente e do tamanho das partículas na dissolução do RM

Soluções contendo ácidos orgânicos apresentaram valores de pH próximo a 4, principalmente nas frações de areia, após a primeira extração. Enquanto em FL, a maior dissolução de bases contribuiu para a manutenção dos valores de pH maiores que 4 até aproximadamente a 3ª extração (Figura 2.6). Estes resultados demonstram o efeito do poder tamponante das soluções ácidas. Além disso, em água os valores de pH ficaram próximos a 8, que é um valor próximo ao pKa do H_4SiO_4 , de 9,8.

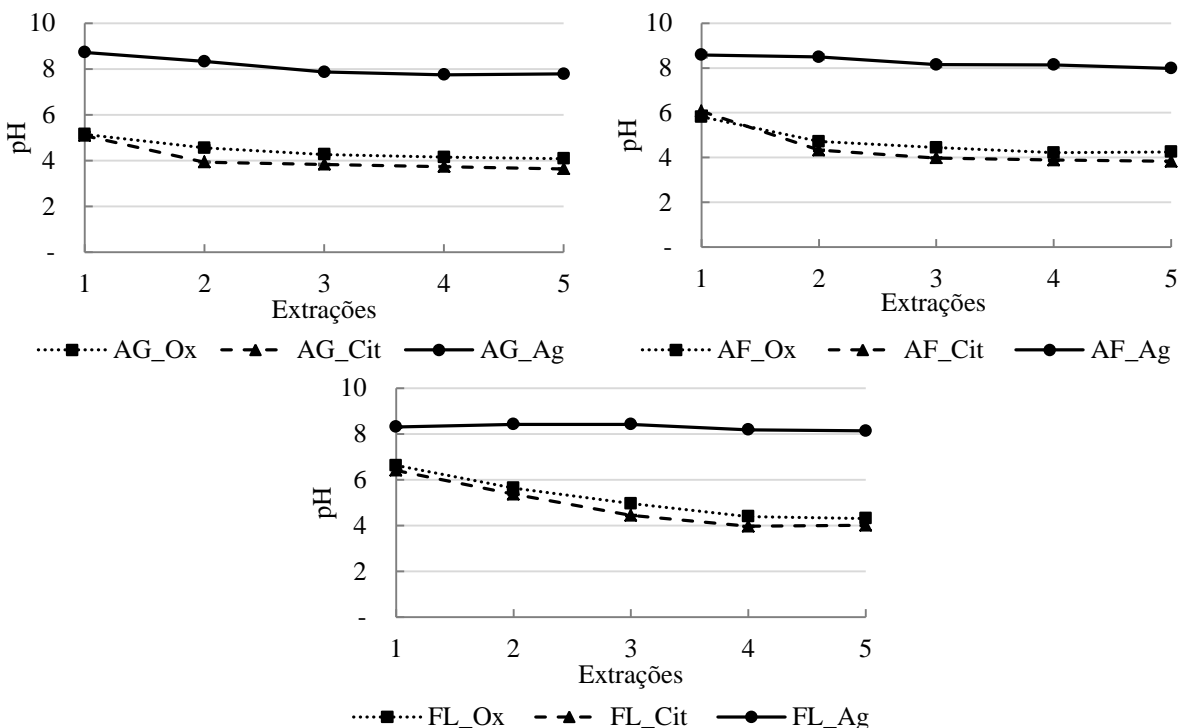


Figura 2.6 - Valores de pH das soluções contendo ácido cítrico (Cit), ácido oxálico (Ox) e água (Ag) em diferentes frações do remineralizador (AG: areia grossa; AF: areia fina e FL: filler) nas cinco extrações sucessivas

No presente estudo a sequência da dissolução de alguns minerais do RM foi estimada partindo dos seguintes pressupostos:

- i) A fração areia é a referência de tamanho de partícula, pois perfaz mais de 80% da massa do RM. Assim a dissolução média na fração areia (\bar{X}_{AREIA} ; equação 5) foi calculada partindo do princípio de que as frações mais grossas que AG e que AF possuem dissolução, no mínimo, igual às referidas frações;
- ii) A dissolução em água é a referência como solvente. Este é o solvente que mais se assemelha às condições da solução do solo;
- iii) O elemento que ocorre apenas em determinado mineral pode ser usado para inferir sobre a dissolução do próprio mineral. Estudos de Oelkers (2001) relatam a correlação

entre a dissolução de metais provenientes da ligação com O da estrutura cristalina com a dissolução do próprio silicato.

Assim o Na foi adotado como elemento traçador da albita (plagioclásios), Mg para clinopiroxênio, o K para os feldspatos potássicos e o P para a apatita (Figura 2.7). Elementos como Ca, Si e Fe são comuns em mais de um mineral e, portanto, não puderam ser utilizados para esta discussão.

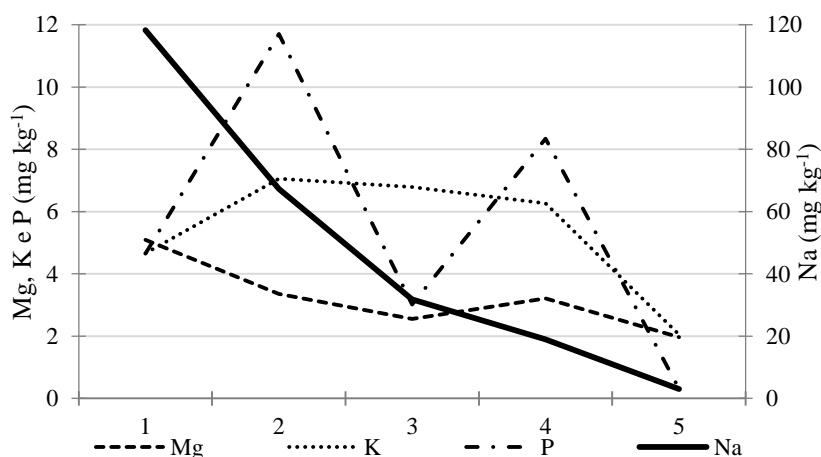


Figura 2.7 - Teor de elementos dissolvidos da fração areia do RM em água ao longo das cinco extrações

O comportamento do Na demonstra que os plagioclásios devem ser os minerais que se dissolvem primeiro, seguido pelo feldspato potássico que tende a aumentar e se manter estável nas extrações intermediárias (2 a 4), enquanto a dissolução do clinopiroxênio tende a ser a menor dentre os minerais inferidos. A apatita apresenta dissolução irregular ao longo das extrações. Esta sequência não coincide com aquela sugerida por Stefánsson et al. (2001) e Gudbrandsson et al. (2011), que é: clinopiroxênio > plagioclásio > feldspato potássico > magnetita > apatita > ilmenita > quartzo. A dissolução da augita pode ter sido limitada pela elevada atividade de Ca em solução, e ainda pela redução na sua dissolução em condições de pH alto, quando comparada com a dos plagioclásios (BLUM; STILLING, 1995; GUDBRANDSSON et al., 2011). Outros fatores podem ainda influenciar a sequência de dissolução, como o tamanho dos minerais em relação ao tamanho do grão de RM, o que não foi considerado pelos autores supracitados.

Utilizando como base os teores de elementos extraídos em água, foi avaliada a dissolução relativa dos elementos extraídos nos solventes ácidos orgânicos (Tabela 2.6) na qual se observa maior concentração de cátions extraídos nestes solventes em relação a água, exceto para o Na.

Tabela 2.6 - Dissolução relativa (DR) de íons com base nos ácidos orgânicos. Valores em negrito (DR<1) ressaltam aqueles menores que a referência (água)

Tratamentos		Ca	Mg	Na	K	Al	P	Si	Fe	Mn
Areia grossa	Ác. Cítrico	7,6	29,5	0,6	3,8	55,1	10,1	9,7	72,8	50,5
	Ác. Oxálico	4,7	18,2	1,2	4,3	49,1	39,9	14,0	44,4	41,0
Areia fina	Ác. Cítrico	7,7	22,4	0,7	4,4	49,5	5,8	9,4	65,8	60,2
	Ác. Oxálico	3,7	10,1	1,1	4,9	42,2	7,6	10,9	25,9	38,3
Filler	Ác. Cítrico	2,6	7,7	1,1	4,0	46,1	1,0	11,8	95,2	108,3
	Ác. Oxálico	2,6	7,7	1,1	4,0	46,1	1,0	11,8	18,0	47,8

Comportamento semelhante foi observado por Huang e Keller (1970) e Gudbrandsson et al. (2011), com maior dissolução de Na em basalto. Estes autores também observaram que a dissolução de Mg e Fe tende a ser maior em condições ácidas enquanto o Ca tende a ter menor dissolução em valores de pH baixo, porém mais estequiométrica com relação ao Si.

De modo geral, nos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} a diminuição da DR foi proporcional ao tamanho das partículas, enquanto para os íons Na^+ e K^+ tenderam a se manter constantes e próximos dos valores em água. O Al foi pouco influenciado, tendendo a diminuir, em contraste com os metais Fe e Mn, cuja solubilização foi bastante influenciada pelo tamanho de partícula e pelo solvente.

Em relação ao Na, sua menor afinidade pelos ácidos orgânicos, comparado a outros cátions, pode explicar seu comportamento. Além disso, meios com valores de pH mais altos (como em água) favorecem a dissolução de plagioclásios (STILLINGS; BRANTLEY, 1995; JONES; BRASSINGTON, 1998; GUDBRANDSSON et al., 2011). Já os valores de DR para o K entre os ácidos são próximos, em todas as frações, porque a dissolução de feldspato potássico para ambos os ácidos é semelhante (BLUM; STILLINGS, 1995; STILLING et al., 1996).

De acordo com Macur et al. (1991) e Cline et al. (1986), o ácido cítrico tem maior afinidade tanto pelo Fe^{2+} como pelo Fe^{3+} comparado ao oxálico, e por isso os teores de Fe dissolvidos nas frações areia foram maiores. No entanto, o citrato possui pequena afinidade por íons monovalentes, principalmente o Na^+ (HUANG; KELLER, 1970; BLUM; STILLINGS, 1995). Além disso, quanto menor o valor de pH, maior é a solubilidade de elementos do RM tais como o Ca e Fe (RAMOS et al., 2015).

No entanto, a DR dos elementos na fração FL foi aproximadamente semelhante para os dois ácidos, mostrando que o mecanismo de dissolução foi diferente. Houve exceção para o

Fe e para o Mn. Isto porque o citrato forma ligações tridentadas com o Fe, sendo mais eficiente na dissolução de partículas menores que 0,05 mm (MEHRA; JACKSON, 1960).

A dissolução do Ca diminui nas partículas menores. Em relação aos solventes, por causa do maior valor da constante de formação de complexos entre o Ca e o ácido oxálico ($7,1 \times 10^3$), a dissolução foi maior que em ácido cítrico ($1,9 \times 10^3$). Porém, esta reação pode ter resultado na precipitação de oxalato de cálcio, que por sua vez reduziu a atividade do Ca em solução, deslocando a reação para o produto e aumentando a dissolução de minerais contendo Ca, dentre eles a apatita. Isso justificaria os maiores valores de DR para o P. Não se encontrou evidências de precipitação de oxalato de cálcio, quer pela observação de cristais brancos nos tubos, quer pelos reflexos nos difratogramas. No entanto, os resultados dos cálculos de atividade iônica apontam condições favoráveis para sua formação.

Tomando como padrão a dissolução da fração AG, que é a mais abundante dentre as frações estudadas, nota-se que o valor da DR da fração AG tende a ser próxima de AF para a maioria dos elementos, enquanto FL é frequentemente maior (Tabela 2.7). Este comportamento é retratado pelo teor total de elemento dissolvido, diferente do que foi observado nos DETM da albita, apontando que a dissolução ao longo das extrações é mais semelhante entre AF e FL.

Tabela 2.7 - Dissolução relativa (DR) de íons com base nas diferentes frações do remineralizador (AF: areia fina e FL: filler). Valores em negrito apontam para dissolução menor que o padrão (areia grossa)

Tratamentos		Ca	Mg	Na	K	Al	P	Si	Fe	Mn
Ác.	AF	1,27	0,89	1,23	1,08	1,04	1,19	0,98	1,01	1,09
Cítrico	FL	1,85	0,70	2,06	1,44	1,06	0,92	1,20	1,07	1,47
Ác.	AF	0,97	0,65	1,11	1,06	1,00	0,40	0,80	0,65	0,85
Oxálico	FL	0,86	0,42	1,48	1,10	0,89	0,10	0,80	0,33	0,80
Água	AF	1,25	1,17	1,14	0,93	1,16	2,09	1,02	1,12	0,91
	FL	1,60	0,99	1,56	1,20	0,95	3,89	0,95	0,82	0,69

Com base no teor total de elementos dissolvidos foi determinada a ordem de concentração dos principais íons dissolvidos por cada solvente e fração granulométrica (Tabela 2.8).

Tabela 2.8 - Distribuição, em ordem crescente, da concentração de íons extraídos após as cinco extrações

Tratamentos		
Ácido cítrico	AG = AF = FL	Fe>Ca>Al>Si>Mg>P>Na>K>Mn
	AG	Fe>Ca>Si>Al>P>Mg~Na>K>Mn
Ácido oxálico	AF	Fe>Ca>Al>Si>P>Na>Mg>K>Mn
	FL	Fe>Si>Ca>Al>Na>K>Mg>P>Mn
Água	AG = AF	Na>Ca>Si>Fe>K>P>Al~Mg>Mn
	FL	Na>Ca>P>Si>Fe>K>Al~Mg>Mn

A ordem de dissolução de íons em ácido cítrico foi independente ao tamanho das partículas devido à sua forte ação complexante, diferente do ácido oxálico e água. A maior dissolução de Fe está associada a estabilidade da ligação entre o metal e o citrato, além da menor resistência ao intemperismo da augita, um dos principais minerais fonte de Fe.

O segundo elemento mais dissolvido foi o Ca, dada a abundância dos plagioclásios que são sua principal fonte, seguido pela augita. A dissolução do Al tende a ser preferencial ao Si, pois o valor da constante de estabilidade da ligação do Al pelo ácido cítrico é maior comparado com o ácido oxálico (HUANG; KELLER, 1970; WELCH; ULLMAN, 1996; JONES, 1998).

A sequência dos elementos em ácido cítrico e para as frações de areia em ácido oxálico é semelhante e segue a mesma tendência da estabilidade das ligações dos metais com os compostos orgânicos. Além disso, também segue aproximadamente a mesma ordem da série de intemperismo proposta por Goldich (1938), na qual o Fe pode ser representado pelos piroxênios, o Ca pela andesina/labradorita, Na pela albita e K pelo feldspato K, diferente do que foi obtido na estimativa da dissolução em água (Figura 2.7).

Em água, a maior dissolução foi do Na, pois apresenta baixa energia de ativação e maior energia de hidratação que o K, por exemplo, e por isso é mais solúvel em meio aquoso. Isto também está associado ao pH da solução, que favorece a dissolução do plagioclásio, e ao menor intemperismo dos feldspatos K. Com base nos resultados expostos acima foi determinada a capacidade total de dissolução de elementos em cada fração do RM e solvente:

$$FL_Cit > AF_Cit > AG_Cit > AG_Ox > AF_Ox = FL_Ox > AG_Ag = AF_Ag = FL_Ag.$$

E por fim, foi quantificada uma taxa média de dissolução do RM, tanto nas frações estudadas como a média ponderada considerando as proporções das frações no RM (Tabela 2.9). Este cálculo foi desenvolvido com a premissa de que as partículas são esféricas com o diâmetro médio homogêneo, determinado com base nos limites do tamanho das frações estudadas.

Tabela 2.9 - Estimativa da taxa de dissolução do remineralizador nas diferentes frações (AG: areia grossa, AF: areia fina e FL: filler) e íntegro, nos diferentes solventes

Tratamentos		Frações	RM íntegro
		(mol de RM cm ⁻² s ⁻¹)	
Ác. Citríco	AG	2,9x10 ⁻⁸	1,9x10 ⁻⁵
	AF	7,7x10 ⁻⁹	
	FL	1,3x10 ⁻⁹	
Ác. Oxálico	AG	2,6x10 ⁻⁸	1,6x10 ⁻⁵
	AF	5,1x10 ⁻⁹	
	FL	6,5x10 ⁻¹⁰	
Água	AG	3,0x10 ⁻⁹	2,0 x10 ⁻⁶
	AF	9,2x10 ⁻¹⁰	
	FL	1,9x10 ⁻¹⁰	

Assim, a taxa de dissolução estimada em meio ácido foi aproximadamente 10 vezes maior que em água.

2.3.4 Balanço de massa

O balanço de massa permite avaliar a massa de elementos que se transferiu do estado sólido para a solução (Tabela 2.10).

Tabela 2.10 - Balanço de massa dos elementos extraídos pelos diferentes solventes e granulometrias

Tratamentos		Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn	P
		g kg ⁻¹								
Ácido cítrico	AG	3,8	1,0	-18,4	-3,6	-1,0	1,1	0,8	-0,1	-0,1
	AF	2,1	-0,6	-11,4	-3,6	-0,1	0,6	0,3	-0,1	0,1
	FL	-0,8	-1,0	-9,1	-3,2	0,6	0,0	-0,1	-0,1	-0,1
Ácido oxálico	AG	0,3	0,2	-8,0	-4,4	-1,5	2,0	0,3	-0,1	-0,3
	AF	-1,6	-1,1	-4,9	-1,1	0,1	-0,2	0,0	-0,1	0,0
	FL	-4,6	-1,4	1,9	-0,6	0,5	-1,0	-0,5	0,0	0,0
Água	AG	0,8	0,3	-3,5	0,2	0,0	-0,5	-0,2	0,0	0,0
	AF	-0,2	-0,7	-0,4	1,2	0,3	-0,9	-0,5	0,0	0,3
	FL	-2,1	0,1	2,8	0,1	0,5	-0,4	-0,2	0,0	0,1

O balanço de massa permite uma melhor apreciação da importância quantitativa da solubilização discutida nas seções anteriores. Valores negativos indicam que a concentração do elemento foi maior no resíduo do que no material inicial, isto é, a concentração do elemento em relação à massa total aumentou, em consequência da dissolução maior de outros elementos. Devido ao predomínio de silicatos de alumínio na composição da rocha (Tabela 2.1 e Tabela 2.4), o comportamento do Si e do Al pode ser tomado como uma aproximação da

dissolução da rocha. Neste sentido, os valores do balanço foram sempre mais negativos em direção às frações mais finas, para estes dois elementos. Portanto, na AG a solubilização dos outros elementos é mais intensa se comparada à do Si e do Al, de modo que há um aumento na participação relativa destes elementos na massa total do resíduo do RM, isto é, um aumento relativo.

O Fe foi o elemento mais solubilizado, em termos relativos, e secundariamente o Ca, o que é coerente com o predomínio de plagioclásios e piroxênio na composição da rocha. Faz sentido também que o comportamento destes elementos nas frações seja contrário ao do Si e Al. Exatamente pela grande solubilização de Fe e Ca na AG, é que há um aumento relativo no Si e Al. É uma informação interessante que estes elementos foram mais solubilizados nas frações mais grossas porque a aplicação de partículas muito finas tem se mostrado, na prática, bastante problemática, quer pela ocorrência de deriva, quer pela obstrução das partes mecânicas dos implementos de distribuição convencionais.

Em relação aos outros elementos, embora seu estudo seja importante para entender os mecanismos de solubilização, sua concentração no resíduo, em relação ao RM intacto, variou muito pouco, na maior parte dos casos, menos de 1 g Kg^{-1} , isto é, menos de 0,1 %.

2.3.5 Avaliação das alterações mineralógicas

O efeito do solvente ácido cítrico após as cinco extrações em AG resultou na forte redução da intensidade dos reflexos, principalmente de plagioclásios, augita e ilmenita, dado a maior dissolução neste solvente comparado com os demais. Além disso, alguns reflexos tiveram deformações resultantes da dissolução incongruente. Como efeito a intensidade relativa dos reflexos da magnetita e apatita aumentaram (Figura 2.8).

Em água, os reflexos dos plagioclásios apresentam distorções formando alargamentos basais na direção de ângulos menores, o que reforça a ideia de alteração na superfície da albita pela dissolução preferencial do Na da estrutura cristalina, e uma consequente abertura da estrutura, provavelmente envolvendo reações de hidratação.

Nos reflexos da ilmenita e augita também ocorrem deformações devido à dissolução do Fe (Figura 2.8).

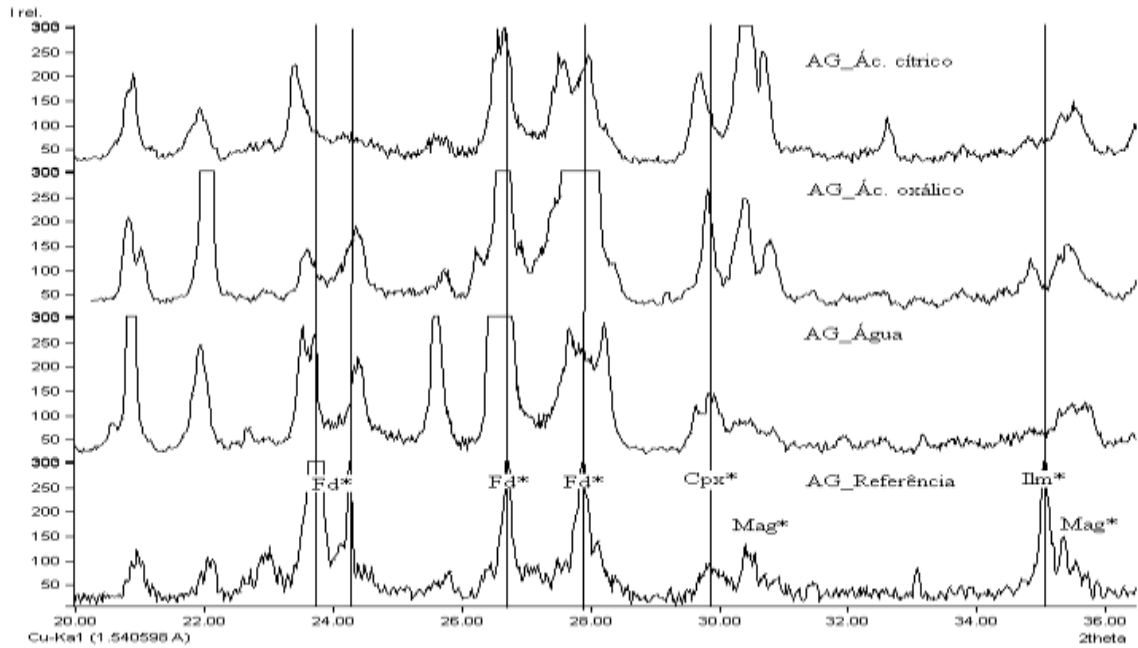


Figura 2.8 – Difractometria de raios-X da fração areia grossa (AG), antes a pós ser submetida aos tratamentos com água, ácido oxálico e cítrico. Cpx: clinopiroxênio; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Pl: plagioclásios

Na fração AF (Figura 2.9), o efeito da dissolução em meio ácido foi maior que na fração AG, sendo que nesta fração a dissolução da augita foi aparentemente maior que a dos óxidos em água, enquanto nos ácidos, a dissolução de ambos os minerais foi parecida, resultando em padrões de alterações nos reflexos destes minerais, a exemplo do clinopiroxênio em ácido cítrico, cujo reflexo próximo a $29^{\circ} 2\theta$ foi reduzido e deslocado para a esquerda. Reflexos de plagioclásios também apresentam alterações, principalmente em ácido (Figura 2.9). Este efeito está associado a afinidade dos ácidos orgânicos em complexar o Fe destes minerais.

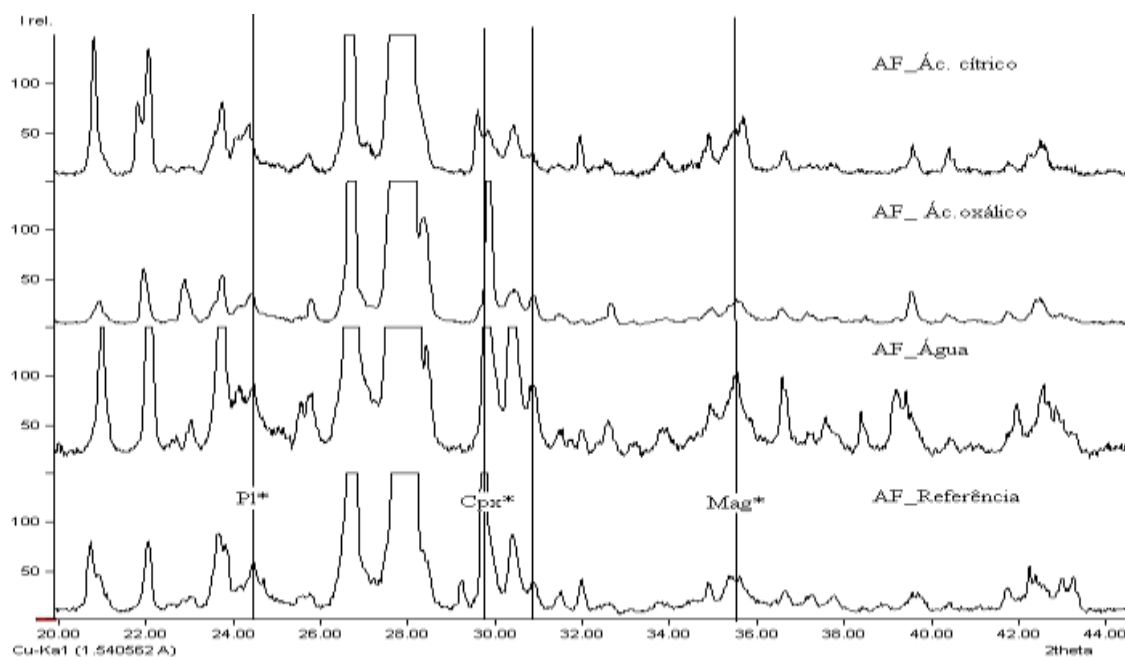


Figura 2.9 - Difratometria de raios-X da fração areia fina (AF), antes e após ser submetida aos tratamentos com água, ácido oxálico e cítrico. Cpx: clinopiroxênio; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Pl: plagioclásios

Na fração FL ocorre a presença da clorita geogênica em maior proporção que nas frações de areia (Figura 2.10). Os reflexos deste mineral são fortemente dependentes da exposição dos planos 001 ao feixe de raios X, e na fração FL o menor tamanho de partícula permite uma melhor aleatorização da posição das partículas, portanto favorecendo reflexos mais intensos. Outra possibilidade é que a individualização deste mineral a partir da massa da rocha tenha sido favorecida durante o processo de moagem e peneiramento, e com isto sua concentração na fração FL foi maior.

Assim como evidenciado nas demais frações, a perda da intensidade dos reflexos na fração FL em ácido cítrico, foi resultado da grande dissolução dos minerais. Os reflexos da augita apresentam maior intensidade quando comparado com as frações mais grossas. Isso fortalece a hipótese de que nas frações mais finas a dissolução da augita foi menor, que é sustentada pelos valores de dissolução do Mg (Tabela 2.6 e Tabela 2.7).

A identificação de alterações de magnetita e maghemita por DRX é bastante complexa porque ambos possuem uma estrutura em espinélio e parâmetros de retículo quase idênticos (KIM et al., 2012), havendo também a presença de ilmenita, cujos reflexos de maior intensidade podem dificultar a identificação dos demais óxidos.

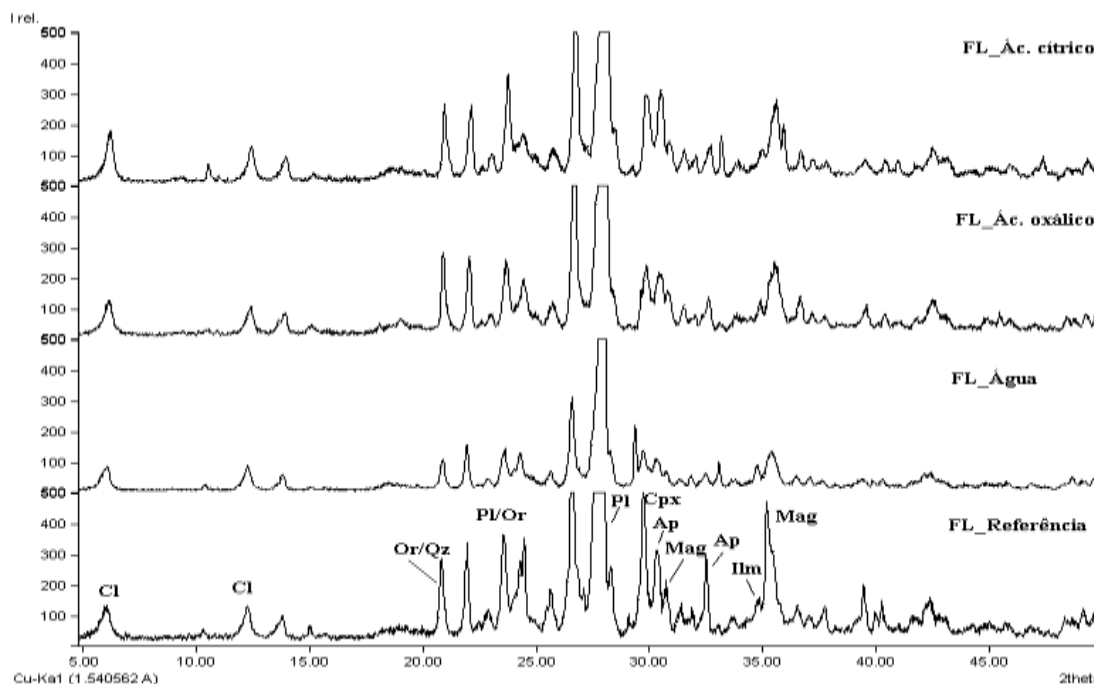


Figura 2.10 - Difractometria de raios-X da fração filler (FL), antes e após ser submetida aos tratamentos com água, ácido oxálico e cítrico a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Ap: apatita; Cpx: clinopiroxênio; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Or: ortoclásio; Pl: plagioclásio; Qz: quartzo

Ao se avaliar os DRX, principalmente AF_Água e FL_Água, são observadas perdas da intensidade dos principais reflexos, por vezes maiores que os tratamentos com ácidos, no entanto, a dissolução de elementos em solução foi pequena. Seguindo o princípio inicialmente proposto, é provável que tenha ocorrido a formação desta camada de alteração no RM, que explica a baixa dissolução e a baixa intensidade de reflexão.

2.3.6 Precipitação e neoformação de compostos

O ensaio realizado não foi favorável à precipitação de novas fases sólidas, menos ainda de fases cristalinas. No entanto, a avaliação termodinâmica é interessante pois fornece indicativos de que as neoformações possam ocorrer em ambientes com estas características, e em prazo maior. Estas indicações termodinâmicas, no entanto, devem ser interpretadas com cuidado pois avaliam a possibilidade de neoformação com base nas relações de energia decorrentes das equações de dissolução dos minerais. A perspectiva termodinâmica compara o estado inicial e o final, desconsiderando as particularidades dos mecanismos e processos envolvidos. Portanto, desconsideram a componente cinética do processo, bem como a existência de barreiras energéticas (energias de ativação) das reações de dissolução e de síntese. No entanto, na falta de meios para avaliar estes aspectos, devido à complexidade do sistema sólido-líquido estudado, os DETMs são úteis na avaliação de neoformações informando, se não aquilo que é provável, pelo menos aquilo que é possível.

Em meio ácido as condições tendem a ser favoráveis à precipitação principalmente para hematita e goethita, com exceção da última extração em ácido oxálico do FL, que atingiu uma condição de subsaturação para todos os óxidos avaliados (Figura 2.4). Do ponto de vista termodinâmico, hematita e goethita são os minerais mais propícios à neoformação, o que provavelmente não ocorreu pelo pouco tempo de avaliação. Porém, geralmente a formação destes óxidos está associada à presença da ferrihidrita, que apresenta rápida polimerização e cuja estrutura e padrões de reflexão variam sob condições específicas de cristalização associadas principalmente a fatores cinéticos.

Em água, as condições de pH elevado, mesmo associadas à baixa atividade de íons, contribuíram para a precipitação de óxidos de Fe e de Al. A precipitação de óxidos de Al é afetada pelo pH da solução, uma vez que em valores de pH acima de 4,5 ocorre a redução da solubilidade do Al (APPELO; POSTMA, 2005; LINDSAY, 1979). A pequena proporção de partículas do tamanho de argila (<2%) em meio ao FL, tal como a baixa cristalinidade dos compostos possivelmente neoformados em meio a uma assembleia cristalina, podem ter sido fatores que dificultaram sua visualização e identificação nos difratogramas.

2.4 Conclusões

Dos elementos de interesse agrônômico, destacam-se o Ca, Mg e K, Fe e P em menor quantidade, que estão distribuídos em feldspatos calco-sódicos e potássicos, augita, apatita, magnetita e ilmenita.

A dissolução dos elementos do RM foi afetada tanto pelas frações de tamanho das partículas quanto pelo tipo de solvente empregado. A dissolução foi predominantemente incongruente, particularmente nos ácidos orgânicos, mas aproxima-se da congruência para Fe e Mn (óxidos de Fe e augita).

Os metais alcalinos terrosos (Ca e Mg) não foram solubilizados em quantidade e sequência semelhantes, como se poderia prever com base nas suas propriedades atômicas, por estarem em minerais de solubilidade diferente. O mesmo ocorreu com elemento Na e K.

O Fe foi o elemento solubilizado em maior quantidade, devido à dissolução congruente dos óxidos metálicos (magnetita, ilmenita) e ainda sua presença na augita, além de sua grande afinidade por complexantes orgânicos. Por isto, a solubilização do Fe predominou na solução de ácido cítrico nas três frações de tamanho, embora tenha sido diferente em valores absolutos.

A estimativa da taxa de dissolução do RM nos diferentes solventes foi em torno de dez vezes maior nos ácidos em comparação com a água.

Referências

- ALI, T.; BYLUND, D.; ESSÉN, S.A.; LUNDSTRÖM, U.S. Liquid extraction of low molecular mass organic acids and hydroxamate siderophores from boreal forest soil. **Soil Biology & Biochemistry**, London, v. 43, n. 13, p. 2417-2422, dec. 2011.
- AKTER, M.; AKAGI, T. Dependence of plant-induced weathering of basalt and andesite on nutrient conditions. **Geochemical Journal**, Nagoya, v. 44, n. 1, p. 137-150, aug. 2010.
- AMRHEIN, C.; SUAREZ, D.L. Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 56, p. 1815-1826, may. 1992.
- BISH, D.L.; REYNOLDS Jr., R.C. Sample preparation for X-ray diffraction: Modern Powder diffraction, Reviews in Mineralogy. 20th Ed. Washington: **Mineralogical Society of America**, Washington, 1989. 369 p.
- BLAKE, R.E.; WALTER, L.M. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70–80 °C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 63, p. 2043–2059, jul. 1999.
- BLUM, A.E.; STILLINGS, L.L. Feldspar dissolution kinetics, Chemical weathering rates of silicate minerals. In: WHITE A.F.; BRANTLEY S.L. (Eds.) **Chemical Weathering of Silicate Minerals**, Pennsylvania: Mineralogical society of America, Washington, 1995. p. 1-583.
- BRASIL. Lei 12.890 de Dezembro de 2013, **Diário oficial da União**, Brasília, 11 dez. 2013, Seção 1, p. 1.
- BRANTLEY, S.L.; STILLING, L. Feldspar dissolution at 25 °C and low pH. **American journal of science**, Madsom, v. 296, p. 101-127, feb. 1996.
- BRANTLEY, S.L.; CHEN, Y. Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. (Eds.), **The chemical weathering rates of silicate minerals**: Mineralogical Society of America, Washington, 1995, pp. 119–172
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, Guildford, v. 19, n. 2, p. 292–305, may. 2009.
- CUDENNEC, Y.; LECERF, A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.179, p. 716–722, mar. 2006.
- DAWSON, C.J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, Guildford, v. 36, p. 14–22, jan. 2011.
- DREVER, J.I.; STILLINGS, L.L. The role of organic acids in mineral weathering. **Colloids Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 120, n. 1, p. 167-181, may, 1997.

- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.
- FARIA, C.A. Evolução Magmática do Sill de Limeira: Petrologia e Geoquímica. 2008. 106 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- GILL, R. **Rochas e processos ígneos: um guia prático**. 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2014. 530p.
- GRIFFITHS, R.P.; BAHAM, J.E.; CALDWELL, B.A. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil. **Soil Biology and Biochemistry**. Great Britain v. 26, n. 3, p. 331–337, 1994.
- GUDBRANDSSON, S.; WOLFF-BOENISCH, D.; GISLASON, S.R. OELKERS, E.H. An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 \leq \text{pH} \leq 11$ and temperatures from 5 to 75 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 75, p. 5496–5509, oct. 2011.
- GUSTAFSSON, J.P. Visual Minteq, 3.1. Stockholm: KTH, Department of Land and Water, Resources Engineering, 2014.
- HELLMANN, R.; TISSERAND, D. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 70, p. 364–383, jan. 2006.
- HUANG, W.H.; KELLER, W.D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. **The American Mineralogist**, Chantilly, v. 55, p. 2076–2094, nov-dec. 1970.
- HUDSON, B. D. Reassessment of Polynov's Ion Mobility Series. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 1101-1103, 1995.
- JACKSON, T.A. Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251–252, p. 78–91, August 2015.
- JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. **Plant and Soil**, Holanda, v. 205, n. 1, p. 25–44, aug. 1998.
- KIM, W.; SUH, C.Y.; CHO, S.W.; ROH, K.M.; KWON, H.; SONG, K.; SHON, I.J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. **Talanta**, London, v.94, p. 348–352, may 2012.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley and Sons Ltd., 1979. 449 p.
- LIU, H.; LI, P.; ZHU, M.; WEI, Y.; SUN, Y. Fe (II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 180, p. 2121–2128, 2007.

MACHADO, F.B.; NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozoicas de parte da borda leste da bacia do Paraná no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, Rio Claro, v. 37, n. 1, p. 64-80, março 2007.

MANNING, D.A.C. How will minerals feed the world in 2050? **Proceedings of the Geologists' Association**, v. 126, n. 1, p. 14–17, feb. 2015.

MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, n. 2, p. 281–294, apr. 2010.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAYS MINERALS, 7, London, 1960. **Proceedings**. London:GeoscienceWord, v.7, 1960. p. 317-327.

MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; RIBEIRO, A.N.; MASCHIO, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 533-545, 2005.

OELKERS, E.H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 65, p. 3703–3719, 2001.

OELKERS, E.H.; SCHOTT, J. Does organic acid adsorption affect alkali-feldspar dissolution rates? **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 151, p. 235–245, 1998.

PAKTUNC, A.D. MODAN: An interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition. **Computers and Geosciences**, Great Britain, v. 24, p. 425-431, jun. 1998.

PONNAMPERUMA, F.N.; TIANCO, E.M. e LOY, T.A. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 102, p. 408-413, 1966.

RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of acid volcanic rocks for stone meal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management**, Miami, v. 1, n. 2, p. 30–35, 2014.

RAMOS, C.G.; QUEROL, X.; OLIVEIRA, M.L.S; PIRES, K; KAUTZMANN; R.M. e OLIVEIRA, L.F.S. A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 512/513, p. 371–380, Apr. 2015.

ROBARGE, W.P. Minerals: solubility. In: LAL, R (Ed). **Encyclopedia of Soil Science**. New York: Taylor e Francis Group, 2006. p. 1-1095.

SCHOTT, J.; BERNER, R.A. X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 47, p. 2233–2240, December 1983.

SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J.; STANJEK, H. From Fe (III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 209, p. 215–223, jan. 1999.

SIMARD, R.R.; KIMPE, C.R.; ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p., 1421–1428, 1992.

SIMARD, R.R.; KIMPE, C.R.; ZIZKA, J. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soils. **Canadian of Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 69, p. 663–675, aug. 1989.

STEFÁNSSON, A.; GÍSLASON, S.R. e ARNÓRSSON, S. Dissolution of primary minerals in natural waters II. Mineral saturation state. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 172, p. 251–276, feb. 2001.

STEVENSON, F.J. Organic matter: micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Eds.) **Micronutrients in Agriculture**, **Soil Science Society of America**, Madison: 1991, p. 145–186.

STILLINGS, L.L.; DREVER, J.I.; BRANTLEY, S.L.; SUN, Y.; OXBURGH, R. Rates of feldspar dissolution at pH 3–7 with 0–8 mM oxalic acid. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 132, n.1, p. 79–89, 1996.

STROBEL, B. W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 169–198, 2001.

TAXIARCHOU, M.; PANIAS, D.; DOUNI, I.; PASPALIARIS, I.; Y KONTOPOULOS, A. Dissolution of magnetite in acidic oxalate solutions. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, Abingdon, v. 107: C37–C41, 1998.

WHITNEY, D. L.; EVANS, B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. **American Mineralogist**, Washington, v. 95, p. 185–187, 2010.

3 ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS DE UM REMINERALIZADOR E EFEITOS NOS ATRIBUTOS DO SOLO AVALIADOS EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

Resumo

Este capítulo teve como objetivo avaliar o potencial de dissolução dos minerais de um remineralizador aplicado ao solo, quantificar os teores de elementos liberados e avaliar os produtos de alteração, assim como a possível neoformação de minerais secundários. Colunas de PVC foram preenchidas com solo e adotados os tratamentos: dose equivalente a 15 Mg ha⁻¹ e controle. As colunas foram mantidas a 45 °C e sob lixiviações semanais num período de 24 semanas. Foram determinadas as concentrações dos elementos nas soluções lixiviadas, também usadas para a elaboração dos diagramas de estabilidade termodinâmica dos minerais. Ao término das 24 semanas as colunas foram desmontadas e nas amostras de solos determinados os teores de elementos trocáveis, usados para calcular o saldo de elementos trocáveis. Também foram determinadas a CTC potencial e efetiva, os teores de Fe e Al extraídos em ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio. A análise de química total foi usada para calcular o balanço de massa e a difratometria de raio-X para a avaliação mineralógica. A dissolução dos minerais do RM contribuiu para o aumento dos teores de íons nas soluções lixiviadas, com destaque ao Ca e Mg, além de Fe, Si e Mn, em menores quantidades. A aplicação do RM não implicou no acréscimo dos teores de Al trocável e não resultou no aumento da sodicidade do solo. Foi possível identificar alterações nos minerais da fração silte, principalmente em plagioclásios e clinopiroxênio, resultante da dissolução preferencial de elementos das estruturas cristalinas. Na fração argila não foi possível identificar alterações em óxidos cristalinos, mas houve aumento no teor de Fe e Al extraídos em OAA apontando para a precipitação de óxidos amorfos ou de baixa cristalinidade.

Palavras chave: Remineralização; Lixiviação; Alteração mineralógica

Abstract

This chapter aimed to evaluate the potential dissolution of the minerals of a remineralizer applied in the soil, quantifying of released elements and evaluate the alteration products, as well as possible neoformation of secondary minerals. Plastic PVC columns were filled with soil and subject to treatments: 15 Mg ha⁻¹ of remineralizer and control. The columns were maintained at 45° C and under leaching, carried out weekly in a period of 24 weeks. The concentrations of elements in the leached solution was measured and used for the preparation of thermodynamic stability diagrams for minerals. At the end of 24 weeks the columns were dismantled and the soil samples analyzed to exchangeable cations, calculate the balance of exchangeable elements. Were also determined the potential and effective CTC, the content of Fe and Al extracted by dithionite-citrate-bicarbonate and ammonium oxalate. The total chemical analysis was used to calculate the mass balance and X-ray diffraction for mineralogical evaluation. The remineralizer dissolution increased the ion content in the leached solutions, especially to Ca and Mg, Fe, Si and Mn, but in smaller quantities. The application of MR did not result in increase of exchangeable Al contents and not resulted in increased sodicity. It was possible to identify changes in the mineral silt fraction, mainly plagioclase and clinopyroxene, resulting from the dissolution of elements of crystal structures. In the clay fraction, it was not possible to identify changes in crystalline oxides, but there was an increase in Fe and Al extracted in ammonium oxalate pointing to the precipitation of amorphous oxides or low crystallinity.

Keywords: Remineralization; Leaching; Mineralogical alteration

3.1 Introdução

Mesmo o remineralizador (RM) sendo proveniente de rochas moídas, a taxa de dissolução dos minerais ainda pode ser lenta e por isto estes materiais são cogitados para fornecer nutrientes às plantas por um período de médio a longo prazo. Logicamente, a dissolução do RM é variável em função das condições do ambiente (solo, clima, plantas e microrganismos, drenagem, etc.) e do próprio RM (mineralogia, granulometria, textura e estrutura da rocha, etc.). Como efeito, Escosteguy e Klamt (1998) afirmam que a dissolução do RM variou em função da composição da rocha e Gillman, Burkett e Coventry (2001), em função da granulometria. Poucos estudos detalham as condições do ambiente, talvez pela dificuldade ou mesmo a impossibilidade de se obter o controle principalmente das condições climáticas e do solo, e por isso a eficácia no fornecimento de nutrientes pelo RM e seu desempenho agrônômico são questionados (HINSINGER et al., 1996; BOLLAND; BAKER, 2000; OSTERROHT, 2003; MANNING, 2010).

Os cálculos teóricos que predizem o comportamento de intemperismo dos minerais levam em consideração os processos e reações em diferentes escalas. Mas neste capítulo serão abordados processos em macro escala, uma vez que descrevem melhor as alterações baseadas em princípios termodinâmicos, permitindo a estimativa da solubilidade dos minerais e da presença e/ou formação de novas fases. Diferentemente do capítulo anterior, envolvendo um sistema simples entre o RM e os solventes, neste a complexidade é maior uma vez que envolve interações do RM com uma fase trocável (solo).

Além da quantificação dos teores de elementos liberados pelo intemperismo dos minerais dos RMs e a compreensão da forma como podem afetar ou interferir na composição do solo, também é importante a identificação dos produtos da alteração, com a possibilidade de neoformação de coloides minerais. Em Melo et al. (2012) são apontados estudos que relatam o aumento dos teores argila em consequência da aplicação de remineralizador em áreas produtivas. No entanto, pode ter ocorrido o incremento de partículas do tamanho da fração argila em virtude da aplicação de doses equivalentes a 300 Mg ha^{-1} . Além disso, a neoformação ou alteração mineralógica não eram focos dos estudos e ainda não foram devidamente esclarecidos mediante experimentações. Outros autores também relatam o aumento da CTC (GILLMAN; BURKETT; COVENTRY, 2001; MELAMED et al., 2009; MANNING, 2010; MELO et al., 2012) e na maioria dos casos pode estar associado ao aumento do pH, uma vez que os solos apresentam predomínio de cargas variáveis em função da mineralogia da fração argila (minerais 1:1 e óxidos).

Considerando que o aumento da temperatura e da lixiviação em colunas contendo solo favorecem a intensificação das reações de intemperismo e consequente liberação de elementos do RM e a alteração dos mesmos, com possibilidade de neoformação de fases secundárias, este capítulo tem como objetivos específicos:

- a) Avaliar o potencial de dissolução dos principais minerais do RM aplicado ao solo por meio de DETM;
- b) Quantificar os teores de elementos dissolvidos do RM e identificar em quais compartimentos do solo são alocados;
- c) Identificar os minerais com maior capacidade em fornecer nutrientes às plantas;
- d) Realizar o balanço de massa com os teores totais de elementos para inferir sobre as perdas no sistema solo-RM; e
- e) Avaliar os produtos da alteração do RM aplicado no solo, assim como a possível neoformação de minerais secundários.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Montagem e condução do experimento

As amostras foram coletadas de um Latossolo Vermelho ácrico típico, localizado em área adjacente às parcelas do experimento de campo descrita no Capítulo 1, (21° 58' 52,3" S; 47° 22' 44,3" W), na profundidade de 0-0,10 m. Após a coleta, o material de solo foi seco, destorroado e peneirado em malha de 4 mm. Uma amostra deste solo foi retirada e usada como referência (tempo 0) enquanto o restante do solo foi usado para a montagem das colunas.

As colunas foram confeccionadas com tubos de PVC de 0,125 m de diâmetro e 0,15 m de altura. Em uma das extremidades, foi colada uma tampa de vedação (“cap”), com um furo de 0,02 m de diâmetro na base para o encaixe de uma mangueira para coleta do lixiviado.

No fundo da coluna, na parte interna, um anel de PVC com aproximadamente 0,02 m de altura serviu de apoio para uma placa de PVC furada (14 furos, com aproximadamente 0,005 m de diâmetro cada furo), para permitir a livre drenagem do solo. Por fim, esta base foi coberta com tecido de poliéster com malha de 200 mesh para evitar a perda de material particulado da coluna (Figura 3.1).

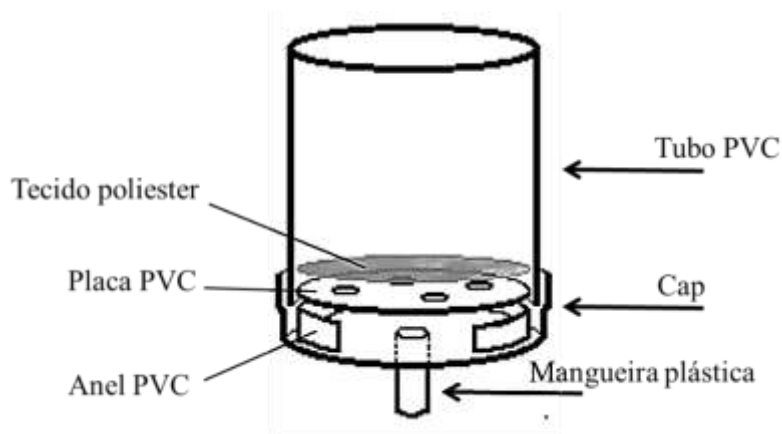


Figura 3.1 - Esquema ilustrando a montagem das colunas de lixiviação

As colunas foram preenchidas com solo, procurando manter o valor de densidade do solo próximo daquele medido no campo, de $1,45 \text{ g cm}^{-3}$. Este valor foi obtido tomando como média amostras de densidade coletadas nas linhas e entre linhas de plantio. Para obter uma coluna de solo com 0,10 m de altura, foi então usado uma massa de 1,6 kg de solo, colocada em cada coluna gradualmente e levemente compactada, quando necessário.

As colunas foram montadas em 22 de julho de 2014 e colocadas em um recipiente para a aplicação de uma lâmina de água destilada capaz de cobrir a coluna para o umedecimento do solo por capilaridade e foram mantidas em repouso por 24 h e posteriormente deixadas sobre bandejas para a drenagem do excesso da água de saturação por aproximadamente 12 h.

No dia seguinte após a drenagem da água, foram aplicados os seguintes tratamentos: RM aplicado em superfície, sem incorporação, numa dose equivalente a 15 Mg ha^{-1} (tratamento G); e o controle (tratamento S), com quatro repetições, totalizando oito colunas. O RM utilizado foi fornecido pela Pedreira Cavinatto Ltda., cuja sede está situada no Município de Limeira, às margens da Rodovia Anhanguera, no km 140 ($22^\circ 36' 32,5'' \text{ S}$; $47^\circ 21' 39,4'' \text{ W}$), no mesmo lote daquele utilizado para os experimentos subsequentes desta tese.

O experimento foi iniciado em 29 de julho de 2014 e teve duração de 24 semanas (até 06 de janeiro de 2015). Após este período, as colunas foram desmontadas, segmentadas de 0-0,05 e de 0,05-0,10 m e as amostras de solo analisadas.

Semanalmente foi aplicado 670 ml de água destilada em cada coluna. Esta quantidade de água foi calculada considerando a média de precipitação anual (1.470 mm em Pirassununga), condensada em 6 meses, para promover a lixiviação intensa dos solutos do solo. Ainda, para acelerar o intemperismo, as colunas com solo foram mantidas em estufa a 45° C .

As colunas foram retiradas da estufa apenas durante as lixiviações semanais. A água foi aplicada gradualmente, com o auxílio de uma proveta, visando manter uma lâmina de água na superfície do solo de aproximadamente 0,02 m de altura. Em função do RM ter sido aplicado em superfície e para evitar a suspensão de partículas do solo, em todas as colunas foi usado um papel filtro sobre o solo (Figura 3.2a e Figura 3.2b). Este papel foi mantido por todo o experimento. O excesso de água aplicada (lixiviado) foi recolhido em frascos plásticos transparentes (Figura 3.2c).

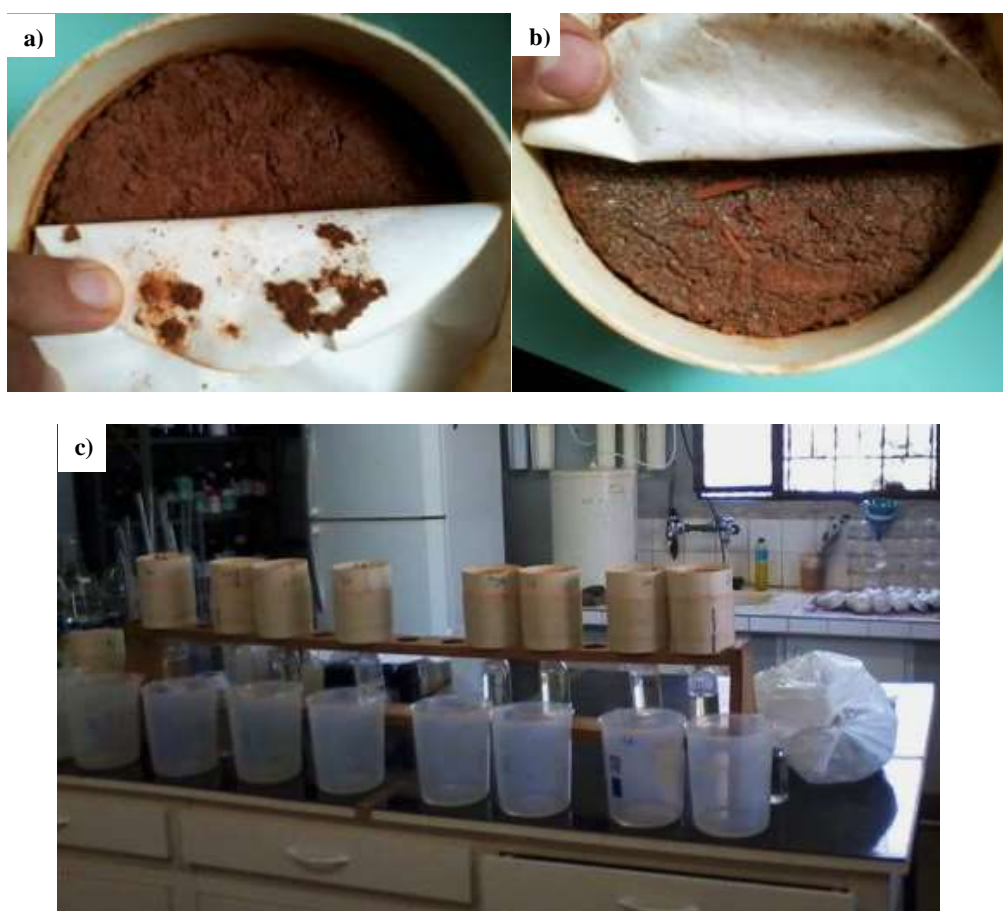


Figura 3.2 - Superfície do solo coberto com papel filtro em uma coluna sem (a) e com remineralizador (b). Etapa de lixiviação das colunas com solo (c)

Com o término da percolação, as colunas retornavam à estufa (45 °C). Em seguida foram medidos o volume de solução lixiviada, a temperatura, a condutividade elétrica e o pH no lixiviado e as amostras da água destilada usadas como controle.

Para o armazenamento dos lixiviados foram adicionadas gotas de HNO₃ 65% para a acidificação da solução até atingir valor de pH próximo a 2 e as amostras mantidas sob refrigeração (GREENBERG; CLESCERI; EATON, 1992).

3.2.2 Análise e avaliação dos lixiviados

As soluções lixiviadas foram analisadas em ICP-OES e determinadas as concentrações dos elementos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Zn (mg L^{-1}). A partir da concentração média dos lixiviados de cada tratamento ($n=4$), descontados os valores da água destilada, a atividade iônica de cada espécie química dos elementos em solução foi estimada pelo software Visual Minteq (2012). O Diagrama de Estabilidade Termodinâmica de Minerais (DETM) para os principais aluminossilicatos foi construído utilizando-se os valores de energia livre de reação (ΔG_0^\ddagger) fornecidos em Lindsay (1979). A atividade foi calculada com base na equação de Davies:

$$-\log \gamma_i = A * z_1^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - B * \mu \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde γ_i : coeficiente da atividade da espécie i ; μ : força iônica; z : carga das espécies; A : é o coeficiente de Debye-Hückel, adotado como 0,51 (25 °C); B : parâmetro de Davies, fixado em 0,3 pelo programa. A força iônica dos lixiviados foi estimada empiricamente com base na equação proposta por (PONNAMPERUMA et al., 1966):

$$\mu = 0,016 * CE \quad \text{Eq. (2)}$$

Com base nas concentrações dos elementos lixiviados foi determinada a massa total de elemento lixiviado em cada tratamento após as 24 semanas:

$$Me_{\text{solução}} = \sum_{n=1}^{24} (C_{EL} * V_L) \quad \text{Eq. (3)}$$

Sendo $Me_{\text{solução}}$: massa total de um elemento “e” em solução após as 24 semanas de lixiviação ($n=24$) (mg); C_{EL} : concentração do elemento no lixiviado (mg L^{-1}); V_L : Volume de solução lixiviado a cada semana (L).

3.2.3 Determinações nos materiais de solo

a) Elementos do complexo sortivo

Todas as amostras de ambos os tratamentos (S e G, com quatro repetições cada) e profundidades de secção (de 0-0,05 e de 0,05-0,10 m) foram usadas nesta análise de fertilidade do solo. Foram adotadas as metodologias propostas por Raij e Quaggio (1983).

O pH foi determinado em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na suspensão solo-solução 1:2,5. As concentrações de P, K, Ca e Mg foram determinadas com uso de resina trocadora de íons. A leitura dos teores de Ca e Mg foi realizada por espectroscopia de absorção atômica (EAA), após a adição de uma solução de lantânio óxido de a 0,2 % para evitar a formação de compostos de baixa dissociação com o fósforo e alumínio. O potássio foi determinado em espectrômetro de absorção atômica (EAA) e o P em espectrofotômetro após o extrato desenvolver coloração azul na solução mediante a adição de solução de molibdato de amônio e ácido ascórbico. Os teores de Na foram obtidos com uso de extrator Mehlich 1 e a leitura realizada em fotômetro de chama. A determinação dos teores de Al trocável foi realizada em solução KCl 1 mol L^{-1} e a leitura realizada em espectrofotômetro, após o desenvolvimento da coloração alaranjada.

A acidez potencial (H+Al) foi determinada pelo método tampão SMP. Os teores de silício obtidos mediante uso do extrator CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm, após o desenvolvimento de coloração azul.

Com os resultados obtidos foram determinados os teores de soma de bases ($\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$), a CTC ($\text{SB} + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) e a saturação por bases ($\text{V}\% = \text{SB} * 100 / \text{CTC}$).

A determinação dos elementos Cu, Zn, Mn e Fe foi realizada mediante o uso de extrator DTPA-TEA (solução contendo ácido dietileno-triaminopenta cético e trietanolamina) a pH 7,3 e o extrato lido em EAA para a obtenção dos teores dos elementos.

b) Determinação da CTC pelo método direto

Esta análise foi realizada nas amostras de solo e no RM íntegro. O método consiste de uma derivação do método preconizado por Gillman (1979) e recomendado para solos intemperizados de regiões tropicais. As amostras foram colocadas em tubos de centrifuga de 50 mL (tipo Falcon), saturadas com uma solução de BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente lavadas com uma solução de BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida o material foi centrifugado, a solução descartada e então foi adicionado uma solução de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. A condutividade da solução é ajustada para $300 \mu\text{S cm}^{-3}$, com uso de água ou da solução de MgSO_4 . A quantidade de Mg^{2+} consumida (adsorvida) foi determinada por espectroscopia de absorção atômica e o valor obtido então usado no cálculo para a determinação da CTC efetiva (CTC_{ef}).

c) Dissolução de óxidos de Fe em solução ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato ácido de amônio (OAA)

Todas as amostras de solo e uma do RM foram submetidas a esta análise. Os óxidos com baixa cristalinidade foram solubilizados após agitação por 4 h em solução de OAA 0,2 mol L⁻¹, em pH 3 e ausência de luz (McKEAGUE, 1978). Os teores de elementos em óxidos de Fe pedogênicos foi determinado em quatro extrações sucessivas com DCB em banho-maria a 75 °C, de acordo com a adaptação proposta por Inda Jr e Kämpf (2003) do método descrito por Mehra e Jackson (1960). Os teores de Al e Fe contidos nos extratos de DCB e OAA foram determinados por espectrometria de absorção atômica (SCHELLMANN, 1983).

d) Difração de raios-X

Apenas uma amostra de 0-0,05 m de cada tratamento foi usada para este estudo pois o RM foi aplicado em superfície. Após a remoção da matéria orgânica das amostras de solo, com peróxido de hidrogênio 30 % (v/v), procedeu-se a lavagem e centrifugação das amostras com acetato de sódio a pH 5,0 para a remoção do excesso de cátions.

Em uma alíquota do material tratado, os óxidos de Fe foram removidos com uso de solução DCB, em banho-maria a 75 °C. No material desferrificado foi separado a fração areia por peneiramento úmido. A fração argila foi separada da fração silte por centrifugação. As frações de areia e silte foram secadas, moídas em almofariz, montadas em lâminas em pó e então irradiadas em aparelho de DRX. Na outra alíquota do material foi realizada a dispersão do solo com a adição de 200 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e colocada em agitador horizontal por 16 horas (120 oscilações/minuto). As frações areia e silte foram separadas e descartadas, fazendo uso apenas da fração argila com óxidos de Fe. Esta amostra de argila foi saturada com K (KCl 1 mol L⁻¹) e as lâminas confeccionadas com o material orientado.

O aparelho de DRX utilizado foi um Miniflex II Desktop X-ray Diffractometer Rigaku, de bancada, com radiação CuK α (0,154056 nm), operado a 30 kV e 15 mA, monocromador de grafite e filtro de Ni. O intervalo de análise foi de 3 a 60° 2 θ , tempo de contagem de 5 segundos/passos e passo de 0,02° 2 θ . Os difratogramas gerados foram interpretados com o auxílio do programa computacional Match! 2.1 (Crystal Impact®) de acordo com os espaçamentos basais e comportamento frente aos tratamentos, além da forma e assimetria dos reflexos. Foram adotados os reflexos do quartzo da amostra como padrão interno.

e) Análise química total do solo

Duas amostras de cada tratamento (de 0-0,05 e de 0,05-0,10 m) foram usadas para representar o valor médio dos teores totais de elementos do solo. Nesta análise foram determinados os teores de Al_2O_3 , BaO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , P_2O_5 , K_2O , SiO_2 , Na_2O , SrO e TiO_2 . Para tanto, optou-se pelo método da fusão das amostras por $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 1.000°C , com posterior dissolução do material em solução contendo ácido nítrico (4 %) + ácido hidrocloreídrico (2 %) e leitura dos teores em aparelho ICP-AES.

A determinação da perda de massa (água e elementos voláteis presentes na rocha) foi realizada após aquecimento do material até cerca de 1.000°C (*loss on ignition* = LOI).

f) Cálculos de balanço de massa e saldo de elementos

O cálculo de balanço de massa foi realizado com base nos teores totais de elementos no solo após o período de lixiviação e realizada para as duas sessões do solo (0-0,05 m e 0,05-0,10 m), conforme demonstrado na Equação (4):

$$\text{Dif}_e = E_G - E_S \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde Dif_e : diferença absoluta de um elemento “e” na amostra de solo (%); E_G : teor do elemento na amostra do tratamento G; e E_S : teor do elemento no controle, ambos expressos em % óxidos. Assim, valores positivos indicam aumento e negativos perda relativa de um elemento.

Para avaliar o montante entre os teores de elementos que foram lixiviados e que permaneceram no complexo de troca do solo ao final do experimento de cada tratamento, foi calculado o saldo total de elementos na coluna, conforme demonstrado na Equação (5):

$$\text{Sf}_e = [\Sigma G (e_{t_{0,05}} + e_{t_{0,10}} + M_{e_{\text{solução}}}) - \Sigma S (e_{t_{0,05}} + e_{t_{0,10}} + M_{e_{\text{solução}}})] \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde Sf_e : saldo final do elemento “e”; $e_{t_{0,05}}$: teor de elemento “e” trocável na camada de 0-0,05m e $e_{t_{0,10}}$: teor de elemento “e” trocável na camada de 0,05-0,10m, ambos convertidos a mg dm^{-3} ; $M_{e_{\text{solução}}}$: massa total do elemento “e” lixiviado. Este cálculo de saldo final também foi realizado para os teores de Fe e Al extraídos em DCB e OAA.

3.2.4 Análises estatísticas

Foram aplicados os testes para a avaliação de normalidade de distribuição dos erros (teste de Lilliefors) e homogeneidade das variâncias (testes de Cochran e Bartlett). A comparação dos valores médios foi realizada pelo teste T de Bonferroni, utilizando-se o programa estatístico Sisvar 4.6. Este teste pode ser usado para dados balanceados ou não. Não é um teste exato e, em algumas situações, o teste de Bonferroni se mostra bastante conservador (fraco).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Dissolução do RM nas colunas de solo

As concentrações de elementos lixiviados ao longo do período de avaliação são apresentados na Figura 3.3. A presença do RM (G) resultou no aumento da concentração de Na, mas não alterou as concentrações de Si dos lixiviados em relação ao controle. Crundwell (2015) descreve três etapas da dissolução dos plagioclásios que podem explicar este comportamento: a primeira consiste da rápida dissolução facilitada do Na a partir da estrutura cristalina; a segunda, da reação do Al com a água, resultando na remoção parcial do Al da superfície do mineral; e a terceira etapa, com remoção parcial do Si em função da reação com o H⁺, ressaltando que as duas últimas etapas são parcialmente independentes.

O Na em solução foi usado como um elemento traçador da dissolução da albita, pois além de ser abundante neste mineral tende a ser solubilizado e, por extensão, lixiviado com mais facilidade que outros íons, conforme observado no ensaio *in vitro* (Capítulo 2) e como proposto por Crundwell (2015). Desta forma, observa-se um rápido aumento dos teores de Na em solução até a 5^a semana, com posterior redução dos teores até a 11^a semana, quando se igualam ao tratamento S, indicando um esgotamento da albita (Figura 3.3).

A contribuição da dissolução dos feldspatos potássicos no aumento dos teores de K em solução foi pequena, limitando-se apenas até a quinta semana de lixiviação. Manning (2010) aponta que a taxa de dissolução de feldspatos potássicos, em condições de laboratório, é de aproximadamente 1,7 vezes menor que a da albita.

Com relação à atividade iônica, para as variáveis $\log H_4SiO_4$ e $\log Al + 3pH$, em ambos os tratamentos (G e S) o comportamento termodinâmico dos lixiviados foi semelhante, sendo possível a distinção de três estágios de dissolução associados com a relação Si:Al em solução: da primeira à 5^a lixiviação é caracterizada pela alta concentração de Si em solução e consequente aumento da atividade de H_4SiO_4 em relação ao Al; da 6^a a 9^a lixiviação corresponde um estágio intermediário, onde há uma ligeira redução das concentrações de Si

em relação ao Al; e, por fim, no último estágio (10^a a 24^a extração), a diminuição da concentração de Si se atenua em relação ao Al. Neste último, possivelmente, a solução atingiu um estado de equilíbrio metaestável com a fase sólida pois, mesmo após sucessivas lixiviações, os valores da concentração e da atividade dos íons Al e Si em solução se mantiveram semelhantes. Neste caso, o valor de atividade de H₄SiO₄ ficou entre 10^{-4,4} e 10^{-4,6} (Figura 3.4).

Ao término do experimento, na avaliação dos teores de elementos trocáveis, não foi constatado incremento do Na trocável (Tabela 3.1) pois, por se tratar de um íon monovalente com baixa energia de ativação associada a maior energia de hidratação, foi facilmente lixiviado.

Os teores de K trocáveis em G, na camada de 0-0,05 m, foram maiores que em S, indicando que possivelmente o K dissolvido ficou retido no complexo de troca (Tabela 3.1).

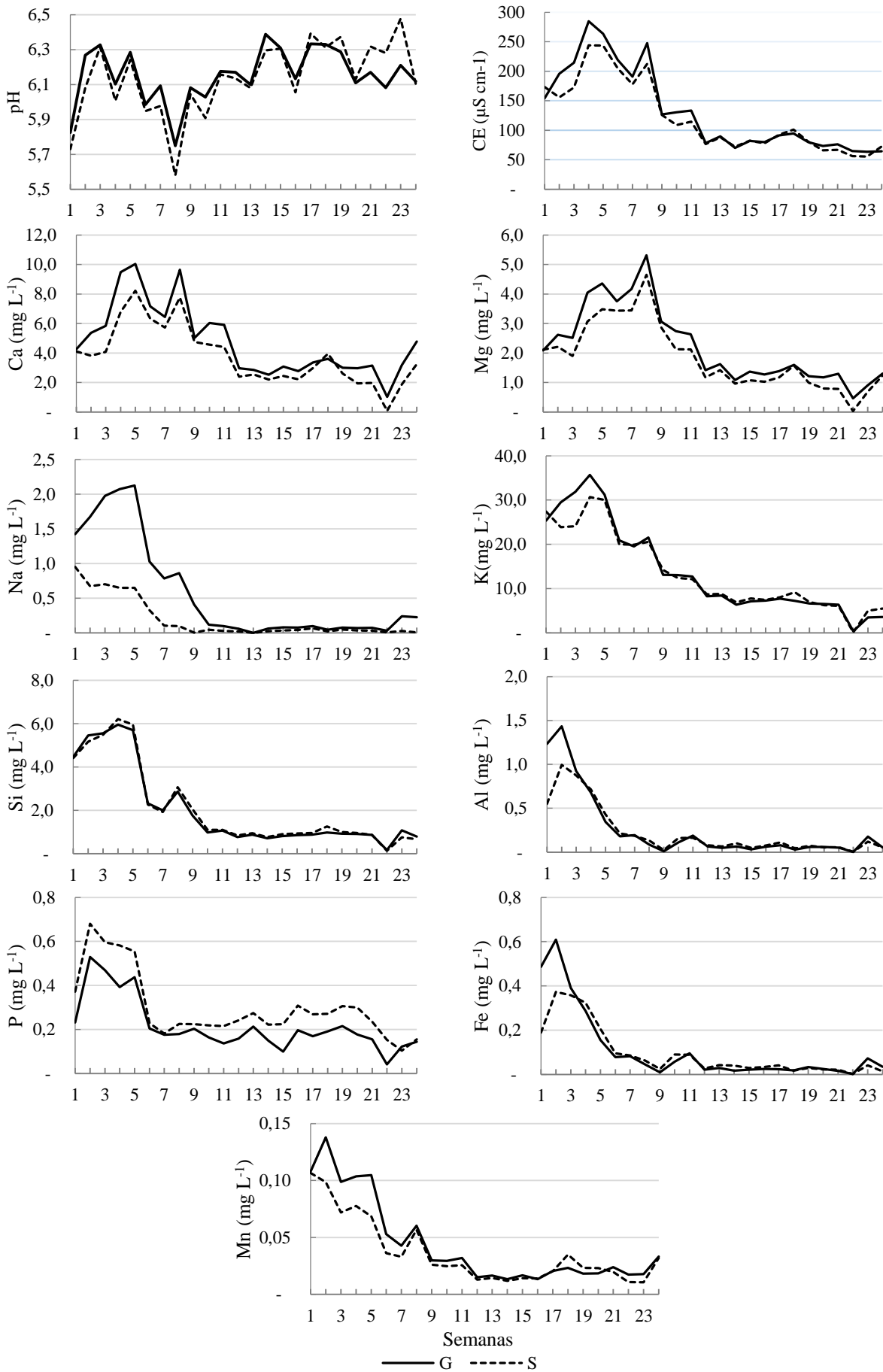


Figura 3.3 - Média dos valores (n=4) de elementos dos lixiviados (semanais) em G (com RM) e S (sem RM)

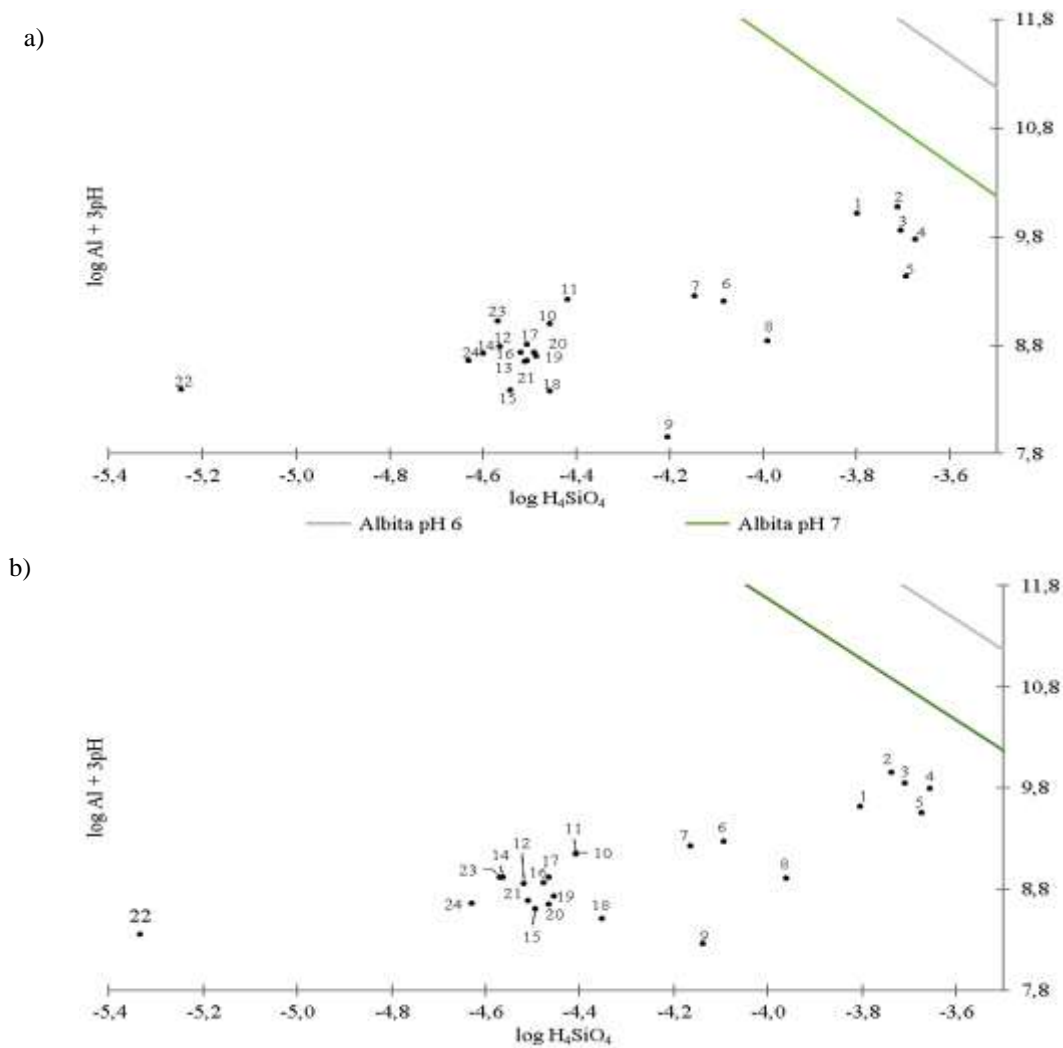


Figura 3.4 – Diagramas de estabilidade termodinâmica de minerais (DET) da albita obtido das soluções lixiviadas das colunas: a) com remineralizador (G) e b) sem remineralizador (S). Numeração de 1 a 24 correspondem as lixiviações semanais

Embora os teores de Si nos lixiviados não tenham sido maiores em G, houve o incremento nos teores de Si trocável no solo em G (Tabela 3.2) e um incremento nos teores de Al extraído em OAA (Tabela 3.4), indicando que o Al dissolvido dos silicatos precipitou na forma de compostos de baixa cristalinidade.

O valor da constante de equilíbrio do piroxênio é aproximadamente 3×10^{31} vezes maior que da albita e conseqüentemente os pontos que representam a atividade das soluções lixiviadas estão a uma distância maior da linha de estabilidade do piroxênio comparado à albita. Por isso não puderam ser plotados nas figuras do DETM (Figura 3.4). A linha da estabilidade do piroxênio cruzaria o eixo das ordenadas em aproximadamente 14.

Tabela 3.1 - Teores dos elementos trocáveis no solo nos tratamentos do experimento em colunas após 24 semanas de lixiviação. G: com remineralizador e S: sem remineralizador. Letra minúscula: comparação entre tratamentos dentro de cada coluna pelo teste de Bonferroni

Trat.	Prof. (m)	pH	Ca	Mg	K	Al	H+Al	SB	CTC _P	CTC _{ef}	P	Na
			mmol _c dm ⁻³						mmol _c kg ⁻¹		mg dm ⁻³	
Referência	0-0,10	4,6	9	0,7	7	2	27	16,9	44,0	20,2	47	8
S	0-0,05	4,6 a	4 b	1,2 a	3,9 a	2 a	27 a	14,4 a	40,9 a	18,9 a	33 b	7 a
	0,05-0,10	4,6 a	6 b	1,6 a	3,1 b	2 a	28 a	10,5 a	38,2 a	19,5 a	34 b	6 a
G	0-0,05	4,7 a	5 b	1,3 a	3,4 ab	2 a	27 a	10,3 a	37,25a	20,0 a	53 a	8 a
	0,05-0,10	4,5 a	12 a	1,7 a	2,3 c	2 a	29 a	16,1 a	45,3 a	20,2 a	31 b	6 a
CV %		1,8	24,8	22,1	9,6	18,3	6,7	25,3	9,8	6,3	33,2	14,7

Tabela 3.2 - Teores de Si e micronutrientes trocáveis no solo nos tratamentos do experimento em colunas. G: com remineralizador e S: sem remineralizador. Letra minúscula: comparação entre tratamentos dentro de cada coluna pelo teste de Bonferroni

Trat.	Prof. (m)	Si	Cu	Fe	Mn	Zn
		mg dm ⁻³				
Ref.	0-0,10	6,5	1,2	26	4,3	2,5
S	0-0,05	6,5 ab	1,2 a	23 a	2,8 b	2,4 a
	0,05-0,10	6,1 b	1,2 a	24 a	3,2 ab	2,4 a
G	0-0,05	7,4 a	1,1 a	24 a	3,0 ab	2,0 a
	0,05-0,10	5,9 b	1,2 a	26 a	3,6 a	2,2 a
CV %		7,4	8,2	8,6	11,0	8,5

O piroxênio, cujo principal representante no RM é a augita, possui importante contribuição no fornecimento de Ca, Mg e Fe, sendo o Ca comum aos plagioclásios e o Fe aos óxidos. Por isso o Mg, além do Mn, foram empregados como elementos traçadores da dissolução do piroxênio. A contribuição do piroxênio para a liberação de Mg e Mn foi pequena tanto no lixiviado como no complexo de troca porque seu intemperismo inicial pode ter resultado na formação de uma superfície de alteração sobre o mineral, que reduziu a dissolução não somente do Mg mas também do Ca, do Fe e Mn (BRANTLE; CHEN, 1995).

Os teores de Ca e Mg dos lixiviados se mantiveram ligeiramente maiores em G ao longo das 24 semanas, o que reflete a lenta e gradual solubilidade do Ca nos plagioclásios e Mg dos piroxênios. Melo et al. (2012) também constataram que a lenta solubilidade do RM contribuiu para a fornecimento de Ca e Mg (trocáveis) durante as 24 semanas.

A partir das variações dos teores de íons lixiviados durante o experimento (Figura 3.3) e pelos DETMs (Figura 3.4), é possível inferir que a maior dissolução do RM, e contribuição na liberação principalmente K, Na, Fe e Mn, ocorreu até aproximadamente a 5ª semana, reduzindo gradativamente até 11ª semana, quando a composição química dos lixiviados de G e S convergem. Apenas os teores de Ca e Mg dos lixiviados tendem a ser ligeiramente maiores em G até a 24ª semana, indicando que o efeito residual do RM no fornecimento destes elementos, intrinsecamente ligados aos plagioclásios e augita, é maior.

Tomando por base os teores finais de elementos após as lixiviações (Tabela 3.3), é possível observar que Ca e Na foram os elementos dissolvidos e lixiviados em maior quantidade em G comparado com S e que apenas o fósforo apresentou maiores valores no controle, ou seja, houve menor perda de fósforo por lixiviação induzida em G. Escosteguy e Klamt (1998) afirmam que a precipitação de óxidos de Fe e de Al pode aumentar a adsorção de alguns elementos. Além disso, estudos também demonstraram a influência dos óxidos de Fe na absorção de fosfatos por meio da interação do ânion com grupos funcionais dos óxidos, sendo esta capacidade maior na goethita que na hematita (SCHWERTMANN, 1991; STUMM, 1992; MESQUITA FILHO; TORRENT, 1993; FONTES; WEED, 1996; PERSSON et al., 1996; CAMARGO et al., 2015).

Tabela 3.3 - Valor médio (n=4) da massa total de elementos lixiviados após 24 semanas

Tratamento	Ca	Mg	K	Al	P	Na	Si	Fe	Cu	Mn
	mg									
S	29,05	14,14	102,10	1,72	2,28	1,47	15,87	0,73	0,06	0,28
G	37,69	17,49	109,02	2,05	1,69	4,49	15,99	0,88	0,05	0,34

Assim como para o Al, o Fe dissolvido do RM não foi lixiviado, mas tendeu a precipitar formando minerais de baixa cristalinidade (ver Tabela 3.4) e por isso os teores totais de Fe lixiviados são baixos.

Potássio foi o elemento mais lixiviado em ambos os tratamentos devido tanto à mobilidade quanto às adubações do solo antes da coleta para o experimento. Houve a redução dos teores de K trocáveis comparados com a amostra de referência por causa desta lixiviação, conforme indicado na Tabela 3.1. Gillman, Burkett e Coventry (2001) também obtiveram elevados teores de K e Na lixiviados em experimentos com colunas com lixiviação simulada (2.750 mm) sendo estes valores proporcionais às doses aplicadas.

Conforme citado por Straaten (2006) e Manning (2010) e concluído por Escosteguy e Klamt (1998), Melo et al. (2012) e Anda, Shamshuddin e Fauziah (2009; 2013), a maior dissolução dos RMs se deve a composição do material, que contém altas proporções de minerais facilmente intemperizáveis, como olivinas, piroxênios, anfibólios e feldspato plagioclásio, associada a condições ambientais. Esses materiais apresentaram capacidade de fornecer macro e micronutrientes necessários à nutrição das plantas, os quais são progressivamente disponibilizados com o incremento das doses aplicadas e com o tempo de permanência no solo.

3.3.2 Balanço de massa e saldo de elementos dissolvidos pelo RM

O RM contribuiu no incremento dos teores da maioria dos elementos, com exceção de Si, Al e Ti. A grande perda relativa de Si na camada de 0-0,05 m em G pode ser resultado da redução das concentrações de SiO_2 pelo acréscimo dos teores dos demais elementos pelo RM. Além disso, houve maior contribuição do RM no suprimento e manutenção dos teores de elementos no solo após o período de lixiviação, enquanto em S a lixiviação resultou na perda de elementos, proporcionando em um aumento relativo de Si (Figura 3.5).

Os incrementos dos teores de Fe e Al em G, na camada inferior da coluna, estão associados ao incremento pelo RM e pela baixa lixiviação destes metais associados a possibilidade da precipitação na forma de óxidos amorfos ou de baixa cristalinidade. Além disso, o aumento dos teores de Al_2O_3 e de TiO_2 em profundidade indica que houve mobilização de partículas a partir da camada superior.

Os resultados obtidos no balanço de massa não predizem em qual compartimento a quantidade de determinado elemento está, se trocável (disponível às plantas) ou na composição de óxidos pedogenéticos. Por isso foi calculado o saldo total de elementos,

permitindo determinar os teores de elementos dos diferentes compartimentos do solo (Figura 3.6):

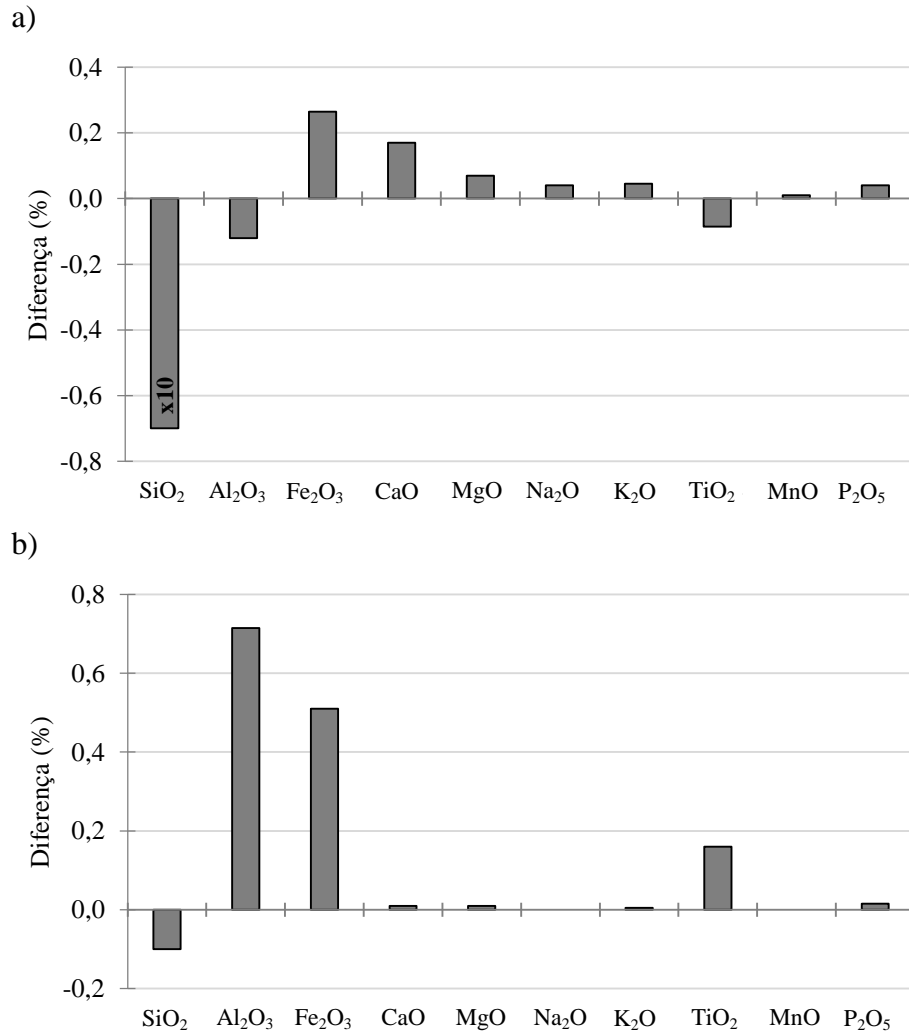


Figura 3.5 - Balanço de massa dos elementos totais de amostras de solo nas camadas a) 0-0,05 m e b) 0,05-0,10 m, calculado após 24 semanas de lixiviação

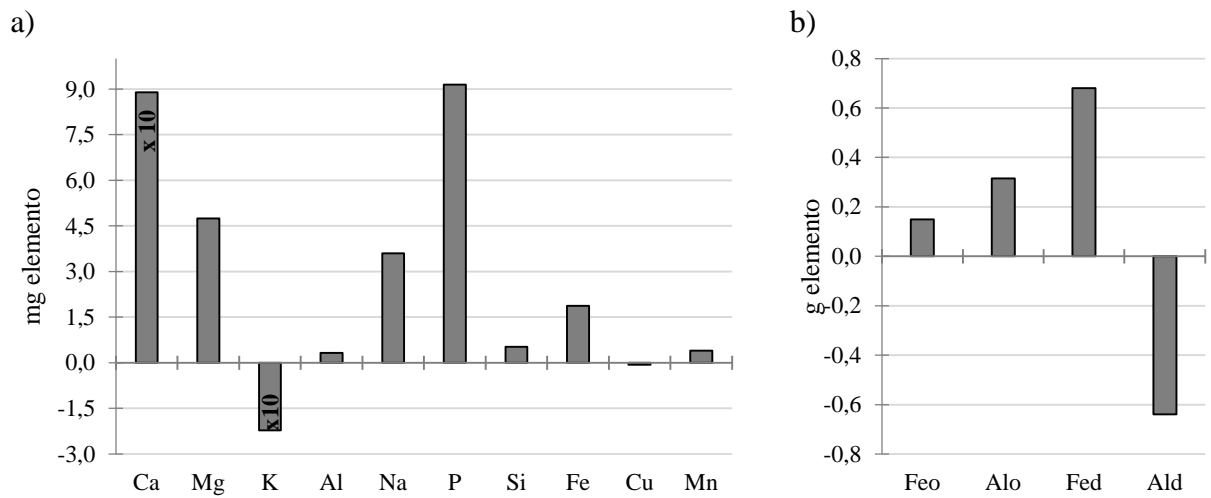


Figura 3.6 - a) Saldo de elementos trocáveis. b) Teores de Fe e Al extraídos em DCB (Fed e Ald) e OAA (Feo e Alo); ambos calculados com base nas amostras de solo das colunas após 24 semanas de lixiviação

Estes valores indicam que o RM contribuiu no fornecimento de todos os elementos trocáveis avaliados, exceto o K (-22,18 mg) e Cu. No caso do Cu, o RM possui pequena quantidade em sua composição (27,3 ppm de Cu). A quantidade de adubo potássico aplicado regularmente na área de cultivo é alta (aproximadamente 30 kg KCl ha⁻¹) enquanto que a quantidade de K presente no RM é baixa (1,6%). Além disso, a dissolução dos feldspatos K é lenta, aproximadamente 10 vezes menor que a anortita (MANNING, 2010) fazendo com que o efeito da contribuição do RM em fornecer K trocável seja diluído. O balanço negativo sugere que outros elementos liberados pelo RM, estejam deslocando o K da troca para a solução, e aumentando sua lixiviação.

O Ca teve maior contribuição (88,94 mg) dada a dissolução dos plagioclásios cálcicos, enquanto o Mg e Mn estão associados aos clinopiroxênios. A dissolução da albita foi responsável pelo pequeno incremento nos teores de Na (lixiviado) e a apatita pelo fornecimento de fósforo. O efeito do RM no fornecimento de Fe e Al trocáveis foi baixo, conforme mencionado anteriormente, mas na Figura 3.5b é possível visualizar que a contribuição do RM no aumento dos teores de Fe_o, Fe_d e Al_o.

3.3.3 Alterações mineralógicas

A proporção de RM na fração areia ficou abaixo do limite de detecção pela difratometria, sendo identificados apenas reflexos de quartzo.

Na fração silte em G foi identificada a presença de um filossilicato, possivelmente clorita, que apresentou os reflexos ligeiramente deslocados para ângulos menores (expansão da estrutura), mesmo após a correção com o uso do padrão interno (quartzo), indicando que pode se tratar de clorita interestratificada (Figura 3.7a). O aumento da intensidade do reflexo próximo a 12° 2θ pode estar associado à sobreposição do reflexo da ilmenita com o da clorita, dada a presença daquele mineral no RM.

Também foram identificados reflexos que remetem à presença de plagioclásios e de clinopiroxênio (Figura 3.7b) em pequena quantidade.

Os reflexos destes minerais apresentam poucas alterações nos padrões de reflexão, tal como aumento do espaçamento basal, resultantes do intemperismo e dissolução dos minerais do RM em meio à fração silte, possivelmente em função da mistura com a assembleia mineralógica do solo. As alterações dos plagioclásios estão associadas ao aumento do espaçamento basal junto ao reflexo do quartzo, além de pequenos reflexos com maior largura a meia altura (LMA). Menor intensidade e aumento da LMA nos clinopiroxênios também

foram observados. Não foram observadas alterações significativas nos padrões de reflexão de ilmenita e magnetita.

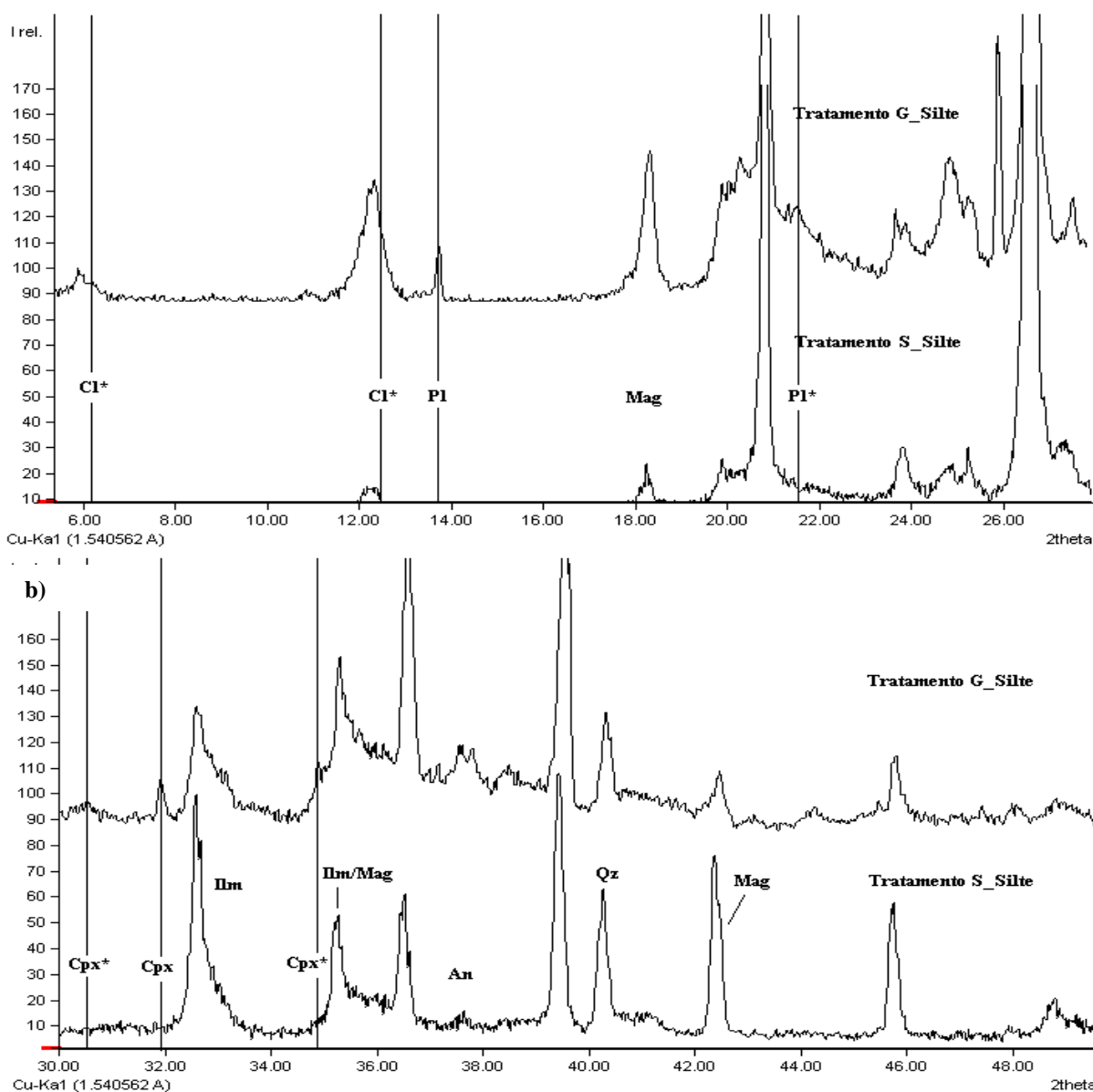


Figura 3.7 – Difractometria de raios-X das frações silte em G: com remineralizador e S: sem remineralizador, na camada de 0-0,05 m. An: anatásio; Cl: clorita; Cpx: clinopiroxênio; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Pl: plagioclásio. *Mineral com algum padrão de alteração

3.3.4 Precipitação de fases secundárias

Para os óxidos de Fe é apontada condição termodinâmica favorável à precipitação de óxidos, dada a distância dos pontos até a linha de estabilidade destes minerais (Figura 3.8).

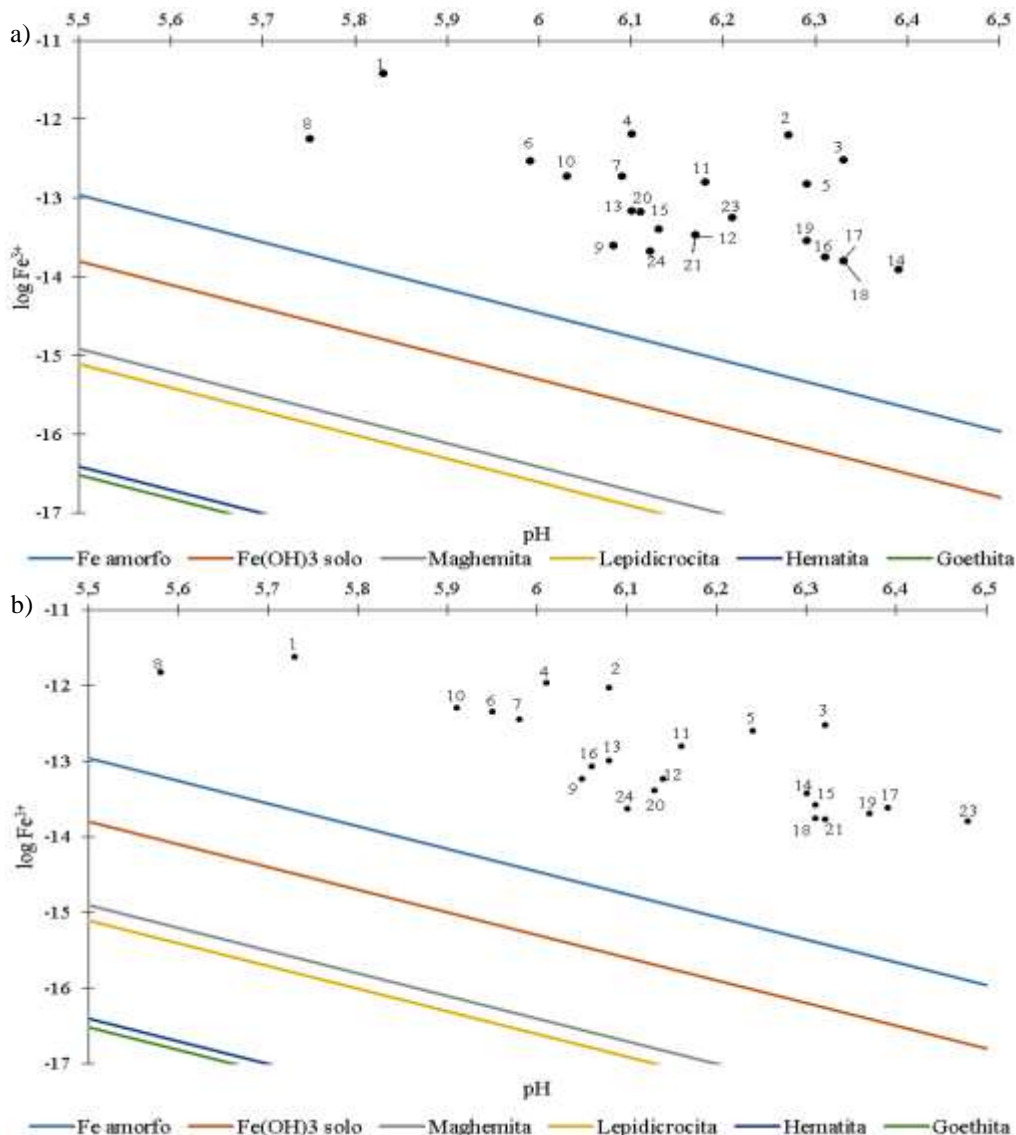


Figura 3.8 – Diagramas de estabilidade termodinâmica de óxidos de Fe obtido das soluções lixiviadas das colunas: a) G: com remineralizador e b) S; sem remineralizador. Numeração de 1 a 24 correspondem as lixiviações semanais

O produto da solubilidade médio ($p\text{Fe}^{3+} + 3 \cdot p\text{OH}$) dos lixiviados após as 24 semanas foi de $35,14 \pm 2,06$ para G e de $35,11 \pm 2,01$ para S. Comparando estes valores com os estabelecidos para os óxidos de Fe (COSTA; BIGHAM, 2009), é possível afirmar que o meio é mais favorável à precipitação de lepidocrocita (34,8) e possivelmente ferrihidrita (38-39,5). A lepidocrocita tem sua formação favorecida pela rápida oxidação de Fe^{2+} , enquanto ferrihidrita está associada a condições de intensa e rápida liberação de Fe no sistema, como a que parece ter ocorrido em G (SCHWERTMANN, 1985; COSTA; BIGHAM, 2009).

O comportamento da atividade de Al foi semelhante ao do Fe para ambos os tratamentos, também com condição favorável à precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo e gibbsita (Figura 3.9). Para ambos os tratamentos (G e S), o comportamento termodinâmico das

soluções para a precipitação de óxidos foi semelhante, dada a ocorrência natural no solo. Mas como em G foram adicionados minerais primários fontes de Fe e Al, tais como clinopiroxênio e óxidos de Fe e Ti primários (ilmenita e magnetita), houve a liberação destes metais que, conseqüentemente, precipitaram.

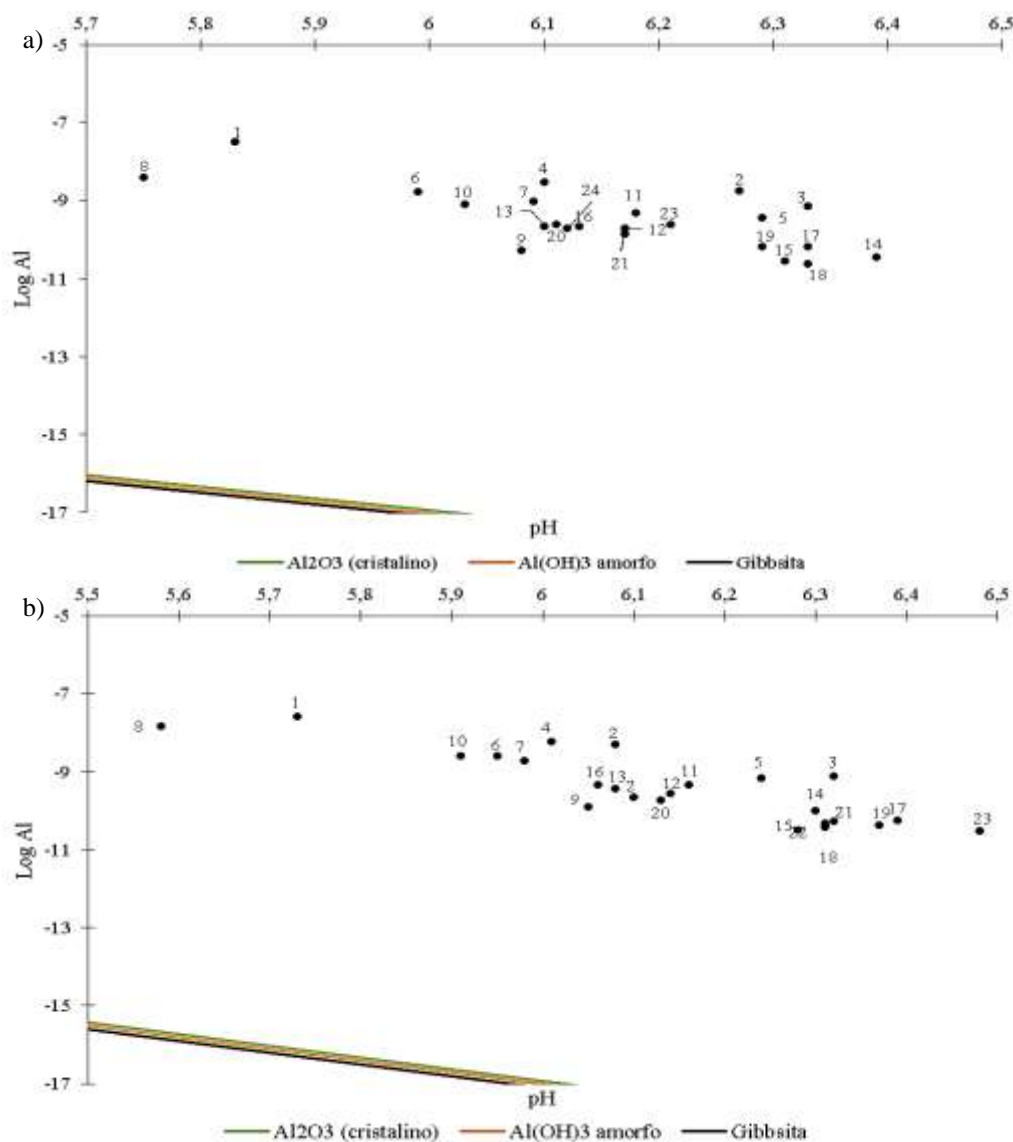


Figura 3.9 – Diagramas de estabilidade termodinâmica de óxidos de Al obtido das soluções lixiviadas das colunas: a) G (com RM) e b) S (sem RM). Numeração de 1 a 24 correspondem as lixiviações semanais

Houve o aumento nos teores de Fe e Al extraídos em OAA nas amostras de solo do tratamento G na camada de 0-0,05 m (Tabela 3.4). Este resultado pode ser tomado como evidência de que houve a precipitação de compostos de baixa cristalinidade, tanto de Fe como de Al. O aumento dos teores de óxidos de baixa cristalinidade pode ter contribuído para a redução da lixiviação do P em G, conforme observado na Tabela 3.1.

Foram determinados os teores de Fe e Al extraídos em DCB e OAA no RM e com base no valor obtido, estimou-se a contribuição dos teores de Fe_o do RM, aplicado na dose correspondente a 15 Mg ha^{-1} . Esta contribuição seria, no máximo, de 10 % dos teores do controle, enquanto em Al_o essa contribuição seria menor que 1 %. Porém em G, após o período de lixiviação, o incremento nos teores de Fe_o e Al_o foi próximo a 20 %, corroborando a ideia de que houve precipitação de óxidos amorfos.

Tabela 3.4 - Teores de Fe e Al extraídos com solução DCB (d) e OAA (o). S: sem remineralizador e G: com remineralizador. Letra minúscula: comparação entre tratamentos dentro de cada coluna pelo teste de Bonferroni

Trat.	Prof. (m)	$g \text{ kg}^{-1}$			
		Fe_o	Fe_d	Al_o	Al_d
RM	-	1,73	3,51	0,31	1,58
S	0-0,05	0,56 b	19,40 a	1,02 b	4,05 a
	0,05-0,10	0,56 b	20,74 a	1,01 b	4,00 a
G	0-0,05	0,69 a	19,29 a	1,18 a	4,56 a
	0,05-0,10	0,61 b	20,08 a	1,23 a	4,31 a
CV%		5,6	5,7	6,5	12,7

Alguns estudos apontam que os teores de Fe_o podem ser usados como uma forma simples de estimar a concentração de ferrihidrita no solo utilizando o fator de 0,17 ($Fe_{Fh} \leq 20\% Fe_o$). Não é uma medida precisa, mas um indicador disponível para a presença de ferrihidrita (SCHWERTMANN; SCHULZE; MURAD, 1982; PARFITT; CHILDS 1988; CHILDS; MATSUE; YOSHINAGA, 1991) e útil para efeito de cálculo da possível contribuição neste estudo. Foi adotado o valor médio para a CTC da ferrihidrita de $850 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (ULERY, 2006) para a elaboração da Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Valores estimados de ferrihidrita (Fe_{Fh}) e da contribuição na CTC do solo

Trat.	Prof. (m)	$g \text{ kg}^{-1}$	
		Fe_{Fh}	CTC $_{Fh}$ est mmol_c
S	0-0,05	0,095	0,08
	0,05-0,10	0,095	0,08
G	0-0,05	0,117	0,10
	0,05-0,10	0,104	0,09

O aumento da CTC estimado em função da precipitação de óxidos de Fe amorfos parece não ter contribuído para o aumento tanto da CTC do solo, conforme mostrado na Tabela 3.1, já que não houve diferença estatística entre os tratamentos. Gillman, Burkett e Coventry (2001) reportam pequeno aumento da CTC efetiva em solos com RM nas doses de 25 e 50 Mg ha^{-1} após seis semanas de lixiviação. Porém, além das elevadas doses, foi reportado

aumento do pH, que seria uma contribuição indireta ao aumento das cargas variáveis dos minerais de argila.

A medição da CTC efetiva do RM íntegro foi de $62,1 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Com base nisto, sua contribuição no aumento da CTC seria de aproximadamente $1,3 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no solo, o que não resultou em diferença significativa entre os tratamentos. Para estudos onde são aplicadas doses de RM superiores a 50 Mg ha^{-1} (GILLMAN; BURKETT; COVENTRY, 2001) a contribuição do efeito da CTC do próprio RM pode afetar de forma mais contrastante a CTC do solo.

Resultados obtidos das análises mineralógicas, de amostras sem eliminação dos óxidos de ferro, também sugerem a precipitação de fases secundárias no solo em função da aplicação do RM. Em concordância com o aumento de Fe e Al medidos nas dissoluções seletivas, principalmente com o OAA, e com os DETM, também foram observadas feições que podem estar relacionadas à precipitação de fases secundárias oxídicas pouco cristalinas (Figura 3.10). De fato, estudos ressaltam a dificuldade na avaliação de ferrihidrita por DRX por causa do pequeno tamanho e baixa cristalinidade dos minerais (COSTA; BIGHAM, 2009).

Na camada de 0-0,05 m em G a maior intensidade de ruído e um pequeno aumento na intensidade dos reflexos nos espaçamentos de 0,418 e 0,265 nm podem estar relacionados ao aumento dos teores de goethita (Gt) além da ocorrência de ferrihidrita (Fh). Embora a identificação de lepidocrocita seja dificultada pela sua baixa cristalinidade e relativa variabilidade na morfologia, foram identificados pequenos reflexos que podem ser um indício de sua presença no solo. Tanto a ferrihidrita como a lepidocrocita seriam o produto da neoformação de minerais pela dissolução do Fe do RM. Embora a interpretação do aumento de intensidade de reflexos, sem o uso de um padrão interno, seja temerosa, especula-se sobre a possibilidade de que o aumento de Fe em solução tenha permitido a retomada de crescimento das partículas de goethita já presentes no solo, em paralelo com a possível precipitação de fases amorfas ou pouco cristalinas.

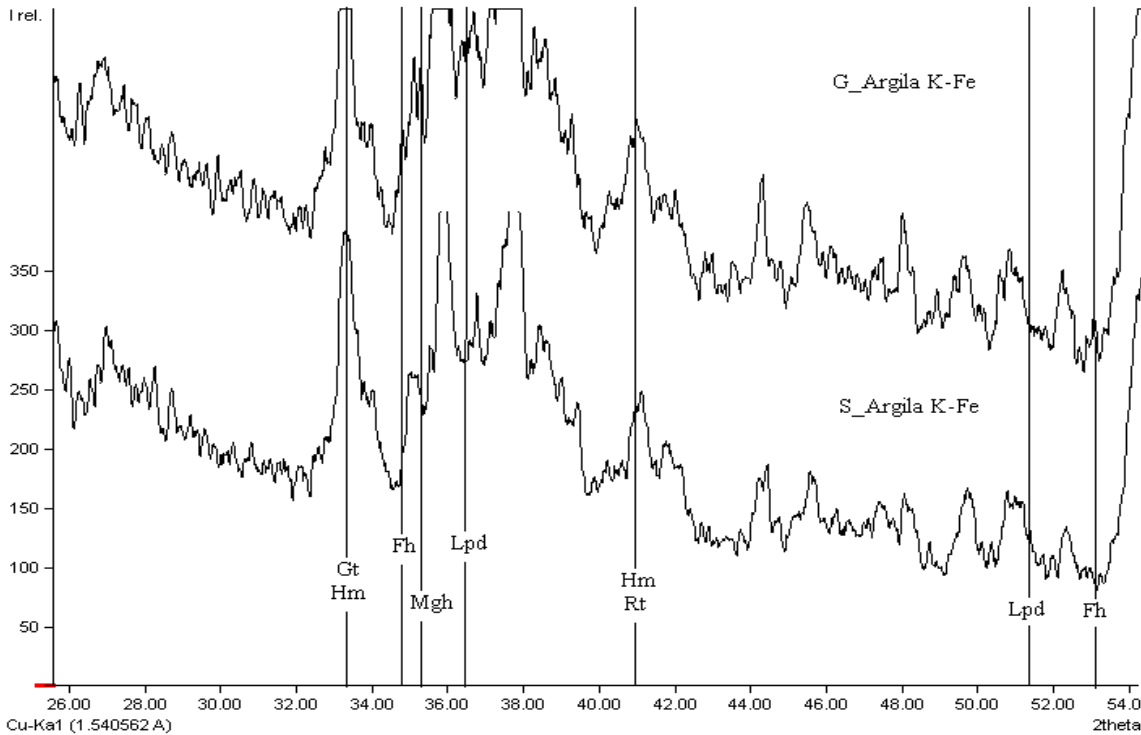


Figura 3.10 - Difratoograma das amostras de argila com ferro saturada com K obtido do experimento de colunas, na profundidade de 0-0,05 m. G: com remineralizador e S: sem remineralizador. Fh: ferrihidrita; Gt: goethita; Hm: hematita; Lpd: lepidocrocita; Mgh: maghemita; Rt: rutílio

3.4 Conclusão

A dissolução dos minerais do RM, em G, contribuiu para o aumento dos teores de íons nas soluções lixiviadas. Maior efeito residual foi observado para os íons Ca, Mg e Na até aproximadamente a 11^a semana.

Em G houve incremento nos teores de elementos trocáveis no solo na seguinte sequência: Ca > P > Mg > Na > Fe > Si > Mn. Além disso, a aplicação de RM não implicou no acréscimo dos teores de Al trocável, que é tóxico às plantas, e o fornecimento de Na não resultou no aumento da sodicidade do solo. O potássio foi o elemento mais lixiviado, obtendo ao final do experimento um saldo negativo no complexo de troca.

Por meio do balanço de massa foi possível inferir as perdas e ganhos relativos nos teores de elementos totais associados ao efeito da aplicação do RM, com destaque para o efeito da diluição dos teores de Si.

Na mineralogia, foi possível identificar alterações principalmente nos plagioclásios e clinopiroxênio, além de ser identificada a presença de um filossilicato, possivelmente clorita que aparenta interestratificação. Alterações nos difratogramas corroboram a precipitação de fases oxídicas.

De fato, houve aumento no teor de óxidos de Fe e Al amorfos ou de baixa cristalinidade, em concordância com os DETMs.

Referências

- ANDA, M.; CHITTLEBOROUGH, D.J.; FITZPATRICK, R.W. Assessing parent material uniformity of a red and black soil complex in the landscapes. **Catena**, Amsterdam, v. 78, n. 2, p. 142-153, aug. 2009.
- ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH C.I. Increasing negative charge and nutrient contents of a highly weathered soil using basalt and rice husk to promote cocoa growth under field conditions. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam v. 132, p. 1-11, aug. 2013.
- BOLLAND, M. D. A.; BAKER, M. J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 56, n. 1, p. 59-68, jul. 2000.
- BRANTLEY, S.L.; CHEN, Y. Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. (Eds.). **The chemical weathering rates of silicate minerals**: Mineralogical Society of America, Washington, 1995, p. 119–172.
- CAMARGO, L.A.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L.R.F.; BARBOSA, R.S.; PEREIRA, G.T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251/252, p. 124–132, 2015.
- CHILDS, C.W.; MATSUE, N.; YOSHINAGA, N. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. **Soil Science & Plant Nutrition**, Tokyo, v. 37, n. 2, p. 299-311, may 1991.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: ALLEONI, L.R.R.; MELO, V.F. (Eds). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. Cap. I, p. 1-72.
- CRUNDWELL, F.K. The mechanism of dissolution of the feldspars: Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 151, n. 1, p. 151–162, jan. 2015.
- ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLAMT, E. Basalto moído como fonte de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 11-20, 1998.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: Relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 37-51, jul. 1996.
- GILLMAN, G.P. A proposed method or the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, n. 1, p. 129-139, dec. 1979.
- GILLMAN, G.P.; BURKETT, D.C.; COVENTRY, R.J. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 1, n. 39, p. 799–811, apr. 2001.

- GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association (APHA): Washington, 1992, p. 354.
- HINSINGER, E.; BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. **Fertilizer Research**, Holanda, v. 45, p. 69-79, 1996.
- MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, p. 281–294, 2010.
- MARTINS, E.S. Proposta de critérios de normatização de rochas silicáticas como fontes de nutrientes e condicionadores de solo. In: II Congresso Brasileiro de Rochagem, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: Petrobras: Embrapa, 2013. p. 1-167.
- MELAMED, R., GASPAR, J.C., MIEKELEY, N. Pó de Rocha como Fertilizante Alternativo para Sistemas de Produção Sustentáveis em Solos Tropicais. Brasília: Cetem/mct, 2009. p. 26 (Série estudos e documentos 72).
- MELO, V.F.; UCHÔA, S.C.P.; DIAS, F.O.; BARBOSA, G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta amazônica**, Manaus, v. 42, p. 471-476, 2012.
- MESQUITA FILHO, M.V. & TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from Cerrado Region (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 58, n. 1-2, p. 107-123, aug. 1993.
- OSTERROHT, M. V. Rochagem Para Que? **Agroecologia Hoje**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 12-15, 2003.
- PARJTT, R. L.; CHILDS, C.W. Estimation of Forms of Fe and Al: A Review, and Analysis of Contrasting Soils by Dissolution and Moessbauer Methods. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 26, n. 1, p. 121-44, apr. 1988.
- PERSSON, P.; NILSSON, N.; SOBERG, S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide–aqueous interface. **Journal of colloid and interface science**, New York. v. 177, p. 263–275, jan. 1996.
- PONNAMPERUMA, F.N.; TIANCO, E.M. e LOY, T.A. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 102, p. 408-413, 1966.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas, Instituto Agrônômico (Boletim técnico, 81), 1983. 31p.
- RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of acid volcanic rocks for stone meal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management**, Amsterdam, v.1-2, p. 30–35, jan. 2014.

SCHELLMANN, W. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. Lateritisation Processes. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 2, São Paulo, 1983. Anais. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 1983. p. 119-135.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G.; MURAD, E. Identification of Ferrihydrite in Soils by Dissolution Kinetics, Differential X-ray Diffraction, and Mossbauer Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 4, p. 869-875, jul. 1982.

SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. **Advances in soil science**: Springer; v. 1, n. 1, p. 171-200, aug, 1958.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, Holanda, v. 130, n. 1, p. 1-25, aug. 1991.

STUMM, W. Chemistry of the solid–water interface Processes at the Mineral–Water and Particle–Water Interface in Natural Systems. 3th. New York: Wiley, 1992.

STRAATEN, P. van, 2006. Farming with Rocks and Minerals: Challenges and Opportunities. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 732-747, 2006.

ULERY, A.L. Amorphous minerals. In: LAL, R., ed. **Encyclopedia of Soil Science**. Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, 2006. 2.ed. p. 93-96.

4 ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS DE UM REMINERALIZADOR AVALIADAS EM VASOS VEGETADOS E COM LIXIVIAÇÃO

Resumo

O objetivo deste capítulo foi compreender o efeito das plantas sobre o intemperismo e dissolução de um remineralizador aplicado no solo em um experimento em vasos. Vasos plásticos foram preenchidos com solo e aplicados os tratamentos: dose equivalente a 15 Mg ha⁻¹ em superfície (GS), incorporado a 0,04 m (GI) e controle (S). Foi mantido o regime de lixiviações semanal por um período de 24 semanas e determinadas as concentrações dos elementos nas soluções lixiviadas, também usadas para a elaboração dos diagramas de estabilidade termodinâmica dos minerais. Os vasos foram cultivados com aveia e milho e a cada 8 semanas um conjunto de vasos foi desmontado para a análise do solo e da planta: determinação dos teores de nutrientes no tecido vegetal e do complexo sortivo do solo, usados para calcular o saldo de elementos trocáveis; a CTC potencial e efetiva; os teores de Fe e Al extraídos em ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio; química total, para calcular o balanço de massa; e feita a avaliação mineralógica por difração de raios-X. Os teores de elementos que tiveram aumento em função da aplicação do remineralizador foram Ca > Na > Mg > Fe, dos quais Ca e Mg tiveram maior efeito residual. A maior contribuição no fornecimento dos elementos se deu pelo intemperismo dos plagioclásios e do clinopiroxênio concordando com os resultado da avaliação mineralógica, enquanto que os feldspatos potássicos tiveram pouca contribuição no fornecimento de K pela pequena taxa de dissolução do mineral no remineralizador. Não houve indícios de precipitação de fases sólidas, quer na dissolução seletiva, quer nos difratogramas, pois as plantas podem ter atuado como um dreno adicional, diminuindo a atividade iônica na solução.

Palavras chave: Remineralização; Dissolução; Cultivo em vaso; Intemperismo

Abstract

The purpose of this chapter is to evaluate the effect of plants on weathering and dissolution of a remineralizer applied to the soil in a pot experiment. Plastic pots were filled with soil and the following treatments were applied: dose equivalent to 15 Mg ha⁻¹ at surface (GS), incorporated into soil down to 0,04 m (GI) and control (S). A weekly leaching regime for a period of 24 weeks was established and the concentration of elements was determined in the leached solution. The pots were planted with grass and every eight weeks a set of pots was disassembled for the analysis of soil and plant. The concentration of macro and micro nutrients in plant tissue, sortive soil complex, total composition and in the leachate were used to calculate the balance of exchangeable elements; the total and effective CEC; the total mass balance elements. Neofornation of solid phases were assessed by Fe and Al contents in dithionite citrate bicarbonate and ammonium oxalate extracts and mineralogy by X ray diffraction. The contents of elements that were increased by applying the RM in both GS and GI were Ca > Na > Mg > Fe, of which Ca and Mg had higher residual effect. The greatest contribution in providing the elements given by the weathering of plagioclase and clinopyroxene, according to the results of mineralogical evaluation, while K-feldspars had little contribution. There was no evidence of solid phases precipitation, either in selective dissolution extracts or the X ray diffraction patterns. The plants may have acted as an additional drain, reducing the ion activity in solution.

Keywords: Remineralization; Dissolution; Growing in pots; Weathering

4.1 Introdução

Alguns autores tratam a lenta solubilidade dos remineralizadores (RMs) como um fator positivo, pois reduzem as perdas dos nutrientes por lixiviação, afirmando assim tratar-se de uma oferta equilibrada dos nutrientes às plantas (STRAATEN, 2006; GILMAN; BURKETT; COVENTRY, 2001). Porém, outros afirmam que esta solubilidade é lenta demais para atender às demandas nutricionais de culturas de ciclo curto e/ou de elevado potencial produtivo. Segundo Bolland e Baker (2000), a eficiência dos RMs não pode ser comparada a de fertilizantes sintéticos em função da baixa solubilidade dos minerais, mesmo com a aplicação de 20 Mg ha⁻¹, e que os custos operacionais com a aplicação do RM também o tornam uma alternativa inviável.

Contudo, muitos destes estudos abordam, prioritariamente, o efeito resposta da aplicação dos RMs (ou diferentes doses do mesmo) na fertilidade do solo e/ou na produtividade das culturas, sem abordar os fatores associados à dissolução e aos efeitos do intemperismo na alteração do RM no solo. A mineralogia do solo, a composição da solução do solo e a estabilidade dos minerais aplicados afetam na solubilidade dos RMs e, conseqüentemente, sua resposta no solo. Por isso a compreensão dos mecanismos associados a estes fatores poderá contribuir na adoção de formas mais adequadas e efetivas no uso dos RM.

As pesquisas de mineralogia desenvolvidas entre as décadas de 1970 e 1990 tratam extensivamente do intemperismo de rochas e minerais. No entanto os RMs, além de finamente moídos, são misturados ao solo e a mineralogia de ambos pode ser bastante distinta, fazendo com que o desequilíbrio químico favoreça a dissolução mais rápida dos minerais da rocha.

Outro fator que pode ser manipulado para aumentar a taxa de dissolução do RM é o manejo do solo e do cultivo de plantas. Taxas de dissolução de minerais e rochas estimadas em bacias hidrográficas podem ser de 10 a 1.000 vezes maiores que aquelas medidas em laboratório (BRANTLEY; CHEN, 1995). Já é conhecida a eficiência de plantas cultivadas no intemperismo de minerais no solo, uma vez que exercem importante papel na manutenção da microbiota do solo e principalmente na produção de exsudatos radiculares. Elas têm a capacidade de alterar o ambiente no qual se desenvolvem afetando a concentração dos íons e o potencial eletroquímico da solução, a concentração de ácidos e quelantes orgânicos, dentre outros. Os exsudatos radiculares apresentam importante papel na complexação de metais tanto para a liberação e assimilação de elementos essenciais ao metabolismo das plantas, tais como Fe, P e Zn, como para a redução da atividade de compostos tóxicos, a exemplo do Al³⁺. Condições de estresse ou déficit nutricionais também podem promover o aumento da

concentração destes exsudados (RYAN; DELHAIZE; JONES, 2001; DAKORA; PHILLIPS, 2002; MENOSSO et al., 2001).

As propriedades complexantes dos ácidos exsudados pelas plantas, mesmo em baixas concentrações, promovem o enfraquecimento das ligações metal-oxigênio da superfície do mineral, dissolvendo silicatos mesmo em condições próximas à neutralidade, onde os mecanismos associados a desprotonação são limitados. Tanto a respiração pelas plantas como pelos microrganismos contribuem para a mudança na pressão parcial de CO₂ na rizosfera, contribuindo na indução do intemperismo de rochas silicatadas (HINSINGER et al., 2001). Harley e Gilkes (2000) e Rauland-Rasmaussés (1998) também afirmam que os ácidos orgânicos possuem ação efetiva na dissolução de minerais, tais como feldspatos e olivinas.

Além da abordagem sobre a dissolução do RM, o presente capítulo trata de avaliar as alterações dos minerais do RM pois ainda são poucos os estudos que abordam a neoformação de fases secundárias pelo intemperismo dos RM, aqui associado ao cultivo de plantas. Alguns trabalhos demonstraram um pequeno aumento da CTC do solo, embora significativo, após a aplicação do RM (BLUM et al., 1989; ESCOSTEGUY; KLAMT, 1998). No entanto, estes trabalhos não investigam a origem da alteração da CTC.

Considerando que as condições associadas ao emprego de um solo altamente intemperizado, com simulação de intensa lixiviação e drenagem livre e ao cultivo de plantas podem favorecer ainda mais a solubilidade dos RMs e a alteração dos minerais, este capítulo tem por objetivo principal compreender o efeito das plantas sobre o intemperismo e a dissolução do RM aplicado no solo em um experimento em vasos, avaliado em diferentes períodos de cultivo. Ademais, os objetivos específicos são:

- a) Avaliar e quantificar os teores de elementos dissolvidos do RM;
- b) Verificar se a incorporação do RM interfere na dissolução do RM;
- c) Calcular o balanço de massa para a estimar as perdas de elementos no sistema e apontar as alterações das concentrações destes elementos nos diferentes compartimentos do solo.
- d) Identificar as alterações mineralógicas do RM na matriz do solo; e
- e) Verificar se houve precipitação de novas fases secundárias, sejam elas cristalinas ou não.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Montagem e condução do experimento

O solo utilizado foi coletado em área adjacente às parcelas do experimento de campo descrito no Capítulo 1, nas coordenadas: 21° 58' 52,3" S; 47° 22' 44,3" W, município de Pirassununga. Trata-se de um Latossolo Vermelho ácrico típico coletado na profundidade de 0-0,20 m. Depois de seco e destorroado, o solo foi peneirado em malha de 4 mm.

No fundo de baldes plásticos de 10 L foi feito um furo e conectada a uma mangueira plástica (0,018 m diâmetro x 0,70 m comprimento) para o recolhimento do lixiviado. Cobrindo todo o fundo do balde, foi colocado um disco de tecido poliéster com malha de 200 mesh para reduzir a perda de partículas sólidas (Figura 4.1).

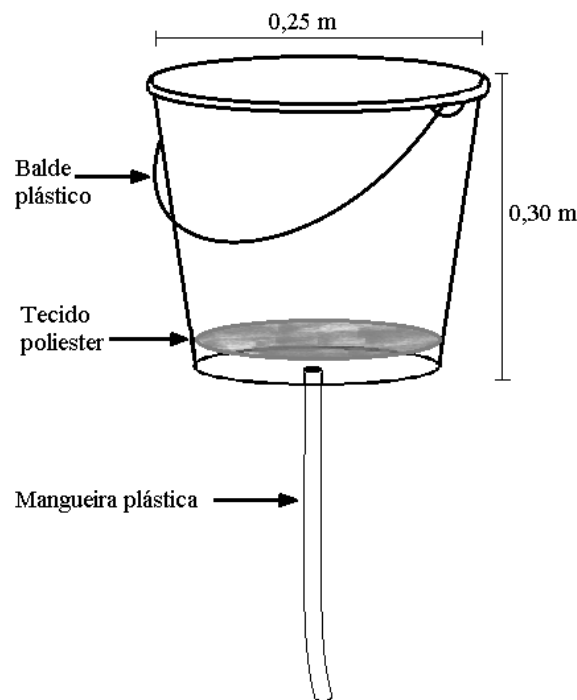


Figura 4.1 - Esquema ilustrando a montagem dos vasos e dimensões aproximadas

Os vasos foram preenchidos com 8 kg de solo e os tratamentos adotados foram: controle (tratamento S), 15 Mg ha⁻¹ de RM aplicado em superfície (tratamento GS) e 15 Mg ha⁻¹ de RM incorporado no solo a 0,04 m de profundidade (tratamento GI) (Figura 4.2a e Figura 4.2b).

A profundidade de incorporação do RM foi determinada para atingir 5% DE RM na massa de solo, que é o limite aproximado de detecção de fases minerais por DRX. O estudo não teve como foco a avaliação da eficiência agrônômica, mas um estudo do efeito da planta junto ao RM, por isso não houve a aplicação de quaisquer fertilizantes solúveis.

O experimento foi realizado com três repetições e com avaliações em três datas: 8, 16 e 24 semanas. Em cada uma destas datas, nove vasos foram desmontados e as amostras de solo

analisadas. Portanto, o primeiro conjunto de vasos foi analisado após um cultivo, o segundo após dois cultivos e o terceiro após três cultivos. As 27 unidades experimentais foram montadas em 22 de junho de 2014 (Figura 4.2c).

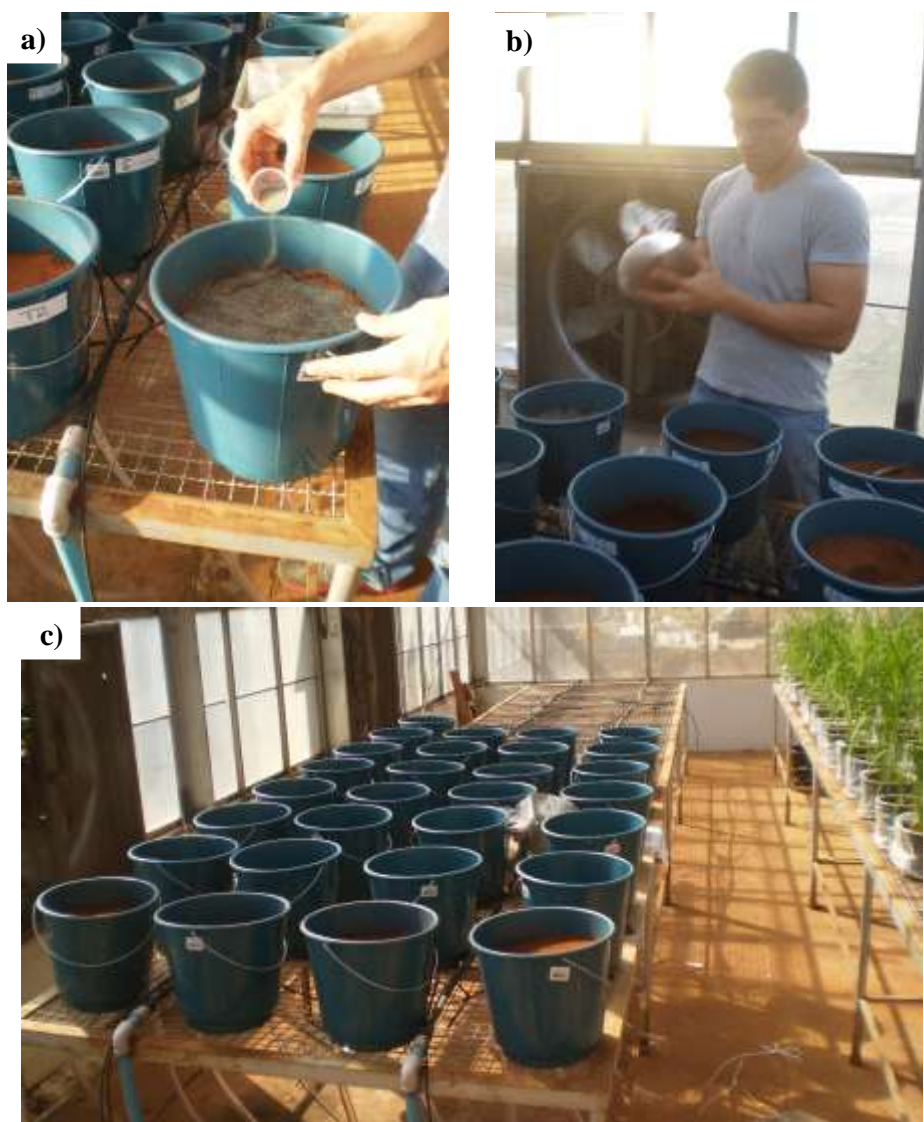


Figura 4.2 - Montagem dos vasos, distribuição e aplicação dos tratamentos com o remineralizador aplicado: a) em superfície; e b) incorporando. c) visão geral do experimento em casa de vegetação

A semeadura de aveia branca (*Avena sativa* L.; cultivar IAC7) ocorreu em 12 de julho, com 0,4 g de sementes por vaso ($50 \text{ kg semente ha}^{-1}$) em duas faixas paralelas, desbastadas após uma semana da emergência, para obtenção de um stand final de 8 a 10 plantas por vaso (aproximadamente $200 \text{ plantas m}^{-2}$). A cultura de aveia branca foi selecionada em função do plantio no inverno, devido principalmente ao fotoperíodo mais curto.

Após 8 semanas de cultivo, em 16 de setembro de 2014, todas as plantas foram colhidas, cortando-se o colmo rente ao solo, colocadas em sacos de papel, secas em estufa a

45 °C por 72 horas e depois pesadas para a determinação da massa seca. Estas plantas foram submetidas à análise para a determinação de macro e micronutrientes.

Os vasos que completaram o primeiro período do experimento foram desmontados e seccionados em três profundidades: 0-0,04 m; 0,04-0,10 m e de 0,10 a 0,17 m. As amostras de solo foram secas, destorroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm.

Foi dada continuidade ao experimento com a semeadura de milho (*Zea mays* L.; híbrido IAC 8390) nos demais vasos com seis sementes/vaso, visando um stand final de três plantas por vaso. O plantio foi em 17 de setembro de 2014 e ao término das oito semanas (12 de novembro de 2014), as plantas foram colhidas, seguindo os mesmos procedimentos adotados para as plantas de aveia. Mais nove vasos foram desmontados e as amostras de solo separadas.

Por fim, em 13 de novembro de 2014, os nove vasos restantes foram semeados novamente com milho (IAC 8390), seguindo os procedimentos adotados no cultivo anterior e em 06 de janeiro de 2015 as plantas foram colhidas e as amostras de solo separadas conforme feito nas vezes anteriores.

Uma vez por semana, durante todo o experimento (23 semanas, sendo que a 24^a lixiviação foi perdida), contando a partir de 19 de junho de 2014, foram aplicados 2,7 L de água deionizada em cada vaso em cada evento de lixiviação. Este volume foi estimado com base na precipitação média anual para a região de Pirassununga (1.410 mm), condensada em 6 meses, para promover a lixiviação intensa dos solutos do solo.

A água foi aplicada gradualmente em cada vaso, com o auxílio de uma proveta, até que todo o volume fosse infiltrado. Quando necessário, um vidro de relógio foi usado como aparato para evitar a perturbação na camada superficial em função da adição da água. A água aplicada em excesso foi então lixiviada e recolhida em garrafas plásticas. Ao final da percolação (cerca de quatro horas após a adição de água), o volume da solução lixiviada foi anotado e foram medidas a temperatura, condutividade elétrica e pH.

Uma alíquota da solução lixiviada foi retirada e acidificada por meio da adição de gotas de HNO₃ 65 % até atingir o pH de 2 e armazenada sob refrigeração (GREENBERG; CLESCERI; EATON, 1992). Amostras da água destilada usadas a cada lixiviação semanal também foram separadas para a medida da condutividade, pH e determinados os teores de elementos para que fossem descontados dos teores de elementos dos lixiviados dos vasos.

4.2.2 Análise e avaliação dos lixiviados

As soluções lixiviadas foram analisadas em ICP-OES e determinadas as concentrações dos elementos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Zn (mg L⁻¹). A partir da concentração

média dos lixiviados de cada tratamento (n=3), descontados os valores da água destilada, a atividade iônica de cada espécie química dos elementos em solução foi estimada pelo software Visual Minteq (2012). O Diagrama de estabilidade termodinâmica de minerais (DETM) para os principais aluminossilicatos foi construído utilizando-se os valores de energia livre de reação (ΔG_0^r) fornecidos em Lindsay (1979). A atividade é calculada com base na equação de Davies:

$$-\log \gamma_i = A * z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - B * \mu \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde γ_i : coeficiente da atividade da espécie i; μ : força iônica; z: carga das espécies; A: é o coeficiente de Debye-Hückel, adotado como 0,51 (25 °C); B: parâmetro de Davies, fixado em 0,3 pelo programa. A força iônica dos lixiviados foi estimada empiricamente com base na equação proposta por (PONNAMPERUMA et al., 1966):

$$\mu = 0,016 * CE \quad \text{Eq. (2)}$$

Com base nas concentrações dos elementos lixiviados foi determinada a massa total de elemento lixiviado em cada tratamento após as 23 semanas (Equação 3):

$$Me_{\text{solução}} = \sum_{n=1}^{23} (C_{EL} * V_L) \quad \text{Eq. (3)}$$

Sendo $Me_{\text{solução}}$: massa total de um elemento “e” em solução após as 23 semanas de lixiviação (n=23) (mg); C_{EL} : concentração do elemento (mg L^{-1}); V_L : Volume de solução lixiviado a cada semana (L).

4.2.3 Determinações nos materiais de plantas

Análise do tecido vegetal

Nas plantas colhidas dos vasos foi realizada a determinação dos teores de elementos segundo a metodologia proposta por Sarruge e Haag (1974), no Laboratório de Tecidos Vegetais da Esalq/USP.

Após a lavagem, as folhas foram colocadas para secar ao ar sobre papel e depois secar em estufa a 60 °C. O material seco foi então moído em moinho de aço inox, para evitar contaminação por metais, e passado em peneiras de 1 mm de malha.

Os teores de N foram determinados por meio de digestão sulfúrica, após a destilação do extrato em ácido bórico e titulação com solução de H_2SO_4 0,02 N, enquanto os teores de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados após a digestão nítrica perclórica. Os teores de P, S e B foram quantificados em espectrofotômetro e as leituras de K, Ca e Mg feitas em EAA, sendo para estes dois últimos necessário a adição de uma solução de óxido de lantânio a 5 %. Os teores dos micronutrientes Fe, Mn e Cu também foram determinados em EAA.

4.2.4 Determinações nos materiais do solo

a) Elementos do complexo sortivo

Foram selecionadas as duas primeiras profundidades coletadas dos vasos (0-0,04 e 0,04-0,10 m). Como o RM foi aplicado na camada mais superficial, é de se esperar que as maiores alterações ocorram nesta profundidade. Para as análises de fertilidade foram adotadas três repetições para cada tratamento e as amostras foram analisadas por meio da metodologia proposta por Raij e Quaggio (1983).

O pH foi determinado em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} na suspensão solo-solução, na proporção 1:2,5. As concentrações de P, K, Ca e Mg foram determinadas com uso de resina trocadora de íons. A leitura dos teores de Ca e Mg foi realizada por espectroscopia de absorção atômica (EAA), após a adição de uma solução de óxido de lantânio a 0,2 % para evitar a formação de compostos de baixa dissociação com o fósforo e alumínio. O potássio foi determinado em espectrômetro de absorção atômica (EAA) e o fósforo em espectrofotômetro após o extrato desenvolver coloração azul na solução mediante a adição de solução diluída de molibdato de amônio e ácido ascórbico. Os teores de Na foram obtidos com uso de extrator Mehlich-1 e a leitura realizada em fotômetro de chama. A determinação dos teores de Al trocável foi realizada em solução KCl 1 mol L^{-1} e a leitura em espectrofotômetro, após o desenvolvimento da coloração alaranjada.

A acidez potencial (H+Al) foi determinada pelo método tampão SMP. Os teores de Si obtidos mediante uso do extrator CaCl_2 0,01 mol L^{-1} e a leitura espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm, após o desenvolvimento de coloração azul.

Com os resultados obtidos foram determinados os teores de soma de bases ($\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$), a CTC ($\text{SB} + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) e a saturação por bases ($\text{V}\% = \text{SB} * 100 / \text{CTC}$).

A determinação dos elementos Cu, Zn, Mn e Fe foi realizada mediante o uso de extrator DTPA-TEA (solução de ácido dietileno-triaminopenta cético e trietanolamina) a pH 7,3 e o extrato lido em EAA para a obtenção dos teores dos elementos.

b) Determinação da CTC pelo método direto

O método consiste de uma derivação do método preconizado por Gillman (1979) e recomendado para solos intemperizados de regiões tropicais, no qual as amostras são colocadas em tubos de centrifuga de 50 mL (tipo Falcon), saturadas com uma solução de BaCl_2 0,1 mol L^{-1} e posteriormente lavadas com uma solução diluída de BaCl_2 0,002 mol L^{-1} . Em seguida o material foi centrifugado, a solução descartada e então foi adicionado uma nova solução de MgSO_4 0,005 mol L^{-1} . A condutividade da solução foi igualada ao valor de 300 $\mu\text{S cm}^{-3}$, com uso de água ou da solução de MgSO_4 0,005 mol L^{-1} . A quantidade de Mg^{2+} consumida (adsorvida) foi determinada por espectroscopia de absorção atômica e o valor obtido foi usado no cálculo para a determinação da CTC efetiva (CTC_{ef}).

c) Dissolução de óxidos de Fe em solução ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato ácido de amônio (OAA)

Esta análise foi realizada nas amostras de 0-0,04 m pois era a camada onde esperava-se maior interação com o RM. Para efeito de comparação, uma amostra do RM íntegro (referência) também foi submetida a esta análise. Os óxidos com baixa cristalinidade foram solubilizados após agitação por 4 h em solução de OAA 0,2 mol L^{-1} , em pH 3 e ausência de luz (McKEAGUE, 1978). Os teores de elementos em óxidos de Fe pedogênicos foi determinado em quatro extrações sucessivas com DCB em banho-maria a 75 °C, de acordo com a adaptação proposta por Inda Jr e Kämpf (2003) do método descrito por Mehra e Jackson (1960). Os teores de Al e Fe contidos nos extratos de DCB e OAA foram determinados por espectrometria de absorção atômica (SCHELLMANN, 1983).

d) Difração de raios-X

Uma amostra de solo de cada tratamento, nas profundidades de 0-0,04 e 0,04-0,10 m, foi submetida a esta análise. Após a remoção da matéria orgânica das amostras de solo, com peróxido de hidrogênio 30 % (v/v), procedeu-se a lavagem e centrifugação das amostras com acetato de sódio a pH 5,0 para a remoção do excesso de cátions.

Em uma alíquota do material tratado, os óxidos de Fe foram removidos com uso de solução DCB, em banho-maria a 75 °C. No material desferrificado foi separado a fração areia por peneiramento úmido. A fração argila foi separada da fração silte por centrifugação. As frações de areia e silte foram secadas, moídas em almofariz, montadas em lâminas em pó e então irradiadas em aparelho de DRX. Na outra alíquota do material foi realizada a dispersão do solo com a adição de 200 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1} e colocada em agitador horizontal por

16 horas (120 oscilações/minuto). As frações areia e silte foram separadas e descartadas, fazendo uso apenas da fração argila com óxidos de Fe. Esta amostra de argila foi saturada com K ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) e as lâminas confeccionadas com o material orientado.

O aparelho de DRX utilizado foi um Miniflex II Desktop X-ray Diffractometer Rigaku, de bancada, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154056 nm), operado a 30 kV e 15 mA, monocromador de grafite e filtro de Ni. O intervalo de análise foi de 3 a $60^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 5 segundos/passos e passo de $0,02^\circ 2\theta$.

Os difratogramas gerados foram interpretados com o auxílio do programa computacional Match! 2.1 (Crystal Impact®) de acordo com os espaçamentos basais e comportamento frente aos tratamentos e forma e assimetria dos reflexos de difração. Foram adotados os reflexos do quartzo como padrão interno das amostras avaliadas.

e) **Análise química total do solo**

Uma amostra de cada tratamento foi usada para esta análise, visando avaliar os teores totais de elementos nas camadas de 0-0,04 e 0,04-0,10 m. A determinação do percentual de Al_2O_3 , BaO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , P_2O_5 , K_2O , SiO_2 , Na_2O , SrO e TiO_2 foi realizada pelo método da fusão das amostras por $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 1.000°C , com posterior dissolução do material em solução contendo ácido nítrico (4 %) + ácido hidrocloreídrico (2 %). Depois a solução foi analisada por ICP-AES.

A determinação da perda de massa (água e elementos voláteis presentes na rocha) foi realizada após aquecimento do material até cerca de 1.000°C (*loss on ignition* = LOI).

f) **Cálculos de balanço de massa e saldo de elementos**

Foi calculado o balanço de massa com base nos teores totais de elementos no solo após o período de lixiviação realizado para as camadas de 0-0,04 m e 0,04-0,10 m (Equação 4):

$$\text{Dif}_e = E_T - E_S \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde Dif_e : diferença absoluta de um elemento “e” na amostra de solo (%); E_T : teor do elemento “e” em GS ou GI; e E_S : teor do elemento “e” no controle, ambos expressos em % óxidos. Assim, valores positivos indicam aumento e negativos perda, relativos de um elemento pela presença do RM.

Para avaliar o montante entre os teores de elementos que foram lixiviados e que permaneceram no complexo de troca do solo ao final do experimento de cada tratamento, foi

calculado o saldo total de elementos nos vasos a partir da equação (5), na qual também foi considerado o teor de elemento absorvido pelas plantas.

$$Sf_e = [\Sigma T(et_{0,04} + et_{0,10} + Me_{\text{solução}} + Me_{\text{pl}}) - \Sigma S(et_{0,04} + et_{0,10} + Me_{\text{solução}} + Me_{\text{pl}})] \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde Sf_e : saldo final do elemento “e”; T: tratamentos com RM: GS ou GI; $et_{0,04}$: teor de elemento trocável na camada de 0-0,04 m e $et_{0,10}$: teor de elemento trocável na camada de 0,04-0,10 m, ambos convertidos a mg dm^{-3} ; Me_{pl} = Massa do elemento “e” extraído pela planta.

Este cálculo de saldo final também foi realizado para os teores de Fe e Al extraídos em DCB e OAA, somente para a camada de 0-0,04 m, onde ficou concentrado o RM.

4.2.5 Análises estatísticas

Foram aplicados os testes para a avaliação de normalidade de distribuição dos erros (teste de Lilliefors) e homogeneidade das variâncias (testes de Cochran e Bartlett). A comparação dos valores médios foi realizada pelo teste T de Bonferroni, utilizando-se o programa estatístico Sisvar 4.6. Este teste pode ser usado para dados balanceados ou não. Não é um teste exato e, em algumas situações, o teste de Bonferroni se mostra bastante conservador (fraco).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Dissolução do RM no solo

Os gráficos da concentração de elementos nos lixiviados sugerem que, em parte, o comportamento das concentrações de elementos ao longo das semanas de lixiviações teve alterações que podem ser atribuídas ao preparo do solo nos vasos (coleta, secagem, moagem, peneiramento) e perturbação do sistema, claramente observado até a 2ª semana, onde foram altos os teores de Ca, Mg, K e Si lixiviados. Depois os teores de elementos tendem a estabilizar em concentrações mais baixas (Figura 4.3)

O Na foi o único elemento em que houve maior lixiviação nos tratamentos com RM e em consequência apresentou elevada massa nos lixiviados (Tabela 4.1). Para os demais elementos, tais como Ca e Mg, as concentrações nos lixiviados tendem a ser semelhantes entre os tratamentos e a massa final dos elementos lixiviados também não diferiu muito entre os tratamentos.

Outro efeito observado é uma ligeira alteração no comportamento dos íons que coincide com os intervalos de colheita e nova semeadura, a exemplo do Na e Si (9^a a 16^a semana), que tiveram aumento nas concentrações no período correspondente ao 2^a cultivo, e o aumento do P no terceiro cultivo (16^a a 23^a semana). Logo, a concentração dos elementos nos lixiviados pode ter variado em função do cultivo.

Tabela 4.1- Valor médio (n=3) da massa de elementos lixiviados a cada período e após as 23 semanas

Tratamentos	Ca	Mg	K	Al	P	Na	Si	Fe	Cu	Mn
mg										
Semanas 1-8										
GS2	22,9	10,6	71,3	7,6	2,0	19,7	20,7	2,8	0,0	0,1
GI2	22,6	10,9	65,9	9,2	2,2	26,5	20,0	3,0	0,0	0,2
S2	29,2	13,8	75,9	16,1	1,9	6,5	24,2	6,5	0,0	0,2
Semanas 9-16										
GS4	46,5	23,3	121,7	14,6	4,3	53,8	53,0	4,4	0,1	0,3
GI4	44,4	22,9	112,5	15,9	5,0	44,0	53,5	5,2	0,1	0,3
S4	44,5	23,4	88,8	12,7	4,3	10,0	43,3	3,4	0,1	0,2
Semanas 17-23										
GS6	40,1	20,4	117,6	24,8	8,1	47,8	60,7	9,4	0,1	0,3
GI6	49,1	23,9	94,5	23,2	8,6	49,3	63,5	7,4	0,1	0,3
S6	45,1	24,7	112,8	23,9	7,7	18,8	62,9	8,2	0,9	0,3
Σ Total (23 semanas)										
GS	109,5	54,4	310,6	47,0	14,4	121,2	134,4	16,6	0,3	0,8
GI	116,1	57,7	273,0	48,3	15,7	119,8	137,0	15,6	0,3	0,7
S	118,8	61,9	277,4	52,7	13,8	35,3	130,3	18,1	1,0	0,7

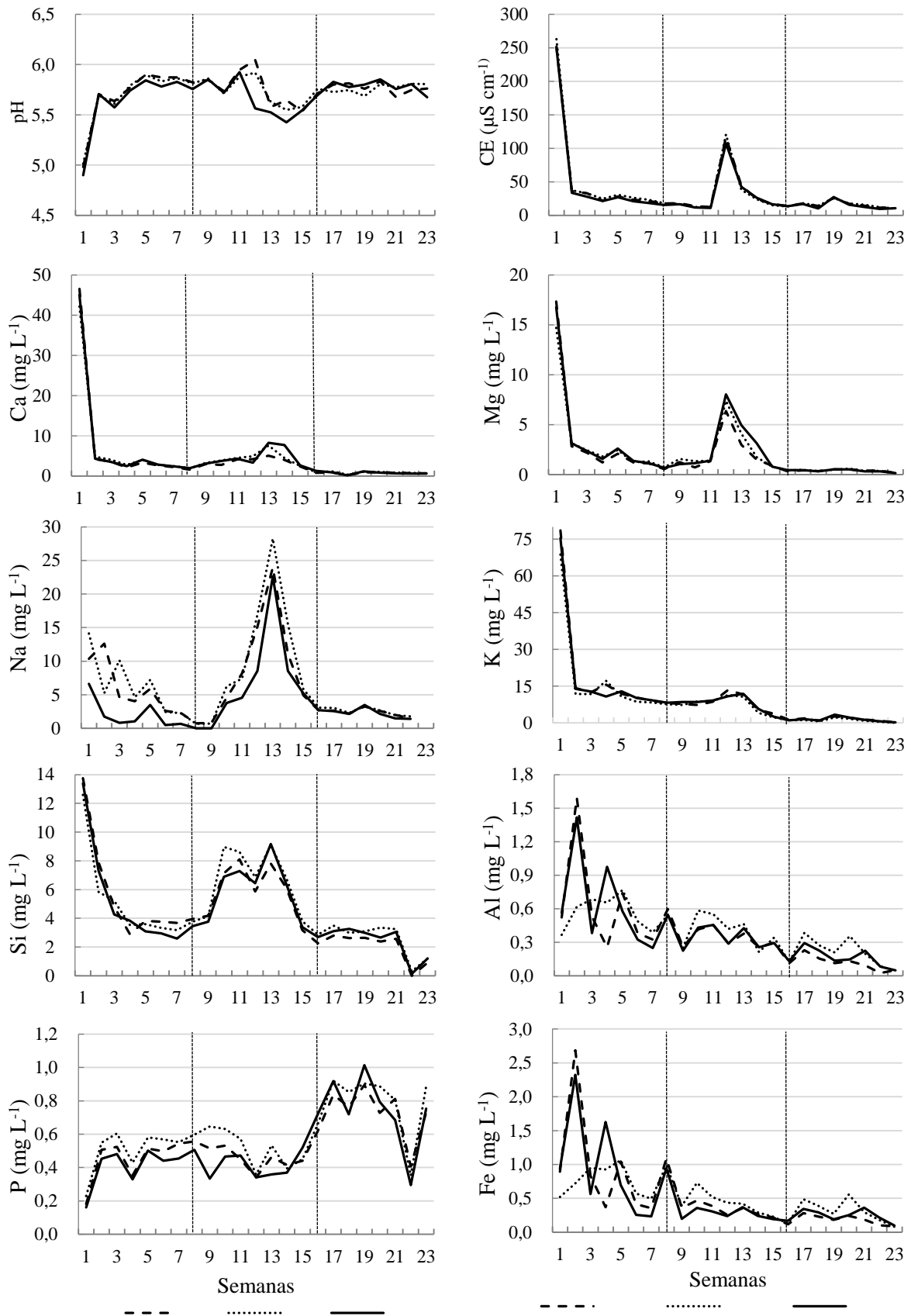


Figura 4.3 - Valores de pH, condutividade elétrica (CE) e da concentração de elementos das soluções lixiviadas ao longo de 23 semanas. GS: remineralizador aplicado em superfície; GI:

remineralizador incorporado (GI) e S: controle. Barras paralelas indicam intervalos de cultivos

Com relação aos DETMs (Figura 4.4), o ponto 1 referente à 1ª lixiviação manteve uma posição semelhante nos gráficos para os três tratamentos, dada a igual condição em todos os tratamentos no início do experimento (Figura 4.3). O mesmo ocorreu para os últimos pontos, apontando para o estabelecimento de uma condição estável da solução para os tratamentos ao término do experimento, cujo valor da atividade de H_4SiO_4 foi de aproximadamente 10^{-5} .

Os diagramas de estabilidade feitos para albita indicam comportamento irregular das condições termodinâmicas da solução para as concentrações de Al ($\log \text{Al} + 3\text{pH}$) e Si ($\log \text{H}_4\text{SiO}_4$) nos três tratamentos, possivelmente em função das condições de experimentação (Figura 4.4a, b e c). De forma geral, os pontos permanecem dispersos, sendo possível identificar um pequeno agrupamento entre os pontos associados à relação Si:Al das soluções lixiviadas. Dos pontos 1 ao 3 ocorreu maior perda de Si em relação ao Al enquanto nas lixiviações sucessivas as concentrações de Si reduzem e se mantêm aproximadamente estáveis e próximas às concentrações de Al; do período compreendido entre a 10ª até aproximadamente a 15ª lixiviação, as concentrações de Si tornaram a aumentar, mas reduz logo em seguida, mantendo assim até o final do período do experimento.

A condição de subsaturação das soluções lixiviadas favoreceu o intemperismo e dissolução da albita, contribuindo com a liberação do Na na solução, principalmente até a 15ª semana (Figura 4.3). Dado o mecanismo de difusão facilitada do Na da estrutura do mineral para a solução (CRUNDWELL; 2015) e a elevada solubilidade deste íon, o mesmo permaneceu fracamente retido no compartimento trocável do solo (Tabela 4.2) e foi então lixiviado. Este efeito é comprovado pelos maiores teores de Na nas soluções lixiviadas, tanto em GS como GI.

O teor total de K no RM foi de apenas 1,6 %, presente nos feldspatos potássicos, porém as baixas taxas de dissolução no solo, que podem variar de $10^{-17,8}$ a $10^{-20,5}$ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (WHITE, 1995) resultam no baixo fornecimento do elemento tanto lixiviado como no complexo de troca. Portanto, a dissolução do feldspato potássico é baixa, e o elevado teor de K nos lixiviados (Tabela 4.1) não deve ser resultante do fornecimento pelo RM, mas sim consequência das aplicações recorrentes de adubos potássicos nos plantios realizados na área em que foi coletado o solo.

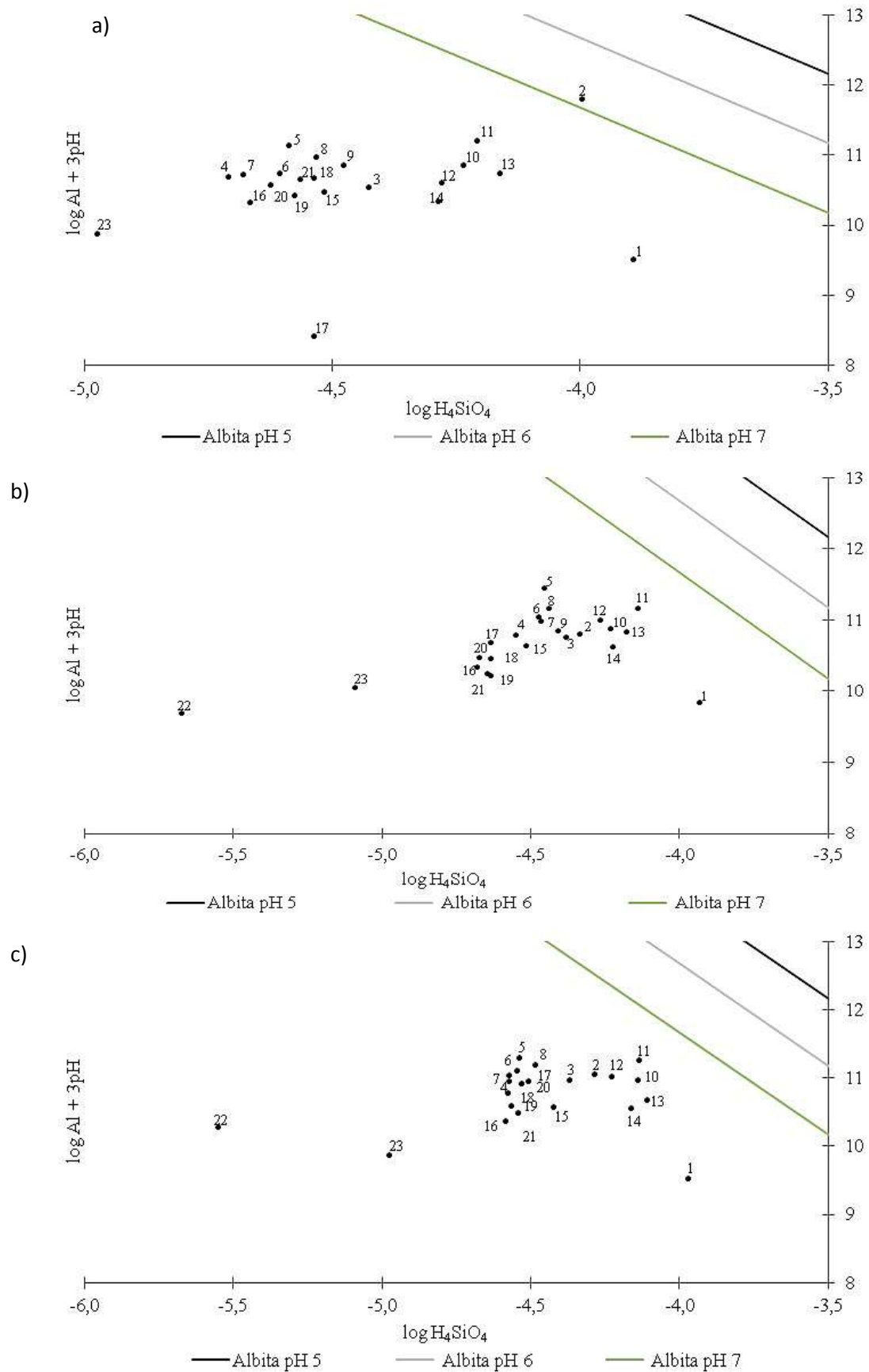


Figura 4.4 - Diagramas de estabilidade termodinâmica da albita para os tratamentos: a) S (controle); b) GS (remineralizador aplicado em superfície); c) GI (remineralizador incorporado) ao longo das 23 semanas de lixiviação

Embora o Ca seja proveniente de mais de um mineral, os plagioclásios são considerados sua principal fonte, tanto pela proporção do Ca em sua composição quanto pela quantidade de plagioclásios no RM (cerca de 20 %). A dissolução da anortita, em condições de laboratório, pode ser de 7 a 15 vezes maior que a da albita (DREVER; CLOW, 1995; MANNING, 2010). Em função disso foi esperado que o Ca fosse um dos elementos mais solubilizados juntamente com a albita. No entanto, os teores do elemento em solução foram semelhantes entre os tratamentos, isso porque o Ca tende a ser retido mais fortemente aos colóides e não é lixiviado tão facilmente quanto o Na (Tabela 4.2). Além disso, o Ca dissolvido do RM foi absorvido pelas plantas em quantidade maior que no controle (Tabela 4.4).

A dissolução de clinopiroxênio foi associada ao comportamento do Mg, que apresentou comportamento semelhante ao Ca, tanto no lixiviado como no complexo sortivo. Os teores de Mg nos lixiviados foram baixos, mas houve um incremento do Mg no complexo de troca na camada de 0,04-0,10 m, o que sugere a solubilização e migração para esta camada do solo e/ou maior absorção pelas plantas na camada de 0-0,04 m.

De acordo com Brantley e Chen (1995), a dissolução de Fe nos piroxênios é limitada pelas condições óxicas do solo, aqui induzida pela drenagem livre e lixiviações apenas semanais, que favorece a precipitação de oxihidróxidos na superfície dos grãos e reduz a dissolução do Ca e do Mg presentes no mineral. Ademais, a formação de uma camada de alteração sobre a superfície do mineral interfere na difusão dos íons. Escosteguy e Klamt (1998) também associaram a menor liberação de K e Mg com a possível precipitação de polímeros de alumínio ou da adsorção destes cátions em óxidos e hidróxidos de Fe e de Al.

O comportamento do Fe lixiviado (Figura 4.3) foi irregular principalmente nas primeiras oito semanas, sendo as concentrações de Fe maiores em GS e em S, indicando que a dissolução do Fe pelos minerais foi maior neste período para estes tratamentos. Além disso, houve incremento nos teores de Fe trocável e em GS houve maior absorção de Fe pelas plantas de aveia cultivadas. A maior absorção de Fe pelas plantas, em GS, pode estar relacionada com o menor teor do elemento trocável, comparado com GI (Tabela 4.2). Depois da 8ª semana, as variações nos teores de Fe lixiviado foram menores.

Nas soluções lixiviadas os valores de pH tiveram pouca variação ao longo do período de avaliação, mas com ligeiras mudanças no período que coincide com o segundo cultivo. No entanto, em função da aplicação do RM, houve aumento do valor de pH no solo, tanto em GI como GS, o que resultou também em valores de Al trocável e de H+Al menores comparados a S, principalmente no período de 9-24 semanas (Tabela 4.2). O aumento da acidez potencial em S pode ser resultante do processo de acidificação do solo, provocado tanto pela hidrólise,

resultante da adição de água no solo, como pela decomposição da matéria orgânica, extração de bases e exsudados radiculares pelas plantas.

A CTC potencial também aumentou em GS e GI, nos três períodos e preferencialmente na camada de 0,04-0,10 m, resultado do aumento dos teores de Ca e Mg. Contudo, a CTC efetiva foi maior em GS e GI somente no período de 17-24 semanas, ambas na camada de 0-0,04 m (Tabela 4.2).

Embora o potencial produtivo não tenha sido o objetivo deste estudo, vale ressaltar que os teores de Ca e Fe foram maiores em GS e de fósforo em GI no primeiro cultivo, demonstrando que houve absorção de nutrientes provenientes da dissolução do RM pelas plantas. Em aveia, houve aumento dos valores de massa seca de aveia em GI. Nos cultivos seguintes não houve diferenças entre estes valores por causa da baixa disponibilidade de nutrientes, que refletiu também os pequenos valores de massa seca (Tabela 4.4).

A ausência de resposta das plantas em função da absorção de K, tal como comentado por Resende et al. (2006), foi associada a quantidade do elemento presente no solo que pode ter sido suficiente para atender à demanda nutricional das plantas, mascarando as respostas ao fornecimento do nutriente pelo RM.

Em virtude da ausência da aplicação de quaisquer tipos de fertilizantes neste experimento, a produção de biomassa no último cultivo foi baixa e conseqüentemente as parcelas não atingiram a massa necessária para a análise de tecido vegetal. Por isso, foi preciso analisar os tratamentos somando as repetições para atingir a massa necessário e como efeito não foi possível avaliar se houve diferença estatística entre os tratamentos para os teores de elementos da biomassa.

Tabela 4.2 - Teores dos elementos trocáveis nos tratamentos do experimento em vasos. GS: com remineralizador em superfície; GI: com remineralizador incorporado e S: controle. Valores médios com letras iguais na mesma coluna e período de tempo não diferem entre si pelo teste de Bonferroni a 5 % de significância

Tratam.	Prof. m	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	Al	H+Al	SB	CTC _P	CTC _{ef} mmol _c kg ⁻¹	V %	P mg dm ⁻³	Na
1-8 semanas													
GS	0-0,04	4,4 a	5 b	0,7 c	2,2 a	3 a	31 bc	8,4 b	39,3 bc	18,2 a	21 bc	128 a	13 a
	0,04-0,10	4,2 b	14 a	1,7 a	1,9 a	4 a	32 abc	20,2 a	52,7 a	16,7 a	38 a	33 b	10 bc
GI	0-0,04	4,4 a	4 b	0,7	1,7 a	3 a	30 c	7,4 b	37,6 c	18,7 a	19 c	67 b	12 ab
	0,04-0,10	4,2 b	9 b	1,6 a	1,8 a	4 a	33 abc	12,4 b	45,7 ab	17,1 a	27 b	37 b	8 bc
S	0-0,04	4,2 b	4 b	0,5 c	2,2 a	4 a	36 a	7,4 b	43,6 bc	17,2 a	17 c	39 b	7 c
	0,04-0,10	4,2 b	5 b	0,8 bc	2,0 a	4 a	34 ab	8,3 b	42,7 bc	16,9 a	19 c	38 b	7 c
CV %		1,0	23,2	25,9	15,1	10,4	4,1	17,2	5,9	7,1	9,7	33,3	18,1
9-16 semanas													
GS	0-0,04	4,4 ab	5 b	0,8 b	1,9 a	3 ab	32 ab	7,6 b	39,5 b	18,0 a	19 b	73 a	17 ab
	0,04-0,10	4,2 c	11 a	1,8 a	1,2 a	4 a	33 a	13,7 a	46,5 a	17,0 a	29 a	34 c	10 d
GI	0-0,04	4,5 a	5 b	0,8 b	2,0 a	2 b	30 b	7,5 b	37,1 b	18,5 a	20 b	64 ab	19 a
	0,04-0,10	4,3 bc	11 a	1,8 a	1,2 a	3 ab	32 ab	14,1 a	46,1 a	16,8 a	30 a	34 c	12 bcd
S	0-0,04	4,2 c	4 b	0,7 b	1,9 a	4 a	33 a	7,1 b	40,1 b	16,4 a	18 b	44 bc	15 abc
	0,04-0,10	4,3 bc	5 b	0,8 b	1,1 a	3 ab	33 a	7,7 b	40,5 b	17,0 a	19 b	38 c	10 d
CV %		1,2	9,7	12,0	28,6	9,6	3,0	11,4	3,0	5,5	12,9	17,2	11,8
17-24 semanas													
GS	0-0,04	4,5 a	6 b	1,0 b	1,6 a	3 b	29 b	8,3 b	37,8 bc	19,4 a	22 b	80 a	15 a
	0,04-0,10	4,3 c	12 a	1,9 a	0,6 b	3 b	31 ab	14,5 a	45,1 a	16,2 b	32 a	31 b	9 b
GI	0-0,04	4,5 a	5 b	0,9 b	1,8 a	2 c	28 b	7,8 b	36,2 c	18,8 a	21 bc	85 a	12 a
	0,04-0,10	4,4 ab	11 a	1,8 a	0,8 b	3 b	30 ab	13,5 a	43,5 a	16,2 b	31 a	36 b	9 b
S	0-0,04	4,3 c	6 b	0,8 b	1,4 ab	4 a	33 a	8,6 b	41,4 ab	16,1 b	21 bc	34 b	9 b
	0,04-0,10	4,3 c	5 b	0,7 b	0,8 b	3 b	31 ab	6,2 b	37,0 bc	16,2 b	17 c	30 b	9 b
CV %		1,0	12,6	22,6	27,6	10,0	4,3	12,7	4,8	3,4	8,5	21,0	10,7

Tabela 4.3 - Teores de Si e micronutrientes trocáveis no solo nos tratamentos do experimento em vasos. GS: com remineralizador em superfície; GI: com remineralizador incorporado e S: controle. Valores médios com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Bonferroni a 5 % de significância

Tratam.	Prof. (m)	mg dm ⁻³				
		Si	Cu	Fe	Mn	Zn
1-8 semanas						
GS	0-0,04	8,6 a	1,7 a	36 b	2,7 a	2,5 a
	0,04-0,10	5,9 b	1,5 a	30 b	2,5 a	2,1 b
GI	0-0,04	7,7 a	1,7 a	44 a	2,7 a	2,5 a
	0,04-0,10	6,0 b	1,5 a	31 b	2,4 a	2,1 b
S	0-0,04	6,1 b	1,6 a	33 b	2,4 a	2,3 ab
	0,04-0,10	5,7 b	1,5 a	31 b	2,3 a	2,2 ab
CV %		10,4	6,2	5,8	9,0	5,8
9-16 semanas						
GS	0-0,04	7,3 ab	1,6 ab	34 b	2,9 a	2,5 a
	0,04-0,10	6,4 bc	1,5 abc	28 c	1,9 c	2,1 a
GI	0-0,04	7,9 a	1,7 a	41 a	2,6 a	2,7 a
	0,04-0,10	5,5 cd	1,4 c	27 c	1,8 c	2,0 a
S	0-0,04	5,6 cd	1,5 abc	29 c	2,5 ab	3,0 a
	0,04-0,10	4,9 d	1,5 abc	27 c	1,9 bc	2,2 a
CV %		7,8	4,8	2,9	9,2	17,8
17-24 semanas						
GS	0-0,04	6,8 a	1,7 a	38 a	2,2 a	1,5 b
	0,04-0,10	4,7 b	1,4 b	28 b	1,2 b	2,7 a
GI	0-0,04	6,2 a	1,8 a	40 a	2,1 a	2,1 ab
	0,04-0,10	4,8 b	1,4 b	27 b	1,0 b	2,7 a
S	0-0,04	4,5 b	1,5 b	29 b	2,2 a	2,4 ab
	0,04-0,10	5,1 b	1,4 b	28 b	1,1 b	2,0 ab
CV %		6,6	6,7	4,4	6,4	20,7

Tabela 4.4 - Massa seca (MS) e teores de macro e micronutrientes das plantas cultivadas nos vasos em função de 3 períodos de coleta. Primeiro cultivo de aveia, segundo e terceiro de milho. GS: com remineralizador em superfície; GI: com remineralizador incorporado e S: controle. Valores médios com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Bonferroni a 5% de significância

Tratam.	MS (kg ha ⁻¹)									
		N	P	K	Ca	Mg	S	Si	Fe	Mn
		g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹			
1-8 semanas (aveia)										
GS	1.445,3 b	7,1 a	1,8 ab	15,7 a	2,2 a	0,86 a	0,50 a	1,7 a	344,5 a	126,0 a
GI	1.593,7 a	7,2 a	1,9 a	16,1 a	1,9 ab	0,90 a	0,49 a	1,9 a	248,0 b	119,1 a
S	1.410,5 b	7,2 a	1,7 b	14,3 a	1,8 b	0,85 a	0,46 b	2,2 a	229,5 b	124,4 a
CV %	7,1	10,3	7,2	12,7	13,5	7,9	4,7	30,3	18,8	7,3
9-16 semanas (milho)										
GS	531,4 a	11,1 a	5,1 a	17,1 a	2,6 a	2,1 a	0,8 a	0,7 a	182,2 a	28,2 a
GI	528,7 a	9,5 a	4,4 a	16,1 a	3,3 a	2,2 a	0,8 a	1,2 a	160,7 a	58,7 a
S	542,9 a	10,1 a	4,5 a	14,3 a	3,0 a	2,4 a	0,8 a	2,5 a	197,7 a	69,0 a
CV %	8,4	9,9	4,7	15,5	7,2	6,7	6,8	31,5	9,3	6,9
17-24 semanas (milho)										
GS	349,2	12,5	4,9	15,3	2,7	2,3	1,0	3,8	149,5	90,0
GI	288,1	11,6	5,5	14,3	3,4	2,3	0,9	3,6	117,0	80,0
S	264,5	12,6	5,8	15,0	3,2	2,5	0,9	0,2	132,5	88,0

4.3.2 Balanço de massa e saldo de elementos trocáveis

Alguns elementos tiveram comportamento negativo (Figura 4.5). Este resultado pode ser consequência da diluição do RM pelo solo, pois o teor de SiO_2 no solo é de aproximadamente 80 % enquanto o do RM é de 52,1 %. Além do mais, o incremento dos teores de alguns outros elementos (Fe, Ca e Mg) pode ter resultado na redução dos teores relativos de Si.

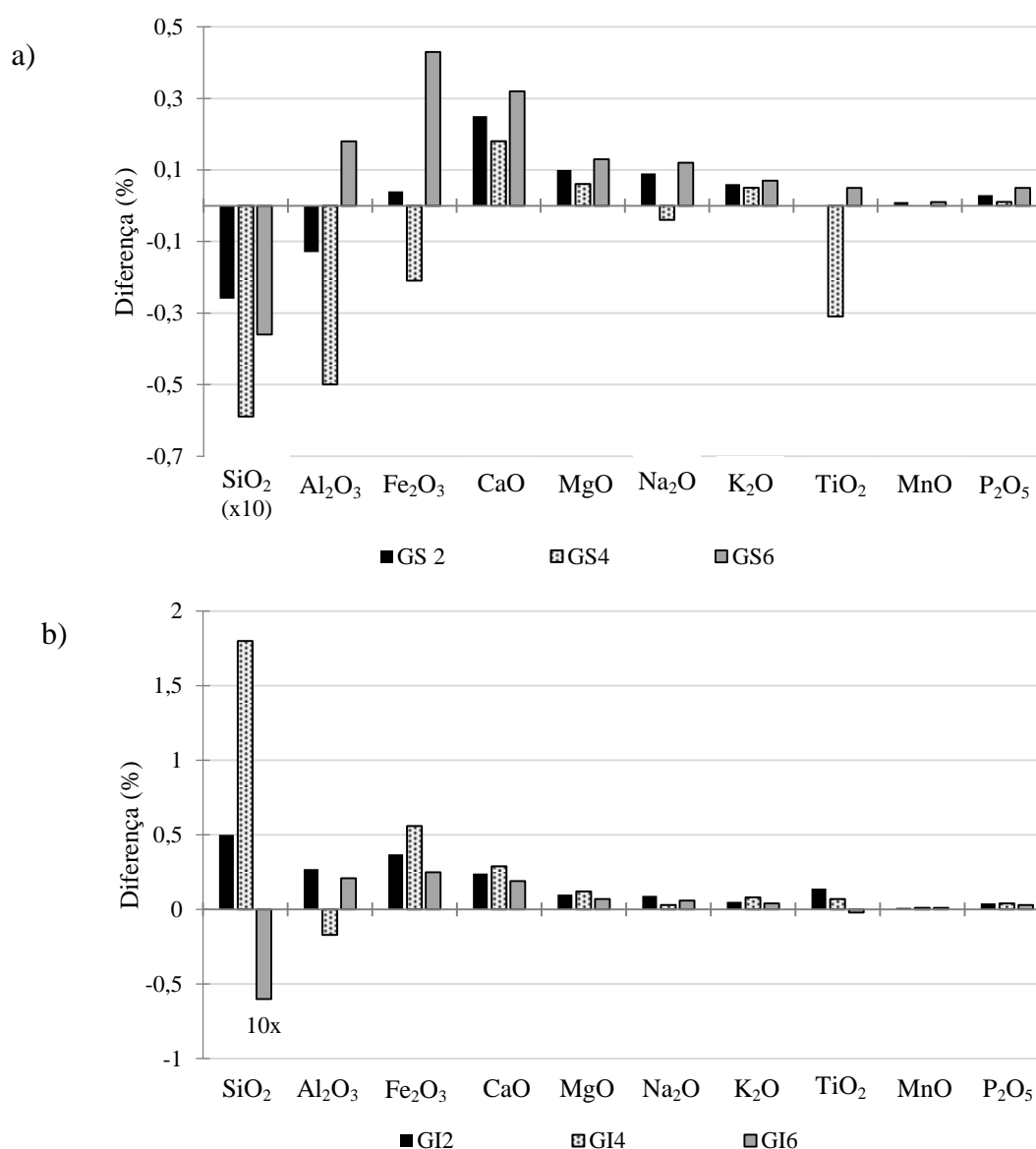


Figura 4.5 - Balanço de massa do solo nos tratamentos: a) GS (remineralizador aplicado em superfície); b) GI (remineralizador incorporado) em diferentes períodos. 2: 1-8 semanas (2 meses); 4: 9-16 semanas (4 meses) e 6: 17-24 semanas (6 meses)

Outros dois fatores que podem estar associados aos valores negativos é a ciclagem de nutrientes pelas plantas cultivadas pois, mesmo com a retirada das plantas ao final de cada período, as raízes permaneceram nos vasos e a decomposição destas pode ter contribuído para o aumento dos teores das bases. Também a migração de elementos para as camadas inferiores do vaso, uma vez que os teores totais foram calculados somente a camada de 0-0,04 m.

Vale salientar que neste estudo não foram adicionadas quaisquer fontes de nutrientes além do RM. Por isso, a ausência de incremento nos valores de matéria seca das plantas, ou mesmo nos teores de nutrientes, está associada a deficiência de algum nutriente que pode ter interferido no desenvolvimento das plantas. Assim, o crescimento da planta nem sempre reflete o potencial de utilização do material como fonte de parte dos nutrientes.

Com base no saldo total de elementos foi observado que o RM contribuiu para o fornecimento principalmente de Ca, Mg e Na, com exceção do P, pois o incremento dos teores deste elemento pode ser resultante de um artefato analítico durante a determinação dos teores de P trocáveis no solo (Tabela 4.5). Pelo método, frações de tamanho areia, incluindo o RM, são retidas junto à resina trocadora de íons, que por sua vez é colocada em solução contendo HCl 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 1 mol L⁻¹, cuja acidez promove a dissolução parcial das partículas do RM. Além disso, o P é determinado por colorimetria pela reação entre fosfato e molibdato pode sofrer interferência do Si e Fe dissolvidos do RM.

Tabela 4.5 - Saldo de elementos dissolvidos nos tratamentos GS (15 Mg ha⁻¹ de remineralizador em superfície) e GI (15 Mg ha⁻¹ de remineralizador incorporado), calculado com base no controle de volume de 0,10 m

Trat.	Ca	Mg	K	Al	P	Na	Si	Fe	Mn
	mg								
GS2	16,5	-0,6	6,0	-17,5	90,0	19,2	-4,0	0,1	0,3
GS4	21,2	6,2	-58,1	-19,2	31,5	16,0	-19,0	-5,1	-0,2
GS6	32,9	4,3	-90,5	-9,0	38,0	8,0	-7,3	3,8	-0,9
GI2	-4,4	0,6	-5,1	-15,9	31,1	25,0	-3,0	7,9	0,3
GI4	20,7	6,0	-65,8	-26,9	21,5	8,2	-16,7	2,7	-0,5
GI6	22,0	5,9	-111,7	-19,6	42,7	6,5	-6,6	3,6	-1,0

Com relação aos teores totais dissolvidos após as 24 semanas, GS forneceu mais Ca (70,6 mg) que GI (38,3 mg). Com relação ao Mg, a dissolução foi maior em GI comparado ao GS, assim como o valor de Fe, podendo indicar que a dissolução do clinopiroxênio foi favorecida nesta condição. Os valores totais de Na foram semelhantes, indicando que a dissolução da albita não é influenciada em relação aos tratamentos. Este resultado sobre o

comportamento de dissolução é coerente com os estudos de Gilman, Burkett e Coventry (2001), dada a dissolução dos plagioclásios e clinopiroxênio do RM.

4.3.3 Alterações mineralógicas

Nas frações de areia, para todos os tratamentos, foram identificados somente reflexos de quartzo resultantes da baixa proporção dos minerais do RM em meio à massa de areia do solo.

Comparando os reflexos da fração silte nos tratamentos GI e GS, avaliados no primeiro (1-8 semanas) e último período (17-24 semanas), foi possível identificar, de forma abrangente, plagioclásios, ilmenita e magnetita, e que alguns reflexos de plagioclásios reduziram de intensidade ao término do experimento dado o efeito da dissolução dos mesmo (Figura 4.6).

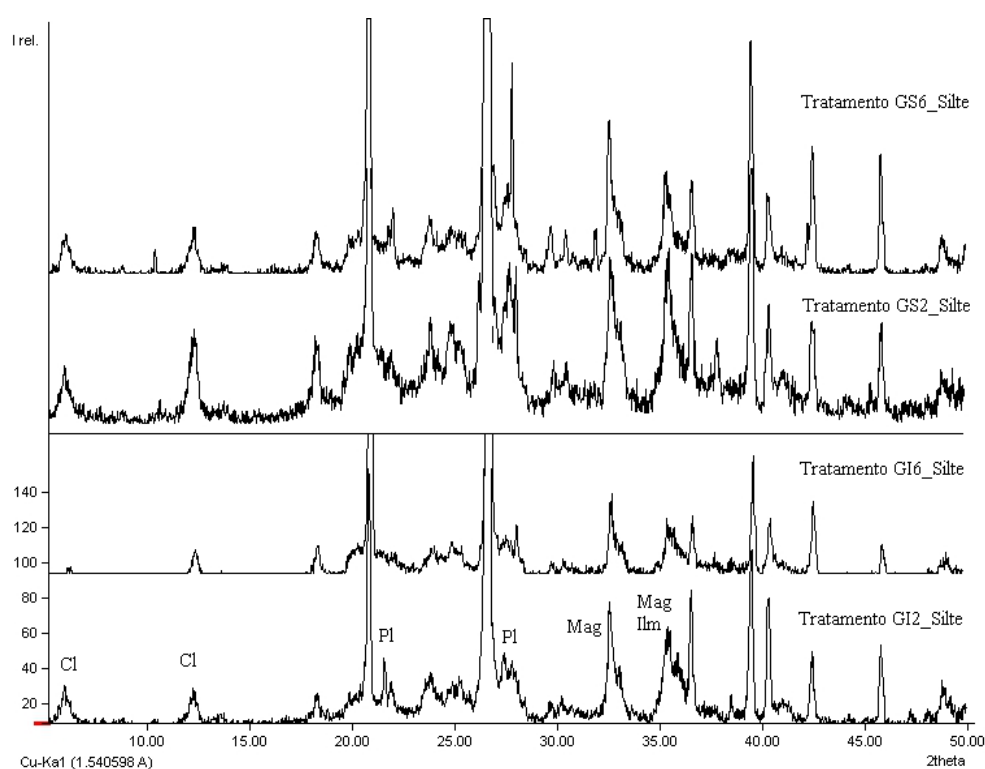


Figura 4.6 – Difratograma de raios-X de silte obtido do experimento em vasos, na profundidade de 0-0,04 m. GS: remineralizador em superfície; GI: remineralizador incorporado. 2: 1-8 semanas e 6: 17-23 semanas. Cl: clorita; Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Pl: plagioclásios

Os reflexos entre 0,325 e 0,318 nm, comuns para os plagioclásios (cálcio-sódicos), são os que mais se alteram com o efeito do tempo de aplicação do RM. Nestes, houve diminuição da intensidade dos reflexos secundários e aumento da intensidade em 0,320 nm,

possivelmente pertencente à andesina, que é mais resistente ao intemperismo. Também houve redução da intensidade dos reflexos da ilmenita e magnetita.

O tratamento GS apresentou maior intensidade de reflexos e maior interferência de ruídos que GI. Uma hipótese para a redução da intensidade dos reflexos em GI é que a incorporação resultou em uma pequena diluição do RM.

Observando de forma mais específica e comparando os tratamentos GS, GI e S após 24 semanas pode ser identificada, primeiramente, maior contribuição dos tratamentos com RM no fornecimento de minerais filossilicatados. Em segundo lugar, foram observados padrões de alteração nestes reflexos de clorita, com deslocamento para o sentido de ângulos maiores o que pode indicar tratar-se de um mineral interestratificado (Figura 4.7a). Ainda, os padrões de alteração foram diferentes entre GI e GS.

Tanto em GS como em GI os reflexos de augita, principal clinopiroxênio contido no RM, foram pequenos. Sendo este mineral pouco resistente ao intemperismo, as condições no experimento, com cultivo e a intensa lixiviação, favoreceram a rápida dissolução deste mineral, que contribuiu para a liberação de Ca, Mg e Fe. Porém em GI a intensidade do clinopiroxênio próximo a $32^\circ 2\theta$ é muito menor que em GS. Este fato também pode estar associado à maior dissolução do Fe em GI (Tabelas 4.3 e 4.5).

Não foram observadas alterações nos padrões de difração dos minerais entre as amostras controle (sem RM) avaliadas ao longo do tempo. Por esta razão, os tratamentos com aplicação de RM foram comparados sempre com o mesmo difratograma da amostra controle.

Estas alterações na mineralogia do solo pela adição do RM, tanto em GS como GI, podem ter contribuído para o aumento de CTC efetiva no período de 17 a 24 semanas. Este aumento pode ter sido efeito da precipitação de óxidos como também da geração de cargas no próprio material alterado proveniente do RM.

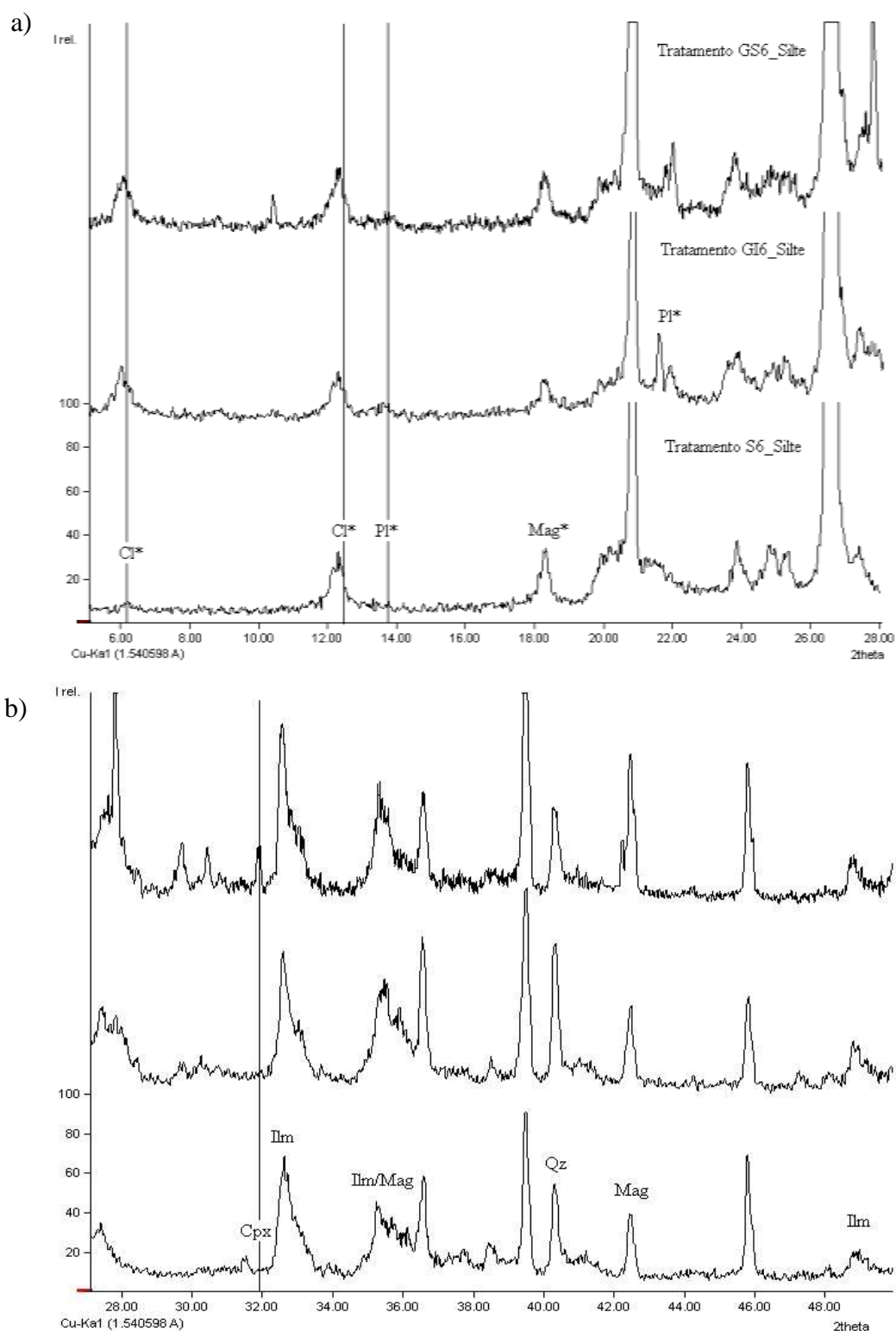


Figura 4.7 – Difratoograma de raios X da fração silte do solo com padrões de alteração (*). GS: remineralizador em superfície; GI: remineralizador incorporado e S: controle. 6: 17-23 semanas (6 meses). a) de 5 a 28° 2 θ ; b) 26 a 50° 2 θ . Cl: clorita; Cpx: clinopiroxênio. Ilm: ilmenita; Mag: magnetita; Pl: plagioclásios

4.3.4 Precipitação de fases secundárias

A atividade de Fe e de Al no lixiviado, avaliados nos DETMs, não foi afetada pelo pH da solução, cujos valores variaram dentro da faixa de 5 a 6. Nestas condições foram favoráveis a precipitação de óxidos e oxihidróxidos de Fe, uma vez que todos os pontos ultrapassam a linha de estabilidade dos mesmos (Figura 4.8 e 4.9). Também não foram identificadas alterações nos padrões de reflexão da caulinita que pudesse indicar a neoformação e aumento da proporção deste mineral no solo com RM. Nem mesmo alterações nos reflexos da goethita e hematita foram identificadas (Figuras 4.10).

O produto da solubilidade ($p\text{Fe}^{3+} + 3p\text{OH}$) médio nos lixiviados após as 23 semanas de avaliação foi $36,35 \pm 0,31$ para GS, $36,27 \pm 0,35$ para GI e de $36,45 \pm 0,44$. Comparando estes valores com os estabelecidos para os óxidos de Fe (COSTA; BIGHAM, 2009) é possível afirmar que o meio é favorável à precipitação de lepidocrocita (34,8) e possivelmente ferrihidrita (38-39,5), sendo a condição em S mais favorável que em GS e GI.

Os teores de Fe_o são usualmente empregados para confirmar a presença e a contribuição de minerais de baixa cristalinidade no solo (SCHWERTMANN; SCHULZE; MURAD, 1982; PARFITT; CHILDS 1988; CHILDS; MATSUE; YOSHINAGA, 1991). Os resultados obtidos foram de acordo com o cálculo do produto da solubilidade, onde os teores de Fe_o foram maiores em S e menores nos tratamentos com RM. Embora os cálculos termodinâmicos apontem para a possibilidade de formação, as condições simuladas nos vasos implicam na ação das plantas na absorção dos elementos, dentre eles o Fe.

Comportamento semelhante foi constatado para o Al_o , cujo teor foi maior para GI somente no primeiro período de avaliação, condizente com a precipitação de compostos pouco cristalinos de Al (Tabela 4.6).

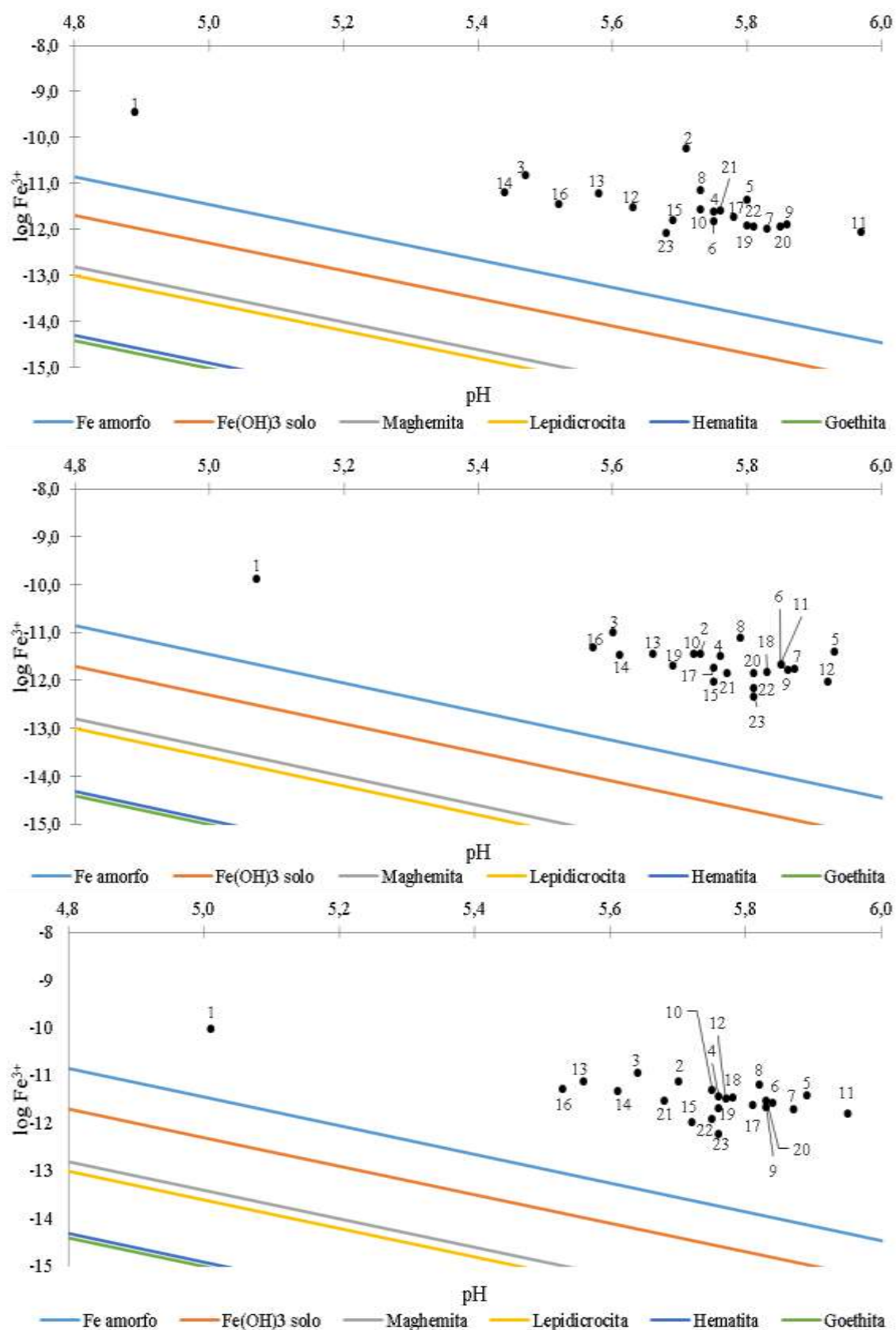


Figura 4.8 – Diagramas de estabilidade termodinâmica de óxidos de Fe nos tratamentos ao longo das 23 semanas de lixiviação. a) S: controle; b) GS: remineraizador em superfície; c) GI: remineralizador incorporado

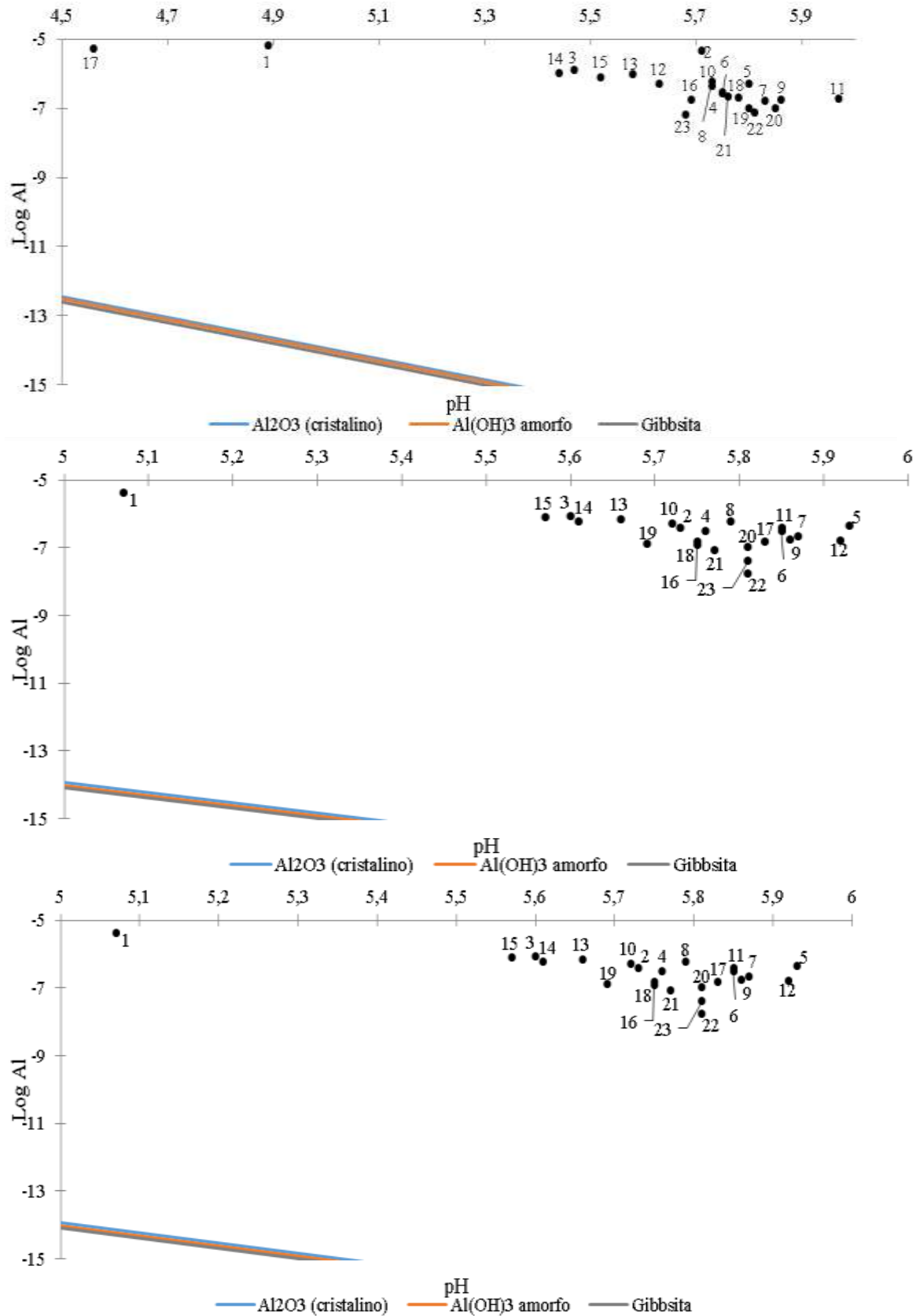


Figura 4.9 - Diagramas de estabilidade termodinâmica de óxidos de Al nos tratamentos ao longo das 23 semanas de lixiviação. a) S: controle; b) GS: remineralizador em superfície; c) GI: remineralizador incorporado

Tabela 4.6 - Teores de Fe e Al extraídos com solução ditionito citrato bicarbonato (d) e oxalato de amônio (o), em amostras de solo da camada de 0-0,04 m. GS: remineralizador em superfície; GI: remineralizador incorporado e S: controle. Valores médios com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Bonferroni a 5% de significância

Tratamentos	Fe _o	Fe _d	Al _o	Al _d
	g kg ⁻¹			
1 - 8 semanas				
GS	0,73 b	8,89 a	0,35 b	2,50 a
GI	0,77 ab	8,07 a	0,86 a	2,17 a
S	1,01 a	8,32 a	0,21 c	2,50 a
CV%	11,5	9,9	7,9	11,2
9 - 16 semanas				
GS	1,00 a	8,83 a	0,50 ab	2,67 a
GI	0,96 a	8,23 a	0,36 b	2,30 a
S	1,15 a	9,00 a	0,54 a	2,57 a
CV%	15,9	7,9	14,4	12,7
17 - 23 semanas				
GS	0,71 b	8,26 a	0,35 b	2,35 a
GI	0,75 b	8,07 a	0,34 b	2,22 a
S	1,29 a	8,60 a	0,61 a	2,40 a
CV%	18,2	10,8	10,9	15,3

Dois fenômenos podem explicar a redução dos teores de Fe_o:

- i) O solo é composto por cerca de 3% de silte enquanto o RM é composto por aproximadamente 15% desta fração. Como efeito, o aumento de partículas finas reduz a porosidade criando um microambiente redutor nos tratamentos com RM. Assim, o Fe reduzido em solução pode ser absorvido pelas plantas (tabela 4.4), retido por coloides (Tabela 4.3) e/ou ser lixiviado para camadas abaixo da sessão de controle e
- ii) Ação dos coloides na retenção e complexação do Fe.

Os valores dos saldos de Fe e Al (extraídos em DCB e OAA) também confirmam a redução dos teores de Fe e Al nos tratamentos com RM em relação ao controle (Tabela 4.7).

Os padrões de reflexão no período até 16 semanas não apresentaram diferenças que demonstrassem a presença de óxidos cristalinos neoformados em nenhum tratamento. Apenas o último período, após 24 semanas de lixiviação e cultivo, apresentou pequenas diferenças nos reflexos de S comparado com GI e GS. Um reflexo de baixa intensidade foi identificado no controle (sem RM), próximo a 26° 2θ e coincide com o padrão para lepidocrocita, característico de mineral com baixa cristalinidade e tamanho de partícula reduzido (Figura 4.10). Além do mais, a técnica de DRX não é capaz de identificar pequenas variações nos

teores destes óxidos de Fe, sendo o limite mínimo de detecção de aproximadamente 5 % (50 g kg^{-1}).

Tabela 4.7 - Saldo dos teores de Fe e Al extraídos em ditionito citrato bicarbonato e oxalato de amônio nos tratamentos GS: remineralizador em superfície; GI: remineralizador incorporado em diferentes períodos: 2: 8 semanas; 4: 16 semanas e 6: 24 semanas

Trat.	Fe _o	Fe _d	Al _o	Al _d
	mg			
GS2	-504	1.026	252	0
GS4	-270	-306	-72	180
GS6	-1.044	-612	-468	-90
ΣGS	-1.818	108	-288	90
GI2	-432	-450	1.170	-594
GI4	-342	-1.386	-324	-486
GI6	-972	-954	-486	-324
ΣGI	-1.746	-2.790	360	-1404

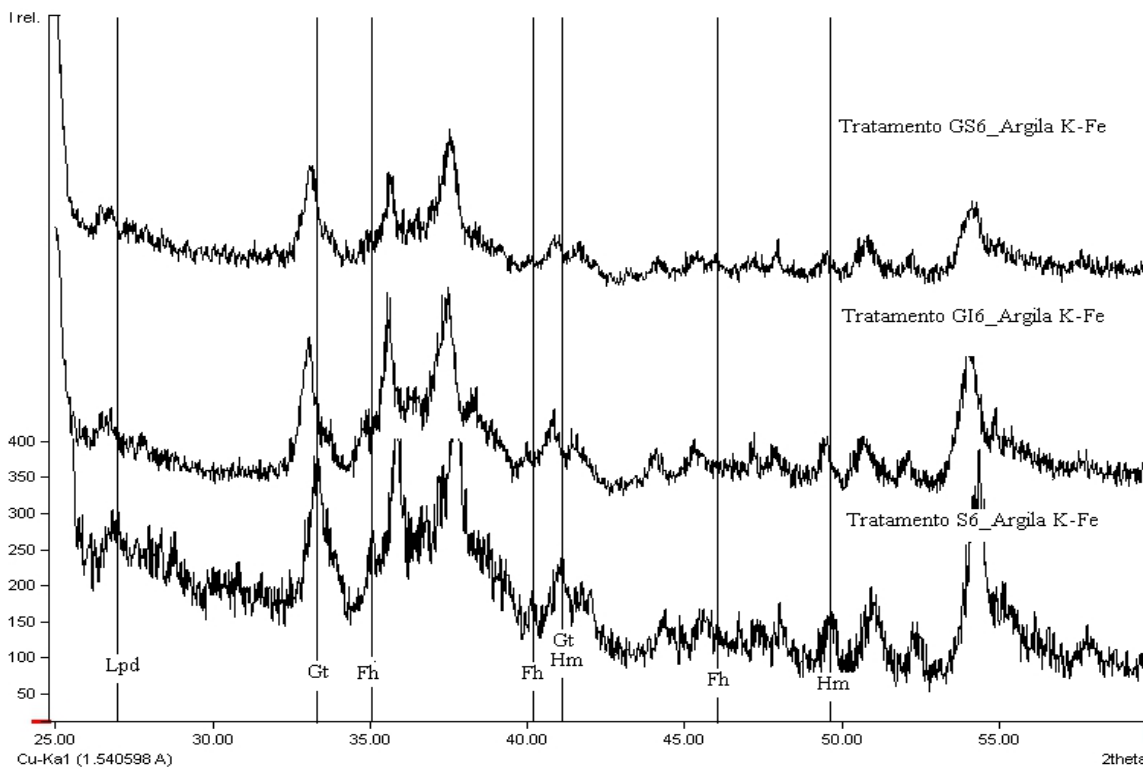


Figura 4.10 – Difratograma de raios X de amostras de argila com ferro obtido do experimento em vasos a 0-0,04 m. GS: remineralizador em superfície; GI: remineralizador incorporado e S: controle. 6: 17-23 semanas (6 meses)

4.4 Conclusão

Os elementos cujos teores foram mais modificados pela presença do RM, em ordem decrescente, foram $Ca > Na > Mg > Fe$, desconsiderando os teores de P, uma vez que podem ter sido superestimados. Esta variação se deu principalmente pelo intemperismo dos plagioclásios e do clinopiroxênio.

Potássio foi o elemento mais lixiviado, seus altos teores iniciais sendo resultado do efeito residual das adubações realizadas ao longo dos anos na área de plantio, e teve pouca contribuição pela dissolução dos feldspatos potássicos do RM, o que resultou em baixos teores de K trocáveis no solo. A maior lixiviação de K nos tratamentos com RM pode ter sido resultado da maior competição por sítios de troca.

Os teores de Ca e Mg foram elevados até o final do experimento, demonstrando o potencial efeito residual deste RM na liberação gradual destes dois íons.

Embora o balanço de massa tenha sido contrastante entre o tratamento com o RM incorporado (GI) e aplicado em superfície (GS), as diferenças ficaram na ordem de 2% ou menos. Como efeito, houve aumento significativo na produção de biomassa apenas no primeiro cultivo em GI e no último em GS. O balanço de massa, assim como o saldo de elementos, foram capazes de prever o comportamento geral dos elementos (ganhos e perdas relativas) no solo e a disponibilidade dos elementos dissolvidos no solo pelo RM.

A análise mineralógica concorda com os dados químicos de que a maior alteração no RM se deu nos plagioclásios e clinopiroxênios, com liberação acentuada de Ca e Na, seguido pelo Mg e Fe. Não houve indícios de precipitação de fases sólidas, quer na dissolução seletiva (OAA e DCB), quer nos difratogramas, em função da aplicação do RM. Aparentemente, as plantas atuaram como um dreno adicional, diminuindo a atividade iônica na solução.

Referências

- BOLLAND, M. D. A.; BAKER, M. J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 56, n. 1, p. 59-68, 2000.
- BRANTLEY, S.L.; CHEN, Y. Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. (Eds.), **The chemical weathering rates of silicate minerals**, vol. 31, Mineralogical Society of America, Washington, 1995, pp. 119–172.
- CHILDS, C.W.; MATSUE, N.; YOSHINAGA, N. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. **Soil Science & Plant Nutrition**, Tokyo, v. 37, n. 2, p. 299-311, may 1991.
- COSTA, A.C.S; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: ALLEONI, L.R.R.; MELO, V.F. (Eds). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. Cap. I, p. 1-72.
- CRUNDWELL, F.K. The mechanism of dissolution of the feldspars: Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 151, n. 1, p. 151–162, jan. 2015.
- DAKORA F.D; PHILLIPS, A.D. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. **Plant and Soil**, Holanda, v. 245, p. 35–47, 2002.
- DREVER, J.I.; CLOW, D.W. Weathering rates in catchments. In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. (Eds.), **The chemical weathering rates of silicate minerals**, vol. 31, Mineralogical Society of America, Washington, 1995, pp. 463-481.
- ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLAMT, E. Basalto moído como fonte de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 11-20, 1998.
- GILLMAN, G.P. A proposed method or the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, n. 1, p.129-139, dec. 1979.
- GILLMAN, G.P.; BURKETT, D.C.; COVENTRY, R.J. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 1, n. 39, p. 799–811, apr. 2001.
- GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association (APHA): Washington, 1992, p. 354.
- HARLEY, A.D.; GILKES, R.J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 56, n. 1, p. 11–36, 2000.

HINSINGER, E.; BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. **Fertilizer Research**, Holanda, v. 45, p. 69-79, 1996.

LEONARDOS, O.H.; FYFE, W.S.; KRONBERG, B.I. The use of ground rocks in laterite systems: an improvement to the use of conventional soluble fertilizers. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 60, p. 361–370, 1987.

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

MANNING, D.A.C. How will minerals feed the world in 2050? **Proceedings of the Geologists' Association**. v. 126, n. 2, p. 14–17, jun 2015.

MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, p. 281–294, 2010.

MELAMED, R., GASPAR, J.C., MIEKELEY, N. Pó de Rocha como Fertilizante Alternativo para Sistemas de Produção Sustentáveis em Solos Tropicais. Brasília: Cetem/mct, 2009. p. 26 (Série estudos e documentos 72).

MELO, V.F.; UCHÔA, S.C.P.; DIAS, F.O.; BARBOSA, G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta amazônica**, Manaus, v. 42, p. 471-476, 2012.

MENOSSO, O.G., COSTA, J.A., ANGHINONI, I.; BOHNEN, H. Crescimento radicular e produção de ácidos orgânicos em cultivares de soja com diferentes tolerâncias ao alumínio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 1339-1345, 2001.

NOROUZI, S.; KHADEMI, H. Ability of alfalfa (*Medicago sativa* L.) to take up potassium from different micaceous minerals and consequent vermiculitization. **Plant and Soil**, Holanda, v. 328, 83–93, may, 2010.

OSTERROHT, M. V. Rochagem Para Que? *Agroecologia Hoje*, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 12-15, 2003.

PERSSON, P.; NILSSON, N.; SJOBERG, S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide–aqueous interface. **Journal of Colloid Interface Science**. v. 177, p. 263–275, 1996.

PONNAMPERUMA, F.N.; TIANCO, E.M. e LOY, T.A. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 102, p. 408-413, 1966.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônômico (Boletim técnico, 81), 1983. 31p.

RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of acid volcanic rocks for stone meal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management**, v. 1-2, p. 30–35, jan. 2014.

RAULAND-RASMUSSEN, K.; BORGGAARD, O.K.; HANSEN, H.C.B.; OLSSON, M. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals. **Europe Journal of Soil Science**, v. 49, n. 3, p. 397–406, sep. 1998.

RYAN, P.R.; DELHAIZE, E.; JONES, D.L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 52, p. 527–60, 2001.

SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análise química em plantas**. Piracicaba: ESALQ, Departamento de Química, 1974. 56p.

SCHELLMAN, W. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. Lateritisation Processes. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 2., São Paulo, 1983. **Anais...** São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 1983. p.119-135.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G.; MURAD, E. Identification of Ferrihydrite in Soils by Dissolution Kinetics, Differential X-ray Diffraction, and Mossbauer Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 4, p. 869-875, jul. 1982.

STRAATEN, P. van, 2006. Farming with Rocks and Minerals: Challenges and Opportunities. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 732-747, 2006.

WHITE, A.F. Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. (Eds.), **The chemical weathering rates of silicate minerals**, vol. 31, Mineralogical Society of America, Washington, 1995, pp. 463-481.

5 AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS DE UM REMINERALIZADOR APLICADO EM SOLO CULTIVADO

Resumo

O objetivo deste capítulo foi avaliar os efeitos da aplicação de um remineralizador em experimento de campo. Para tanto, buscou-se investigar as alterações dos minerais do remineralizador aplicado no solo e calcular o montante total dos elementos por meio do balanço de massa, além de avaliar os efeitos na fertilidade. O experimento foi realizado em 24 parcelas experimentais, com quatro tratamentos e seis repetições cada: G (4 Mg ha⁻¹ aplicado em 2012); GEX (4 Mg ha⁻¹ aplicado em 2012 + 15 Mg ha⁻¹ aplicado em 2014); K (360 kg ha⁻¹ aplicado em superfície) e S (Controle). Amostras de solo foram coletadas mensalmente no período de um ano e determinados os teores de elementos trocáveis, CTC potencial e efetiva pelo método direto; teores de Fe e Al extraídos em solução de ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio; química total e difração de raios-X. De forma concomitante, *bags* contendo o mesmo remineralizador foram enterrados em três diferentes ambientes (em área com plantio de milho, com capim elefante e com mata nativa) e avaliados periodicamente durante um ano. Por meio dos cálculos de balanço de massa foi mostrado que houve a diminuição no fornecimento de bases (Ca, Mg, K e Na) em G, e aumento no GEX, sugerindo que a dose de 4 Mg ha⁻¹ de remineralizador está próxima à exaustão para as condições de campo. O saldo de elementos trocáveis é bastante favorável para o Ca, Mg, Na, Si e Fe em GEX, dada a dissolução dos plagioclásios cálcio-sódicos e do clinopiroxênio. Os valores de Fe e Al extraídos em oxalato de amônio foram altos em GEX, indicando possibilidade de precipitação, indicando que o aumento de CTC pode estar associado à neoformação de minerais amorfos.

Palavras chave: Remineralização; Experimento de campo; Balanço de massa

Abstract

The aim of this chapter was to evaluate the effects of application of RM in an uncontrolled environment and with more complex interaction of factors. The experiment consisted of 4 treatments: G (4 Mg ha⁻¹ applied in 2012); GEX (4 Mg ha⁻¹ applied in 2012 + 15 Mg ha⁻¹ applied in 2014); K (360 kg ha⁻¹ applied to the surface) and S (Control). Soil samples were collected monthly during a year and the exchangeable cations, CTC by the direct method of compulsory exchange were determined. At a larger time interval, Fe and Al in DCB and AOD, total chemical analysis (XRF) and mineralogic changes (XRD) were also performed. Concurrently, small bags containing RM were buried in three different environments nearby (corn field, elephant grass, and forest). During one year, bags were recovered and mineralogy change was investigated by content of Fe and Al in DCB and AOD extracts, chemical composition by XRF and mineralogy by XRD). By means of mass balance calculations it was shown that there was a decrease in the supply of basic cations (Ca, Mg, K and Na) in G, and increase in GEX, suggesting that a dose of 4 mg Ha⁻¹ RM is near exhaustion in the conditions of Pirassununga-SP. The balance of exchangeable elements is quite favorable for Ca, Mg, Na, Si and Fe in GEX, due to the dissolution of calc-sodic plagioclase and clinopyroxene. The iron and aluminum values extracted in OAA were high in GEX, indicating the possibility of precipitation, which may be related to the increase in CTC by the formation of amorphous minerals. The development of CEC is the RM residue is another, non excludent, possibility.

Keywords: Remineralization; Field experiment; Mass balance.

5.1 Introdução

A remineralização é uma prática que consiste na aplicação de determinados tipos de remineralizadores (RMs) visando a melhoria de alguns atributos químicos do solo, a fim de garantir ganhos de produtividade (STRAATEN, 2006). Os resultados de estudos obtidos até o momento são diversificados e ainda bastante debatidos, uma vez que afirmam com diferentes propósitos a eficiência dos RM. Ora é abordada a cinética de liberação dos elementos, ora a eficiência agronômica em diferentes níveis de experimentos e cultivos.

Resultados positivos foram obtidos em solos altamente intemperizados de regiões tropicais e subtropicais, sendo constatados aumentos nos valores de pH do solo e dos teores de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e P após a aplicação de diferentes tipos e doses de RM (HINSINGER et al., 1996; ESCOSTEGUY; KLAMT, 1998; GILLMAN; BURKETT; COVENTRY, 2002; MELAMED et al., 2009; MANNING, 2010; MELO et al., 2012). Outros trabalhos demonstraram que a remineralização também favoreceu a absorção de Fe, Mn, Cu e Zn pelas plantas (RESENDE et al., 2006; MELO et al., 2012).

No entanto outros autores reportam a baixa eficiência agronômica dos RM e inviabilidade econômica em função da baixa solubilidade dos minerais e pelo uso de doses elevadas, cujos estudos levaram à recomendações de doses de até 100 Mg ha^{-1} , que torna a prática economicamente inviável (HINSINGER et al., 1996; BOLLAND; BAKER, 2000).

Esforços têm sido feitos por grupos de pesquisa em diversas regiões do Brasil para criar modelos que permitam aos agricultores e técnicos melhor ajuste de doses de RMs com vista à aplicação nas culturas. Modelos quantitativos para pré-visualização da dissolução dos minerais do RM e determinação da quantidade de nutrientes de plantas ainda não estão disponíveis e exigem várias medições, interpretação especializada e manipulação de dados. Portanto, o uso de tal modelo para os agricultores ainda seria difícil.

A avaliação da quantidade de RM dissolvido em condições de campo é uma tarefa complexa. Métodos e modelagens matemáticas comumente envolvem vários fatores exigindo a manipulação de conceitos altamente especializados e/ou procedimentos matemáticos específicos. O procedimento proposto neste capítulo para o balanço de massa é simples, visando auxiliar a estimativa e monitoramento da dissolução do RM no campo e ajudar a ter uma visão quantitativa sobre seu comportamento em condições ambientais específicas.

Além da dissolução, são poucos os estudos que tratam a alteração dos RM no solo com vistas à neoformação de minerais. Alguns poucos estudos relatam a possibilidade de

neoformação de minerais de argila a partir da remineralização, por vezes discutidos em bancas de defesas e congressos. Gillman (1980) relatou aumento dos teores de argila e silte em solos tratados com remineralizador, no entanto não era o objetivo do estudo abordar alterações mineralógicas ou neoformação.

Um dos possíveis efeitos associados à neoformação é o aumento da CTC, que foi observado em vários outros estudos com RMs. Mas a fonte deste aumento ainda não foi devidamente identificada, podendo estar associado: i) ao aumento do valor de pH do solo promovido pelo aumento de bases liberadas pelo RM e que resulta no aumento das cargas negativas variáveis; ii) a neoformação de minerais e iii) geração de cargas na superfície dos grãos alterados do RM ou ainda iv) erros analíticos (ESCOSTEGUY; KLAMT, 1998).

Com vista no aspecto de melhor entendimento da liberação dos elementos pelos RM e sobre as alterações mineralógicas ocorridas no solo, o objetivo principal deste capítulo foi avaliar os efeitos da aplicação de um RM em ambiente não controlado e num nível de interação mais complexo (ambiente-solo-planta). Como objetivos secundários foram definidos:

- a) Calcular, de forma simplificada, a entrada e saída do teor total dos principais elementos no solo pelo uso de RM por meio do balanço de massa;
- b) Verificar a dissolução do RM no solo com base nos teores de elementos trocáveis avaliados durante um ano e no saldo de elementos;
- c) Investigar a alteração dos minerais do RM aplicado no solo ao longo do tempo;
- d) Identificar possível neoformação de minerais secundários; e
- e) Avaliar os efeitos da aplicação do RM na fertilidade do solo e no aumento da CTC.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Área experimental, condução e amostragens

O experimento foi desenvolvido em propriedade agrícola no município de Pirassununga (21°58'52,32"S; 47°22'44,27"W). A área selecionada é cultivada em sistema de plantio direto, com os cultivos principais de milho (*Zea mays* L.) e aveia (*Avena strigosa* S.).

Foram estabelecidas 24 parcelas, cada uma com aproximadamente 12 m de largura x 20 m comprimento, distribuídas em quatro faixas. Os tratamentos estabelecidos foram: RM aplicado em 2012, na dose de 4 Mg ha⁻¹ (G), RM aplicado na dose de 4 Mg ha⁻¹ em 2012 + dose extra de 15 Mg ha⁻¹ em 2013 (GEX); Aplicação de KCl em superfície (K) e Controle (S,

sem RM) (Figura 5.1). Detalhes do histórico da área, com períodos de cultivo, doses de fertilizantes e demais procedimentos adotados são relatados no Capítulo 1.

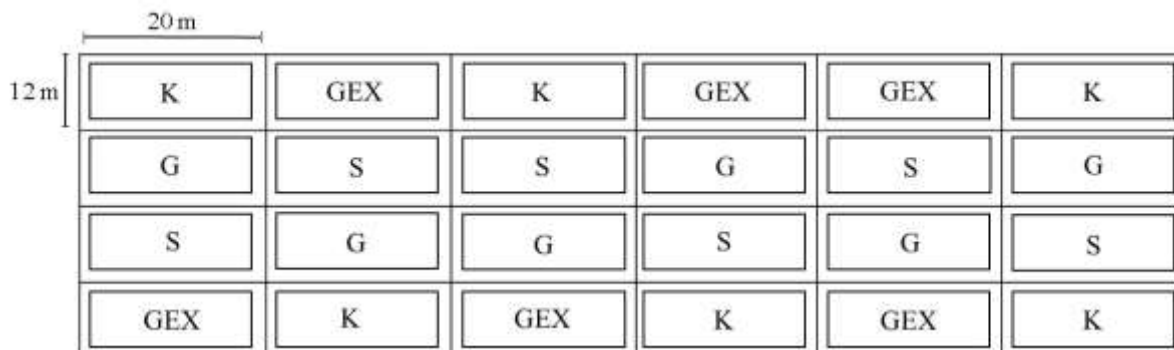


Figura 5.1 - Esquema com a espacialização das parcelas e tratamentos do experimento. Retângulos menores representam a área de coleta descontando o efeito de borda

Foram realizadas coletas mensais de amostras de solo na profundidade de 0-0,05 m em pontos aleatórios em cada parcela, para evitar o efeito de borda, e retiradas com o auxílio de uma pá reta (amostra simples). Também foram feitas coletas de 0-0,01 m (“raspagem”) a cada 3 meses, apenas em uma parcela por tratamento. Esta fina camada de solo foi retirada de vários pontos dentro da mesma parcela (amostra composta). As amostras de solo foram secas, destorroadas, passadas em peneira com malha de 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Todas as coletas foram realizadas por um período de um ano (Dezembro 2013 a Dezembro 2014), tendo como referência a data de aplicação do RM em GEX (Tabela 5.1).

Tabela 5.1- Período de coleta em dias corridos contados a partir da instalação, tanto nas parcelas como nas áreas com os *bags*

Ano	2013					2014					2015				
Mês	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	
Campo	1	42	71	101	128	161	196	224	253	288	316	344	392	-	
Bags		1	-	59 ¹	86 ^{1,2}	119 ¹	154 ¹	182 ²	-	-	274 ²	-	-	378 ²	

1: Data de coleta dos *bags* no ambiente de milho; 2: Data de coleta dos *bags*, tanto nos ambientes de capim como de mata

As variações de temperatura, precipitação e evapotranspiração de Pirassununga durante o período de coleta são dados na Figura 5.2.

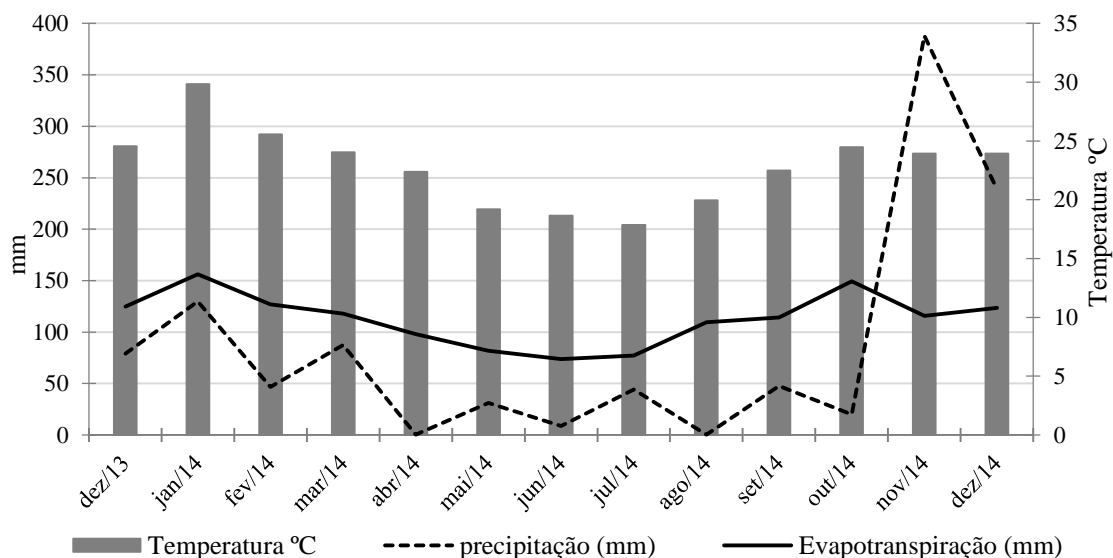


Figura 5.2 - Condições climáticas de Pirassununga durante o período de experimentação (Fonte: Estação meteorológica da USP/campus Pirassununga)

5.2.2 Corpos de prova (*bags*)

Este experimento teve como objetivo expor uma porção do RM às condições variadas de intemperismo do solo para observar sua dissolução e modificações mineralógicas em função de diferentes fatores ambientais de campo.

Para tanto foram confeccionados *bags* de tecido poliéster com malha de 200 mesh, nas dimensões de 0,15 x 0,15 m, preenchidos com 300,0 g de remineralizador e levados à Pirassununga para serem enterrados à 0,10 m de profundidade. Foram selecionados três diferentes ambientes, conforme apontado na figura 5.3.



Figura 5.3 - Localização dos diferentes ambientes onde foram distribuídos e enterrados os *bags*

Um primeiro ambiente foi em meio ao cultivo de plantas de ciclo curto (milho), em uma área adjacente às parcelas experimentais. Quatro *bags* foram enterrados numa mesma linha de plantio, com cerca de 1 m de distância entre *bags* e cada um deles a 0,10 m de distância do colmo do milho (Figura 5.4a). Neste caso, os *bags* foram retirados um a cada mês num período de 4 meses (Tabela 5.1).

Outro ambiente foi em meio ao cultivo de uma planta de ciclo longo, no caso, o capim-elefante (*Pennisetum purpureum*), plantada em faixa contínua e adjacente àquela com o ensaio experimental de campo. Neste local, quatro outros *bags* foram enterrados e um foi retirado a cada três meses, totalizando um período de 12 meses (Tabela 5.1). Os *bags* foram enterrados a aproximadamente 0,10 m de distância das touceiras e com cerca de 2 m entre si (Figura 5.4b).

Por fim, quatro *bags* foram enterrados em área de fragmento de mata. Tal como em meio ao cultivo de capim, cada *bag* foi coletado a cada três meses (Tabela 5.1). A distribuição dos *bags* nesta área foi aleatória em função da distribuição e localização das raízes das árvores, tentando-se manter equidistância das árvores ao redor de cada *bag* (Figura 5.4c).

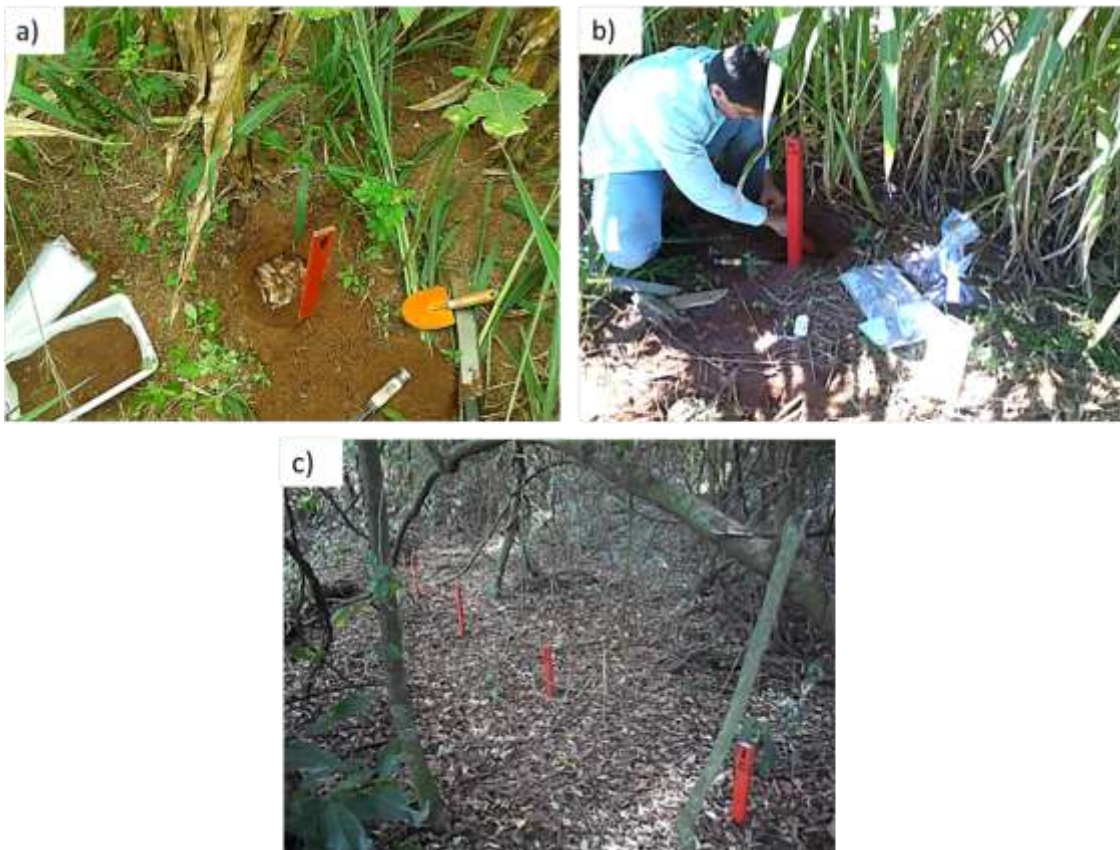


Figura 5.4 - Coleta dos *bags* e de amostras de solos em diferentes ambientes: a) na área com milho; b) na área de capim elefante; e c) área de mata

Para o enterro de cada *bag* nos seus respectivos ambientes, primeiro foi aberto um buraco com aproximadamente 0,20 m de profundidade por 0,20 m diâmetro. O solo retirado de cada buraco foi homogeneizado e uma amostra deste solo separada em um balde plástico para formar uma amostra composta do solo a 0-0,20 m em cada ambiente (referência). Parte do solo retirado foi colocada de volta no buraco, cobrindo-o até obter uma profundidade de 0,10 m da superfície. Então um *bag* foi colocado na posição horizontal e coberto com o solo restante. Uma estaca foi usada para marcar a posição. Todos os *bags* foram enterrados em 30 de janeiro de 2014.

Para a retirada de cada *bag* ao longo do tempo, amostras de solo na camada de 0,05 m acima e 0,05 m abaixo do *bag* (profundidades 0,05-0,10 m e 0,10-0,15 m; Figura 5.5) foram recolhidas em sacos plásticos e depois preparadas para análises. O RM contido dentro dos *bags* foi seco, pesado e então analisado.

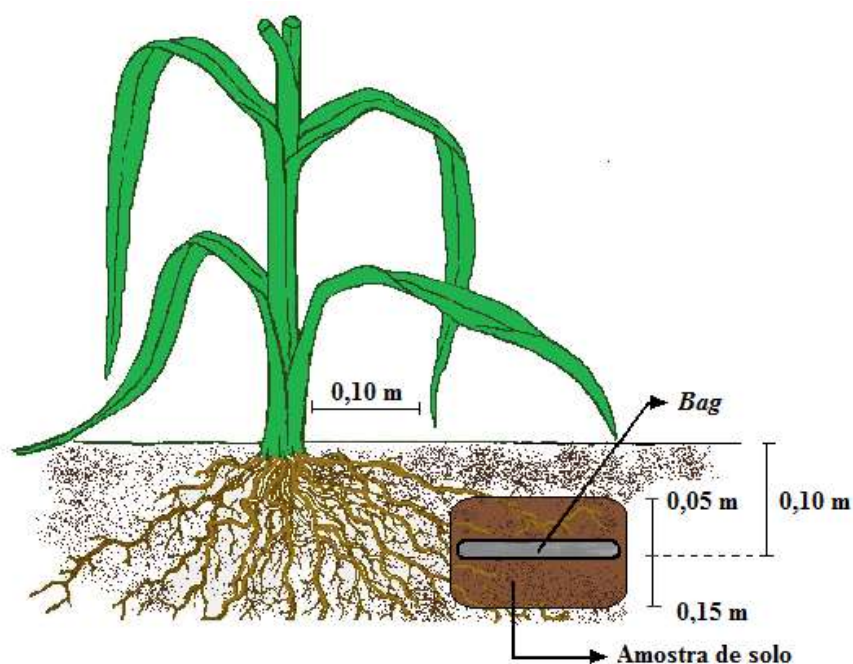


Figura 5.5 - Esquema ilustrando o posicionamento do *bag* e a área de coleta das amostras de solo

5.2.3 Determinações nos materiais de solo

a) Elementos do complexo sortivo

Foram submetidas a estas análises todas as amostras de solo coletadas nas parcelas experimentais (0-0,5 m) e nos ambientes dos *bags*. Para isso foram adotadas as metodologias propostas por Raij e Quaggio (1983).

O pH foi determinado em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ na suspensão solo-solução 1:2,5. As concentrações de P, K, Ca e Mg foram determinadas com uso de resina trocadora de íons. A leitura dos teores de Ca e Mg foi realizada por espectroscopia de absorção atômica (EAA), após a adição de uma solução de lantânio óxido de a 0,2 % para evitar a formação de compostos de baixa dissociação com o fósforo e alumínio. O potássio foi determinado em espectrômetro de absorção atômica (EAA) e o P em espectrofotômetro após o extrato desenvolver coloração azul na solução mediante a adição de solução de molibdato de amônio e ácido ascórbico. Os teores de Na foram obtidos com uso de extrator Mehlich 1 e a leitura realizada em fotômetro de chama. A determinação dos teores de Al trocável foi realizada em solução KCl 1 mol L⁻¹ e a leitura realizada em espectrofotômetro, após o desenvolvimento da coloração alaranjada.

A acidez potencial (H+Al) foi determinada pelo método tampão SMP. Os teores de silício obtidos mediante uso do extrator CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm, após o desenvolvimento de coloração azul.

Com os resultados obtidos foram determinados os teores de soma de bases ($\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$), a CTC ($\text{SB} + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) e a saturação por bases ($\text{V}\% = \text{SB} * 100 / \text{CTC}$).

A determinação dos elementos Cu, Zn, Mn e Fe foi realizada mediante o uso de extrator DTPA-TEA (solução contendo ácido dietileno-triaminopenta cético e trietanolamina) a pH 7,3 e o extrato lido em EAA para a obtenção dos teores dos elementos.

b) Determinação da CTC pelo método direto

Esta análise foi feita nas amostras de solo das parcelas (0-0,05 m) e nas amostras de solo das áreas dos *bags*.

O método consiste de uma derivação do método preconizado por Gillman (1979) e recomendado para solos intemperizados de regiões tropicais, no qual as amostras são colocadas em tubos de centrifuga de 50 mL (tipo Falcon), saturadas com uma solução de BaCl_2 0,1 mol L⁻¹ e posteriormente lavadas com uma solução diluída de BaCl_2 0,002 mol L⁻¹. Em seguida o material foi centrifugado, a solução descartada e então foi adicionado uma nova solução de MgSO_4 0,005 mol L⁻¹. A condutividade da solução foi igualada ao valor de 300 μS

cm^{-3} , com uso de água ou da solução de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade de Mg^{2+} consumida (adsorvida) foi determinada por espectroscopia de absorção atômica e o valor obtido foi usado no cálculo para a determinação da CTC efetiva (CTC_{ef}).

c) Dissolução de óxidos de Fe em solução ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato ácido de amônio (OAA)

Esta análise foi feita nas amostras de solo das parcelas (0-0,05 m) e dos ambientes com os *bags* (0,05-0,10 m e 0,10-0,15 m). Os óxidos com baixa cristalinidade foram solubilizados após agitação por 4 h em solução de OAA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 3 e ausência de luz (McKEAGUE, 1978). Os teores de elementos em óxidos de Fe pedogênicos foi determinado em quatro extrações sucessivas com DCB em banho-maria a 75°C , de acordo com a adaptação proposta por Inda Jr e Kämpf (2003) do método descrito por Mehra e Jackson (1960). Os teores de Al e Fe contidos nos extratos de DCB e OAA foram determinados por espectrometria de absorção atômica (SCHELLMANN, 1983).

d) Difração de raios-X

Realizada apenas nas amostras de solo da “raspagem” (0-0,01 m) e nos RMs dos *bags*. Após a remoção da matéria orgânica das amostras de solo, com peróxido de hidrogênio 30 % (v/v), procedeu-se a lavagem e centrifugação das amostras com acetato de sódio a pH 5,0 para a remoção do excesso de cátions.

Em uma alíquota do material tratado, os óxidos de Fe foram removidos com uso de solução DCB, em banho-maria a 75°C . No material desferrificado foi separado a fração areia por peneiramento úmido. A fração argila foi separada da fração silte por centrifugação. As frações de areia e silte foram secadas, moídas em almofariz, montadas em lâminas em pó e então irradiadas em aparelho de DRX. Na outra alíquota do material foi realizada a dispersão do solo com a adição de 200 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e colocada em agitador horizontal por 16 horas (120 oscilações/minuto). As frações areia e silte foram separadas e descartadas, fazendo uso apenas da fração argila com óxidos de Fe. Esta amostra de argila foi saturada com K (KCl 1 mol L^{-1}) e as lâminas confeccionadas com o material orientado.

As amostras de RMs coletadas dos *bags* foram analisadas após moagem para a homogeneização da amostra e irradiadas em lâminas em pó.

O aparelho de DRX utilizado foi um Miniflex II Desktop X-ray Diffractometer Rigaku, de bancada, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154056 nm), operado a 30 kV e 15 mA, monocromador

de grafite e filtro de Ni. O intervalo de análise foi de 3 a 60° 2 θ , tempo de contagem de 5 segundos/passos e passo de 0,02° 2 θ .

Os difratogramas gerados foram interpretados com o auxílio do programa computacional Match! 2.1 (Crystal Impact®) de acordo com os espaçamentos basais e comportamento frente aos tratamentos e forma e assimetria dos reflexos de difração. Foram adotados os reflexos do quartzo como padrão interno das amostras avaliadas.

e) Análise química total

Os teores de elementos totais foram determinados nas amostras de solo das “raspagens” retiradas das parcelas (0-0,01 m) e nas amostras de solo coletadas nos ambientes dos *bags*. Esta análise também foi realizada nas amostras dos RM retirados dos *bags*.

Uma amostra de cada tratamento foi usada para esta análise, visando avaliar os teores totais de elementos nas camadas de 0-0,04 e 0,04-0,10 m. A determinação do percentual de Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, P₂O₅, K₂O, SiO₂, Na₂O, SrO e TiO₂ foi realizada pelo método da fusão das amostras por LiBO₂/Li₂B₄O₇ a 1.000 °C, com posterior dissolução do material em solução contendo ácido nítrico (4 %) + ácido hidrocloreídrico (2 %). Depois a solução foi analisada por ICP-AES.

A determinação da perda de massa (água e elementos voláteis presentes na rocha) foi realizada após aquecimento do material até cerca de 1.000 °C (*loss on ignition* = LOI).

f) Cálculos de balanço de massa e saldo de elementos

Foi calculado o balanço de massa adotando um volume de controle (VC) com base na área de 1 ha e na profundidade de avaliação, conforme apresentado pela Equação (1):

$$VC = A_c * \text{prof.} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde A_c: área de controle; prof.: profundidade de 0,01 m. Com base no VC (m³), foi calculada a massa de solo (M_S), considerando a densidade do solo de 1.400 kg m⁻³. O valor obtido foi empregado na Equação 2:

$$E_{\text{est}} = [(E_{\text{con}} * (M_S)] + [(E_{\text{RM}} * (M_{\text{RM}})] / [(M_S)+(M_{\text{RM}})] \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: E_{est} é a concentração estimada de um elemento “e” do tratamento controle+ proporção do mesmo elemento no RM (%); E_{con}: concentração do elemento no solo (%) da

amostra controle; M_S : massa de solo no VC (Mg); E_{RM} : concentração do elemento no RM (%); M_{RM} : massa de RM no VC (Mg). O resultado obtido foi empregado na Equação 3:

$$Dif = E_{est} - E_{det} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde: Dif: Diferença entre os teores de elementos; E_{est} : teor de óxido estimado pela equação (2); E_{det} : valor do mesmo elemento determinado na amostra de solo.

Esta estimativa é conservativa e tem como principal vantagem seu cálculo simples, necessitando apenas das análises de química total da amostra de solo, do RM e das parcelas em que o RM foi aplicado ao longo do tempo. Neste trabalho, a análise de química total do controle (S) foi coletada simultaneamente com o tratamento G ou GEX, o que melhora a estimativa levando em conta a homogeneidade da área e a dinâmica dos fatores que não foram contabilizados nos cálculos.

O balanço de massa realizado nas amostras de RM dos bags foi determinado por meio da Equação (4):

$$Dif_e = E_T - E_S \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde Dif_e : diferença absoluta de um elemento “e” no RM (%); E_T : teor do elemento “e” do RM dos diferentes ambientes: milho, capim e mata; e E_S : teor do elemento “e” no RM íntegro, ambos expressos em % óxidos. Assim, valores positivos indicam aumento e negativos perda, relativos de um elemento no RM.

Para verificar os teores de elementos trocáveis ao longo do período de avaliação, foi calculado o saldo total de trocáveis no VC utilizando uma profundidade de 0,05 m (Equação 1) e com base na equação (5):

$$Et \text{ (kg)} = A * VC \quad \text{Eq. (5)}$$

Na qual Et: Teor médio do elemento trocável no VC; A: Teor médio do elemento “e” dado pela análise de solo convertido em kg m^{-3} ; VC: volume de controle (500 m^3).

Os teores de Et dos tratamentos G, GEX e K foram subtraídos pelo controle (S) de cada coleta para avaliar a contribuição do tratamento na alteração dos teores de um dado elemento

trocável. Por fim, os valores de todos os saldos mensais foram somados para compor o saldo total de elementos trocáveis do solo no VC (Equação 6):

$$\sum X_t = \sum_{n=1}^{12} (X_{Et} - S_{Et}) \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde: $\sum X_t$: Salto total do elemento trocável do tratamento X, resultante do somatório dos 12 meses de monitoramento (n); X_{Et} : teor do elemento no tratamento X; S_{Et} : teor do elemento no controle (S). Para efeito de comparação, os teores totais dos elementos presentes no RM (% óxidos) foram convertidos para kg considerando as doses aplicadas em cada tratamento (G: 4 Mg ha⁻¹ e GEX: 15 Mg ha⁻¹).

Este cálculo de saldo total também foi feito para o Fe e Al extraídos em DCB e OAA. Para os teores de elementos trocáveis e de Fe e Al extraídos em DCB e OAA determinados nas amostras de solo dos ambientes com *bags* (0,05-0,10 e 0,01 a 0,15 m), o cálculo do saldo total foi realizado subtraindo os resultados pelo valor da amostra de referência e somando as diferenças de ambas as profundidades ao longo dos meses de monitoramento.

5.2.4 Determinações nos materiais do RM dos *bags*

Nos RMs recolhidos dos *bags* foram realizadas as análises “b”, “c”, “d” e “e” descritas no item 5.2.3. Amostra do RM íntegro e sem alterações foi usada como referência durante as análises.

As amostras de RMs foram apenas moídas em almofariz de ágata para a redução e homogeneização do tamanho das partículas e as lâminas montadas em pó antes de serem analisadas no aparelho de DRX.

5.2.5 Análises estatísticas

Foram aplicados os testes para a avaliação de normalidade de distribuição dos erros (teste de Lilliefors) e homogeneidade das variâncias (testes de Cochran e Bartlett). A comparação dos valores médios foi realizada pelo teste T de Bonferroni, utilizando-se o programa estatístico Sisvar 4.6. Este teste pode ser usado para dados balanceados ou não. Não é um teste exato e, em algumas situações, o teste de Bonferroni se mostra bastante conservador (fraco).

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Parcelas experimentais

a) Teores de elementos trocáveis

Tanto os valores de pH como dos cátions trocáveis (Figura 5.6 e 5.7) apresentaram variações ao longo do ano resultantes da sazonalidade climática. Estas variações também podem ser efeito dos cultivos ao longo do período e como não foi possível obter controle sobre o efeito do plantio, não foram realizadas comparações de médias dos tratamentos ao longo do tempo. Mesmo assim, dentro de um mesmo mês, GEX apresentou maiores valores de soma de bases (SB) comparado aos outros tratamentos, reflexo do aumento significativo (5% probabilidade) nos teores de Ca (dados não apresentados).

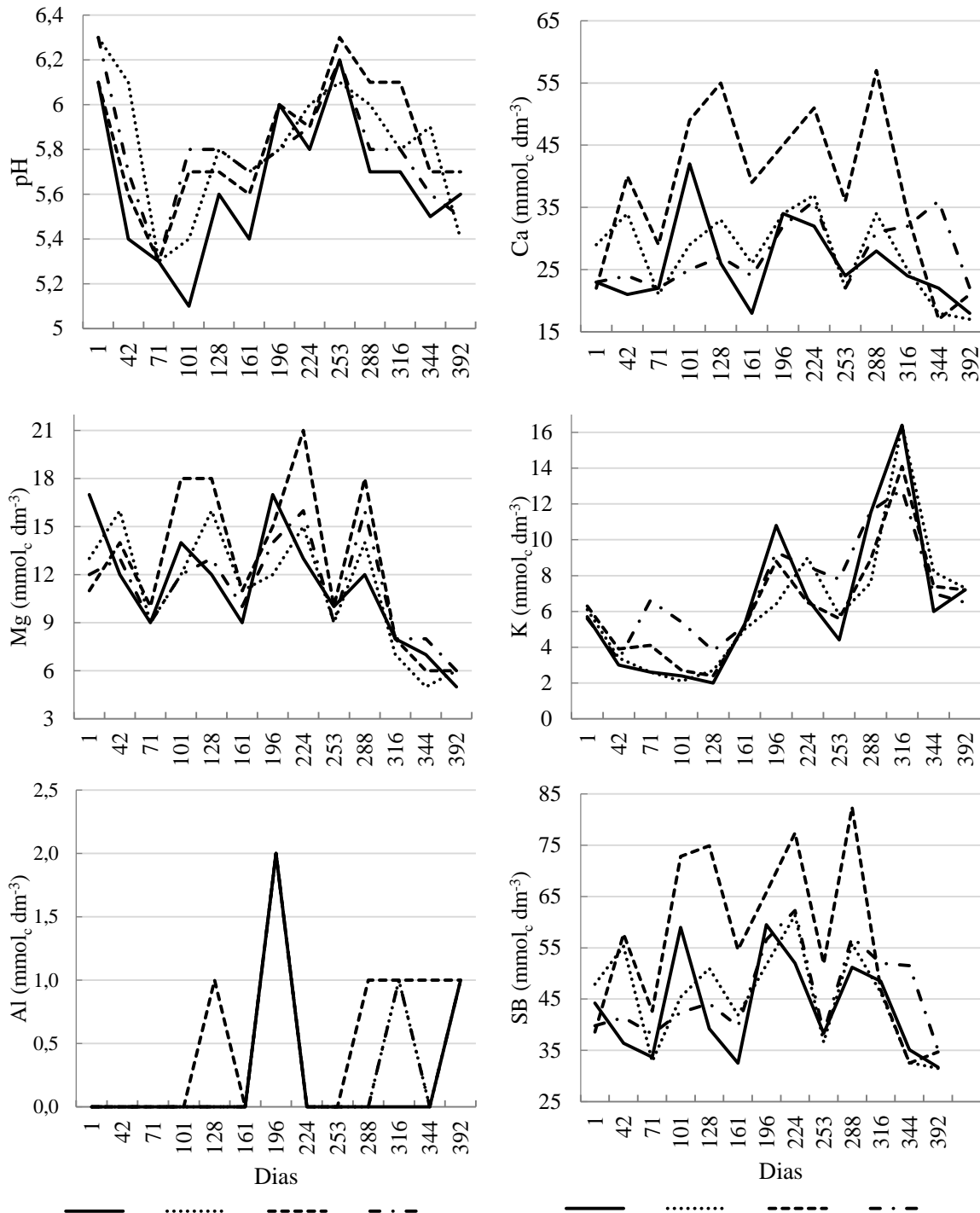


Figura 5.6 – Valores de pH e de cátions trocáveis das parcelas experimentais, avaliadas ao longo do tempo (dias). S: controle, G: 4 Mg ha⁻¹ de remineralizador, GEX: 15 Mg ha⁻¹ de remineralizador e K: adubação com KCl

Assim como demonstrado nos experimentos anteriores (Capítulo 3: em colunas; Capítulo 4: em vasos), houve aumento significativo nos teores de Na trocáveis (Figura 5.7).

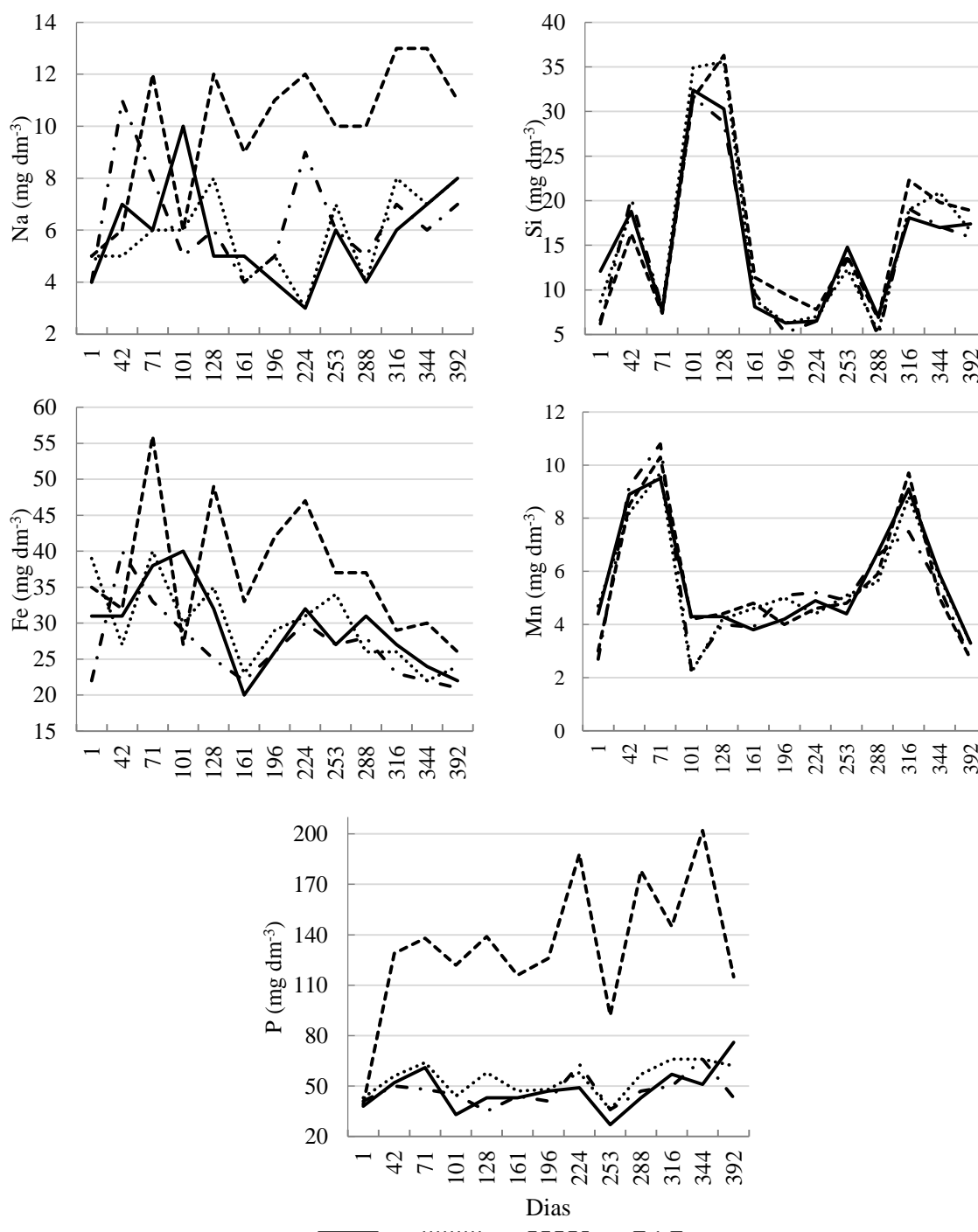


Figura 5.7 - Valores de Na, Si, Fe, Mn e P trocáveis das parcelas experimentais, avaliadas ao longo do tempo. S: controle, G: 4 Mg ha⁻¹ de remineralizador, GEX: 15 Mg ha⁻¹ de remineralizador e K: adubação com KCl

b) Dissolução dos minerais do RM e efeitos na fertilidade.

É importante considerar que a forma como o balanço de massa foi calculado subestima a solubilização. Isto porque o balanço leva em conta apenas os totais dos elementos, isto é, elementos que foram solubilizados mas permanecem no volume de controle (VC) são

contabilizados como não solubilizados. Apenas os elementos solubilizados e que saíram do VC são contabilizados. No resultado do balanço de massa, os valores de Si da diferença em G foram baixos e oscilaram a durante o período de avaliação (Figura 5.8).

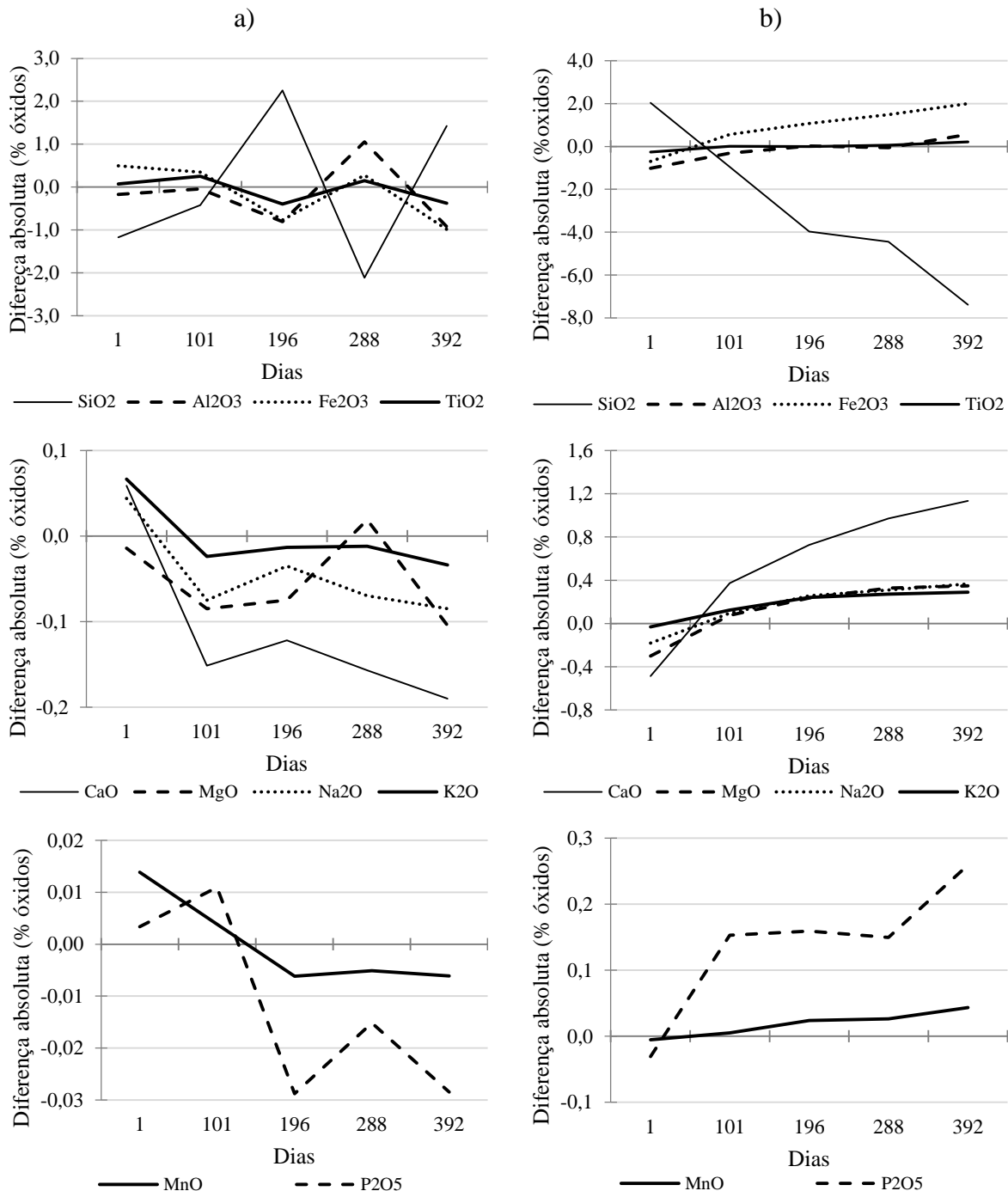


Figura 5.8 - Balanço de massa (volume de controle de 0,01 m) calculado com base na análise de química total de amostras de solo coletadas em diferentes períodos. a) G: 4 Mg ha⁻¹ de remineralizador e b) GEX: 15 Mg ha⁻¹ de remineralizador

Valores positivos ocorrem porque o teor de SiO₂ no volume de controle no solo (aproximadamente 80 %) é maior que no RM (52,1 %). Assim, na dose de 4 Mg ha⁻¹, a

diluição da dose de RM no volume de solo é maior. Além disso, neste tratamento o RM foi aplicado em novembro de 2012, e como já houve a dissolução parcial do RM (avaliado em estudos anteriores), os teores e contribuição do Si do RM no volume de controle é ainda menor.

Ainda em G, as perdas de bases foram graduais ao longo do tempo e podem ser atribuídas ao efeito da lixiviação e/ou absorção dos elementos pelas plantas, na qual a taxa de dissolução do RM teve pequeno ou nenhum efeito no aumento destes valores.

Em GEX (15 Mg ha^{-1}), a dosagem do RM teve maior efeito no incremento de SiO_2 no solo e o que se nota é a perda praticamente linear do SiO_2 ao longo do tempo como consequência da dissolução dos minerais silicatados do RM.

A maior parte do RM é composta por plagioclásios (19 % anortita e 23 % albita) e feldspato K (7 %), que por sua vez são fontes principalmente Ca, Na e K, respectivamente. Dentre estes elementos, o Ca é o que tem maior contribuição na composição do RM, associado principalmente à anortita, e por isso os teores de Ca em GEX foram altos.

O Na, presente na composição da albita, é dissolvido e lixiviado mais facilmente que as demais bases, conforme observado nos experimentos *in vitro* (dissolução em água; Capítulo 2), em colunas (Capítulo 3) e vasos (Capítulo 4). Como efeito, no intervalo até o 101º dia, possivelmente houve a lixiviação parcial do Na dissolvido do RM, o que justifica os valores relativamente baixos do elemento. Assim, tanto as perdas de Na como de Si podem ter contribuído para o aumento relativo do Ca no volume de controle.

Em ambos os tratamentos os teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 tiveram pouca variação ao longo do tempo, que pode ser atribuída à baixa mobilidade dos elementos no solo. Mesmo assim, GEX apresentou ligeiro incremento de Fe_2O_3 e Al_2O_3 ao fim dos 392 dias.

Assim, com base no comportamento das diferenças absolutas e nos teores de bases trocáveis no solo, é possível afirmar que na dose de 4 Mg ha^{-1} , e para as condições de Pirassununga, o RM teve um efeito residual de aproximadamente 14 meses (de novembro 2012 a janeiro 2014), para bases.

O balanço de massa sustenta a discussão apenas dos teores totais de elementos no volume de controle. Por isso foram calculados os teores de elementos trocáveis potencialmente provenientes da dissolução do RM, onde valores negativos correspondem a um saldo total menor que no controle (Tabela 5.2). Os valores em RM_G e RM_{GEX} apontam para o potencial no fornecimento dos elementos, nas doses aplicadas em cada tratamento, por meio do intemperismo dos minerais.

Tabela 5.2- Saldo total de elementos trocáveis calculados após 12 meses de monitoramentos para os tratamentos G, com aplicação de 4 Mg ha⁻¹ (ΣGt); GEX, com aplicação de 15 Mg ha⁻¹ ($\Sigma GEXt$); e K, com aplicação de KCl (ΣKt). Teor total de elementos do RM, considerando as doses de 4 Mg ha⁻¹ de RM (RM_G) e de 15 Mg ha⁻¹ (RM_{GEX})

Tratam.	Ca	Mg	K	Na	Si	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	g vc ⁻¹									
ΣGt	250,5	-15,8	-0,4	38,6	-7,2	-1,5	-2,4	31,1	-5,8	11,1
$\Sigma GEXt$	1.613,2	174,9	30,3	437,4	125,4	-1,9	-0,1	611,2	-18,0	-1,3
ΣKt	220,4	65,3	134,5	118,7	44,9	-1,0	2,0	78,7	25,0	0,6
	kg ha ⁻¹									
RM_G	198,4	83,2	53,1	45,4	974,4	-	-	404,2	27,9	-
RM_{GEX}	744,1	312,0	199,2	170,3	3.653,9	-	-	1.515,6	7,4	-

Os teores de P trocável em GEX foram altos nos monitoramentos (Figura 5.7). Inicialmente foi pensado que este aumento estaria relacionado à reversão do fosforo fixado no solo pela competição dos ânions silicato liberados pelo remineralizador pelos grupos funcionais fixadores de P, disponibilizando o P anteriormente aplicado ao solo pelo agricultor, para as plantas. Os valores, no entanto, foram muitos altos para serem sustentados por este mecanismo, em comparação com os valores da parcela controle. Também os resultados do balanço de massa indicaram que a manutenção destes valores tendo como fonte o RM implicavam em uma taxa de dissolução da apatita exageradamente alta.

Portanto, é mais provável que este aumento seja resultante de um erro analítico gerado durante a metodologia padrão para a determinação do teor do elemento no solo. Pelo método, após o tempo de agitação do solo com a resina trocadora de íons, a suspensão é passada em peneira com malha cuja abertura é de 0,4 mm, retendo tanto a resina como partículas de areia maiores que o limite da malha, incluindo partículas do RM quando presentes. Nesta mistura de resina e areia (e RM) é acrescentada uma solução contendo HCl 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 1 mol L⁻¹. Este meio ácido promove a dissolução das partículas do RM, principalmente de apatita, o que implica em teores superestimados do elemento. Além disso, o P é determinado por colorimetria pela reação entre fosfato e molibdato podendo o Si e Fe dissolvidos do RM causar interferência nas leituras. Em função disto, não foi calculado o saldo de P disponível no solo.

Escosteguy e Klamt (1998) e Resende et al. (2006) fazem observação semelhante sobre a extração nutrientes em amostras de solo com RM utilizando o extrator Mehlich-1 para determinar os teores de P e K disponíveis, já que este extrator utiliza também um meio ácido.

Ainda que o incremento dos valores de cátions nos tratamentos com RM possa ter contribuição deste artefato, a solubilização dos minerais silicatados e óxidos encontra suporte

nas outras análises (química total, DRX, dissoluções seletivas, resultados do solo no entorno dos *bags* – ver a seguir), e nos experimentos descritos nos capítulos anteriores, diferentemente do P.

O incremento do Ca é condizente com a abundância do elemento no RM e está associado à dissolução dos plagioclásios, enquanto a albita contribui com o fornecimento de Na que, por sua vez, não aumentou a ponto de afetar a sodicidade do solo (saturação por Na maior que 6 % com base no valor da CTC).

Augita, além de contribuir para o fornecimento do Ca, é importante fonte de Mg e Fe no solo e devido sua menor resistência ao intemperismo, provavelmente foi esgotado em G, uma vez que o Mg atingiu um saldo negativo. Em GEX, o valor de Mg trocável é elevado tanto em função da dosagem do RM como pelo pouco tempo de aplicação.

Para o K trocável em G o valor foi próximo de zero, o que pode significar que, assim como para o Mg, a dissolução do elemento no RM se esgotou. Além disso, feldspato K está presente em pequena quantidade no RM e tem pouca contribuição no fornecimento de K. GEX teve um acréscimo de no mínimo 30 kg de K trocável no volume de controle, ao longo de 392 dias, cerca de 15 % do teor total do elemento no RM. Obviamente, os teores de potássio foram maiores em K por causa da aplicação de KCl nestas parcelas (146 kg ha⁻¹). Devido à grande solubilidade do KCl, o tratamento K foi o único em que a dose de K aplicada se transferiu completamente para o compartimento da troca e/ou da planta.

Foram calculados os teores de elementos nos grãos de milho colhidos em dois cultivos na área. Foram considerados apenas os teores dos grãos (Tabela 5.3), pois a palhada foi mantida no solo, como preconizado pelo sistema em plantio direto.

Tabela 5.3- Soma dos teores de elemento extraídos dos grãos de milho em 2 cultivos na área

Tratam.	Ca	Mg	K	P	Si	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	----- kg ha ⁻¹ -----					----- g ha ⁻¹ -----				
S	1,33	11,49	60,69	47,74	18,26	167,01	45,18	302,89	75,94	438,76
G	1,22	12,40	60,63	47,29	17,67	149,95	41,84	302,29	70,52	425,43
GEX	1,41	12,36	64,32	47,85	9,99	166,83	32,21	297,47	76,05	436,71
K	1,41	12,31	62,77	46,43	6,75	158,74	30,10	290,06	95,17	422,81

Vale ressaltar que estes valores absorvidos pelas plantas não se originaram apenas no volume de controle (0,05 m profundidade), mas é interessante a observação com vista no potencial da cultura em extrair os nutrientes do solo.

Nestes dois cultivos não houve aumento da produtividade nos tratamentos sendo que no primeiro a produção foi baixa (média de 5,03 Mg ha⁻¹) por causa de um período atípico, considerado uma das secas mais severas do século na região, na época de cultivo (dezembro/2013 a abril/2014; Figura 5.2). A condição de stress hídrico causou baixa absorção de nutrientes e conseqüente queda de produção de grãos.

Já no segundo cultivo a produtividade média foi de 7,23 Mg ha⁻¹.

Os teores de Al trocáveis nos tratamentos foram predominantemente iguais a zero (Figura 5.6) porque o pH do solo favoreceu sua precipitação, provavelmente como compostos precipitados amorfos. Foi possível identificar a presença destes precipitados no experimento na coluna, e embora não tenham sido detectados no experimento em vaso, condições termodinâmicas para a precipitação tanto de óxidos de Al como de Fe estavam presentes.

O saldo total de Fe e Al extraídos em DCB e OAA ao longo dos 392 dias de avaliação (Tabela 5.4). O incremento de Al_o foi maior em GEX, afirmando a possibilidade do Al dissolvido pelo RM estar precipitando como minerais amorfos. Ainda em GEX, houve a diminuição dos teores de Fe_d associados ao grande incremento dos teores de Fe_o, enquanto em G parece haver um incremento Fe_d associado ao aumento de óxidos de Fe cristalino.

Tabela 5.4 - Saldo total de Fe e Al extraídos em ditionito citrato bcarbonato (d) e oxalato de amônio (o) na camada de 0-0,05 m

Tratam.	Fe _d	Fe _o	Al _d	Al _o
	g kg ⁻¹			
∑G _R	5,63	0,32	-0,14	0,20
∑GEX _R	-3,33	5,1	-0,12	0,73
∑K _R	-4,99	0,25	-0,58	0,23

Por fim, foi realizada a análise de componentes principais com as variáveis: bases trocáveis, pH, Si e Al e Fe e Al extraídos em OAA e DCB. A soma dos dois primeiros componentes da matriz de covariância explicou 91,58 % da variação dos dados. Houve uma distinção no comportamento de GEX em detrimento aos demais tratamentos, pois neste tratamento os pontos ficaram mais à direita do eixo F1 (1^a quadrante), enquanto os tratamentos S, G e K estão misturados e próximos à origem dos eixos, indicando neste caso que estes três tratamentos diferem pouco entre si (Figura 5.9 a).

Na avaliação dos pontos representativos de cada tratamento (centroide) com as principais variáveis avaliadas no solo, novamente GEX fica deslocado dos demais tratamentos, confirmando que a dissolução dos minerais do RM foi capaz de alterar a

fertilidade do solo, demonstrando também maior interação do tratamento com Na e Fe_o, além de Si, Al, Fe, Ca e pH (Figura 5.9 b).

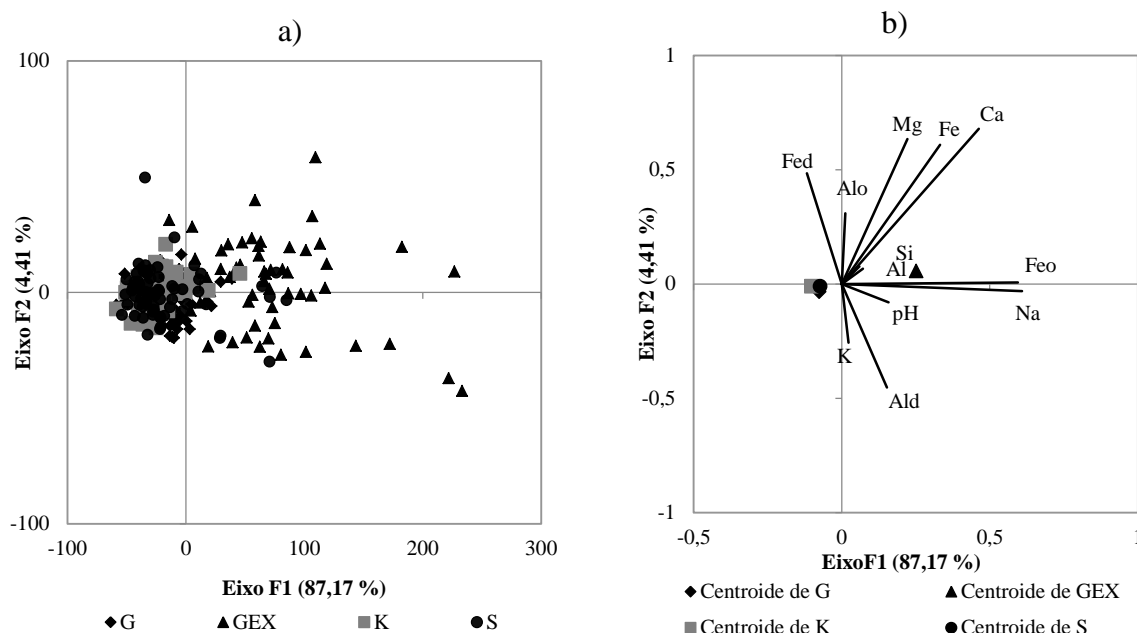


Figura 5.9 - Análise de componentes principais (ACP): a) dispersão dos pontos nos eixos principais e b) atributos do solo associados aos centroides dos tratamentos. G: com 4 Mg ha⁻¹ do remineralizador; GEX: com 15 Mg ha⁻¹; K: com adubação potássica; S: controle

c) Alterações do RM no solo

Na fração areia a pequena proporção do RM no solo repercutiu na baixa intensidade dos reflexos dos minerais do RM, uma vez que a proporção do quartzo na areia do solo é grande e resulta na diluição do RM na amostra.

Em G, ocorrem apenas pequenos reflexos de plagioclásios, que são os minerais em maior proporção no RM, são observados na fração areia no início do experimento (tratamento G_1 dia, Figura 5.10a). Depois, ao final do período de avaliação (392 dias), estes reflexos não aparecem, possivelmente porque a proporção do RM na amostra tenha atingido valor inferior que o limite mínimo de detecção do aparelho de DRX, que é de aproximadamente 5 % (50 g kg⁻¹). Além disso, pelo tempo de aplicação do RM em G, os minerais tiveram maior alteração e dissolução.

Em GEX, o RM foi aplicado após a coleta no 1º dia, por isso os padrões de reflexão são semelhantes à G. Ao final do período de 392 dias, é possível ainda identificar reflexos tanto de plagioclásios como também de clinopiroxênios, que é o segundo grupo de mineral mais abundante na rocha. Os reflexos deste mineral estão mais perceptíveis aos 392 dias. Em

função do tempo nota-se que ambos os minerais apresentam deformações em seus reflexos, mas o clinopiroxênio apresenta um pequeno deslocamento do reflexo para ângulos menores, que se deve à perda seletiva de elementos do retículo cristalino pelo intemperismo e que faz diminuir o ângulo de reflexão (Figura 5.10 b).

A fração silte em G apresentou predominantemente quartzo e uma pequena proporção de ilmenita e magnetita, que também ocorrem naturalmente no solo. Plagioclásios ocorrem em proporção menor que os óxidos de Fe enquanto o clinopiroxênio não esteve em proporções suficientes para ser identificado pelo DRX (Figura 5.11a). Estes resultados são condizentes com a literatura, pois tanto clinopiroxênio como plagioclásios são mais facilmente intemperizados que óxidos e tendem a permanecer na amostra.

Com a aplicação de 15 Mg ha^{-1} do RM houve um aumento expressivo dos reflexos dos minerais já que a proporção de silte no solo é baixo (cerca de 20 g kg^{-1}) e a diluição do RM é menor que na fração areia. Reflexos de um mineral que coincide com a clorita aparecem com 196 dias após a aplicação do RM (Figura 5.11 b), que pode ter sido herdada do próprio RM que também possui clorita (Capítulo 2).

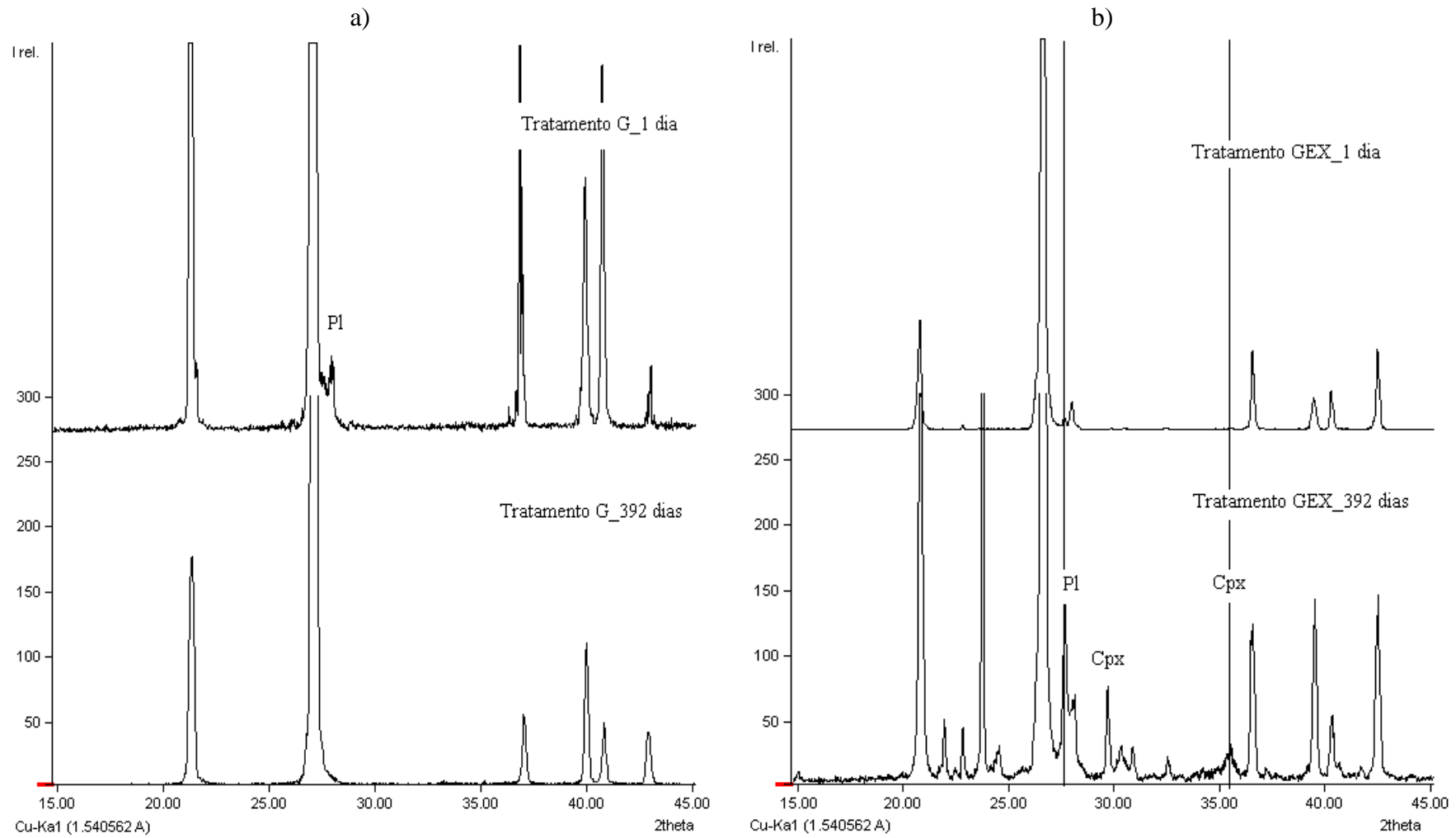


Figura 5.10 - Alterações dos minerais na fração areia do solo em função do tempo. a) G: 4 Mg ha⁻¹ de remineralizador e b) GEX: 15 Mg ha⁻¹ de remineralizador

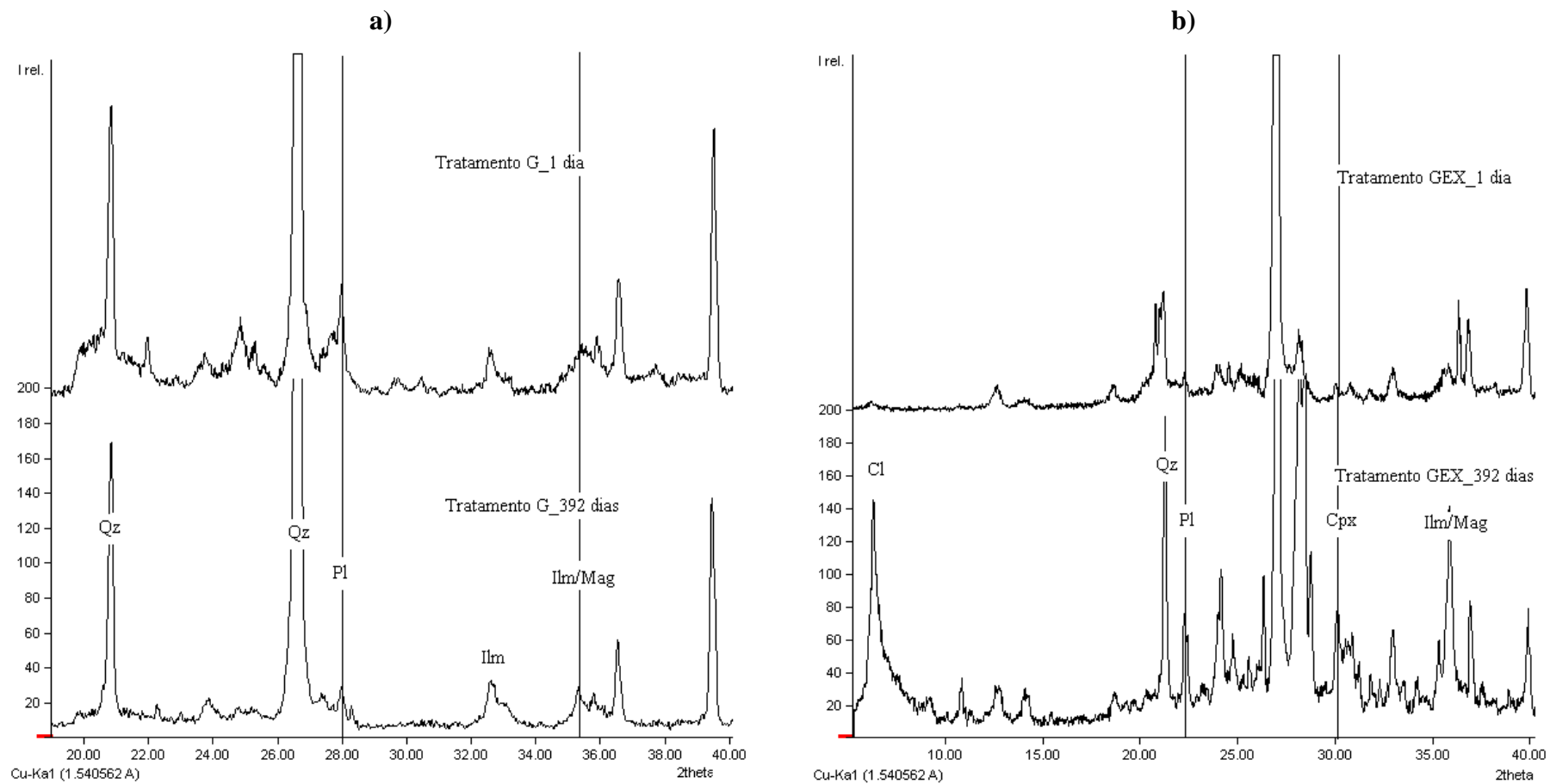


Figura 5.11 - Difratoformas de raios X indicando as alterações dos minerais na fração silte do solo em função do tempo. a) G: 4 Mg ha⁻¹ de remineralizador e b) GEX: 15 Mg ha⁻¹ de remineralizador

d) Precipitação de fases secundárias

Além dos resultados obtidos em Fe e Al extraídos em DCB e OAA, não foram identificados padrões de alterações nos difratogramas da fração argila em GEX que indique neoformação de minerais de argila, até mesmo porque minerais com baixa cristalinidade não apresentam reflexos regulares e facilmente identificados. Além disso, a proporção de minerais neoformados pode ter sido pequena demais para ser identificada pelo aparelho de DRX. Ainda, estudos ressaltam a dificuldade na identificação de óxidos de Fe de baixa cristalinidade e tamanho de partícula, tal como a ferrihidrita (SCHWERTMANN, 1973; MANCEU; DRITS, 1993; MANCEU; GATES, 1997; COSTA; BIGHAM, 2009). O que se nota é apenas a variação da intensidade dos reflexos de goethita e hematita (Figura 5.12).

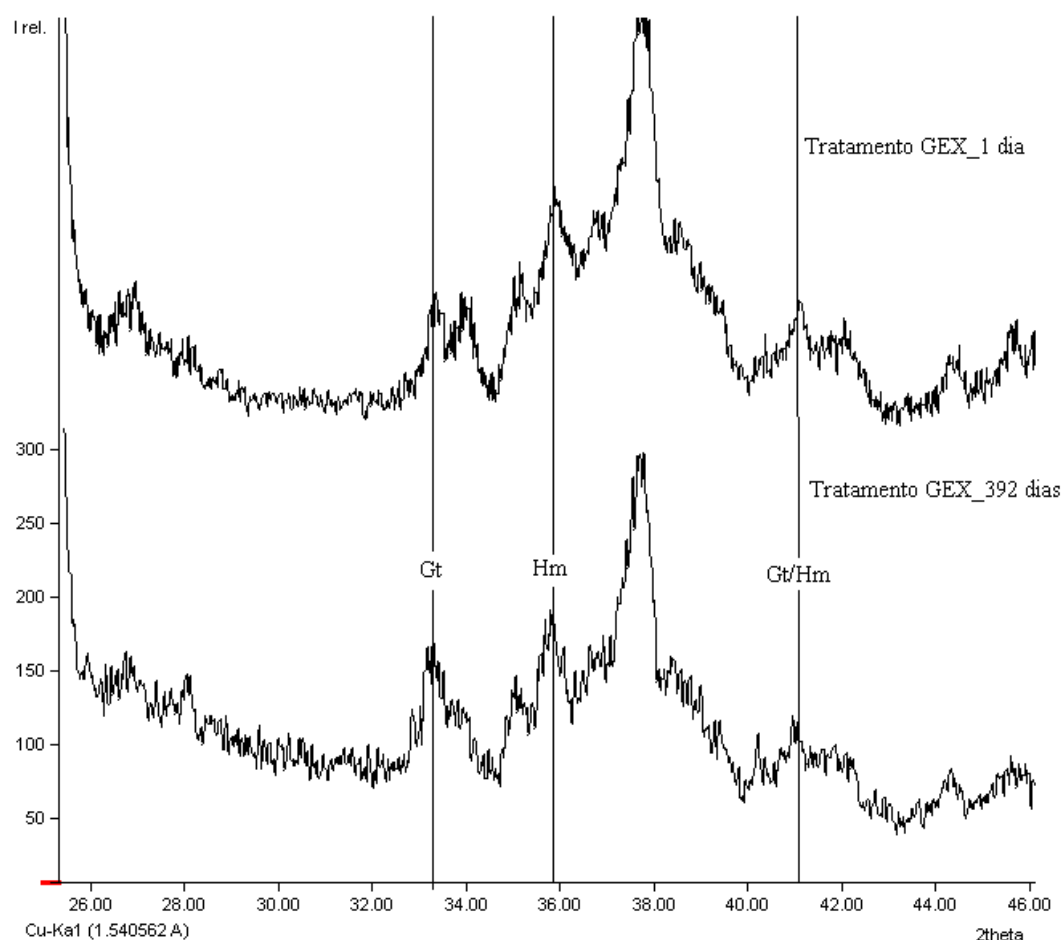


Figura 5.12 - Difratograma de raio X da fração argila do solo, com óxidos de Fe e saturada com K. Amostra do tratamento GEX (15 Mg ha^{-1} de remineralizador) em diferentes períodos de coleta

5.3.2 Ambientes com os bags

a) Balanço de massa e saldo e elementos

Com relação à dissolução dos RM nos *bags*, implantados nos diferentes ambientes, foi observado que houve perdas principalmente nos teores de Si, Mg e Na que podem estar associadas à dissolução da albita e da augita. Mesmo os *bags* em milho, que permaneceram 154 dias enterrados, as perdas de SiO₂ e MgO foram relativamente semelhantes à área de capim (378 dias) (Figura 5.13).

No entanto também houve aumento relativo nos teores de alguns elementos, tais como o P, por causa da perda relativa de outros. No caso do P, a diferença relativa atingiu valores maiores que 50 % nos três ambientes, o que pode estar relacionado com a baixa mobilidade do elemento.

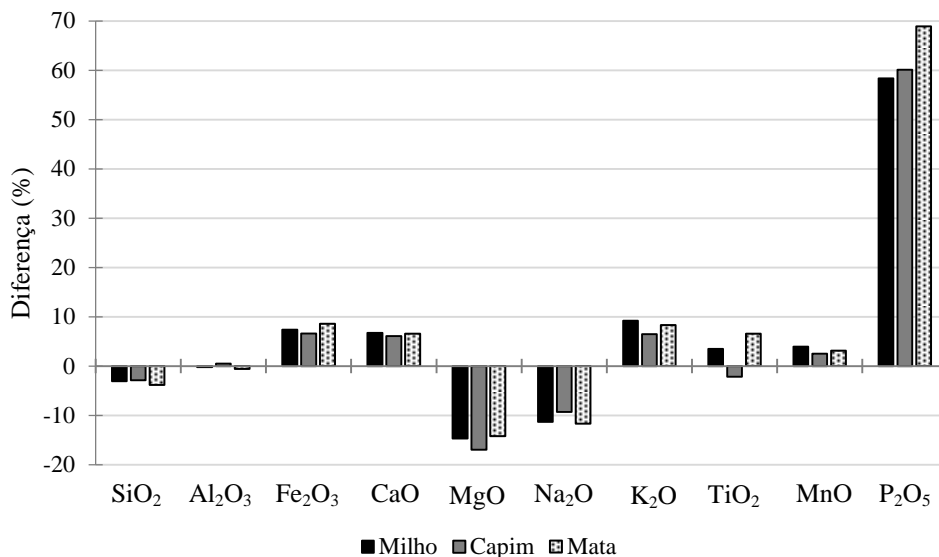


Figura 5.13 - Diferença dos teores de elementos dos RM nas diferentes áreas com implantação dos *bags*

Em se tratando dos teores de elementos trocáveis, foram feitas medidas em amostras de solo coletadas acima (0,05-0,10 m) e abaixo (0,10 – 0,15 m) da posição do bag e por isso considerado um volume de controle de 0,10 m. O resultados obtidos nestas amostras são mais uma evidência de que o artefato metodológico que gerou altos teores de P no experimento com as parcelas experimentais não produziu um desvio semelhante na determinação dos cátions. Assim, diferentemente das análises de solo, nas quais o RM estava misturado, o saldo dos teores de P nos três ambientes (milho, mata e capim) foram sempre negativos, apontando tanto para a demanda das plantas pelo nutriente como para a pequeno aporte do mesmo pelo RM (Tabela 5.5), cujo teor de P₂O₅ é de apenas 0,75 %. Além disso, conforme apontado no

balanço de massa (Figura 5.13), a tendência é da concentração do P no RM por causa da sua baixa mobilidade.

Tabela 5.5 - Saldo de elementos trocáveis do solo nas camadas de 0,05-0,10+0,10-0,15 m, nos diferentes ambientes com *bags* considerando o volume de controle (VC): 0,10 m

	Ca	Mg	K	P	Al	Na	Si	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	kg VC ⁻¹											
Milho	1.863,7	42,5	-62,6	-149,0	36,0	1,0	22,4	-0,3	-1,2	-25,0	-9,9	-0,5
Capim	22,0	-331,7	-577,9	-384,6	39,6	11,0	-27,1	-1,6	37,1	-0,7	-14,9	-7,2
Mata	961,9	-249,1	-2,3	-626,3	325,6	-7,0	-21,9	-0,4	423,4	432,6	0,1	-25,6

Por outro lado, o comportamento dos cátions seguiu a mesma tendência observada nos outros experimentos. O saldo total de Ca foi grande nos três ambientes, o que está de acordo com os resultados anteriores e confirma a importância dos plagioclásios na liberação do elemento.

Os ciclos vegetativos das plantas nos diferentes ambientes podem estar associados aos teores observados: teores de Ca e Mg foram maiores em milho pois da segunda até a quarta coleta das amostras as plantas já haviam passado pelas fases de maior absorção dos nutrientes que se estende em média até a fase de enchimento dos grãos. Além disso, a forte estiagem no período pode ter afetado o desenvolvimento vegetativo e consequentemente a absorção dos elementos.

No capim foi constantemente observado emaranhados de raízes próximos aos *bags*, absorvendo os nutrientes potencialmente solubilizados do RM nas camadas ao redor do *bag*. Já no ambiente de mata, a quantidade de raízes era menor comparada ao capim, mas também era notável a atividade biológica e hifas próximo aos *bags*, o que pode ter contribuído para a maior absorção dos nutrientes dissolvidos dos *bags*.

Outro fator que pode estar atuando na dissolução do RM nos *bags* é o pH do solo. No ambiente com milho, o valor médio do pH foi de 5,1 ($\pm 0,3$), em ambiente de capim foi de 4,7 ($\pm 0,4$) e em mata de 4,3 ($\pm 0,2$). Além disso, o efeito de ácidos orgânicos na mata foi maior dado o grande aporte de serapilheira sobre o solo. Estes ácidos, além de tornar o solo mais ácido, tem efeito complexante com os metais, conforme discutido no capítulo 2.

O aumento dos valores totais de Al e Fe trocáveis foi proporcional ao aumento da acidez das áreas estudadas. Assim, no ambiente de mata, o meio mais ácido foi favorável a dissolução dos compostos de Fe e Al e não a sua precipitação (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Saldo de Fe e Al extraídos em ditionito citrato bicarbonato (d) e oxalato de amônio (o) das amostras de solo (0,05-0,10 m e 0,10-0,15 m) em diferentes ambientes com *bags*

Ambiente	Fe _d	Fe _o	Al _d	Al _o
	g kg ⁻¹			
Milho	9,94	0,04	-12,23	0,13
Capim	18,92	0,68	11,69	2,28
Mata	45,98	-0,53	4,34	-0,21

Valores negativos indicam que houve um aumento dos teores de Fe e/ou Al nas camadas acima do bag (0,05-0,10 m) comparado com as camadas abaixo (0,10-0,15 m) ao longo do tempo de avaliação dos *bags*, que por sua vez pode estar associado a translocação de minerais de argila.

b) Alterações do RM no solo

Nos RMs dos *bags*, nos três ambientes, AG e AF apresentaram padrões de pequenas alterações, principalmente pela perda da intensidade de alguns reflexos dos plagioclásios e da augita, além de pequenas deformações nos reflexos da augita (Figura 5.14). Aparentemente estas alterações ocorrem pela dissolução preferencial do Ca e Na da estrutura cristalina dos plagioclásios e de Ca, Mg e Fe da augita e foram ligeiramente maiores em mata, condizente com os teores e Fe dissolvidos. No ambiente de milho o intemperismo e consequente alteração dos reflexos foram menores porque os *bags* foram retirados do campo com menos tempo de exposição.

Dentre as frações avaliadas, silte foi a que apresentou maiores alterações, e dentre os diferentes ambientes, mata se destaca com maiores alterações que estão associadas a perda de intensidade dos reflexos dos plagioclásios, da augita, além da magnetita e ilmenita (Figura 5.15).

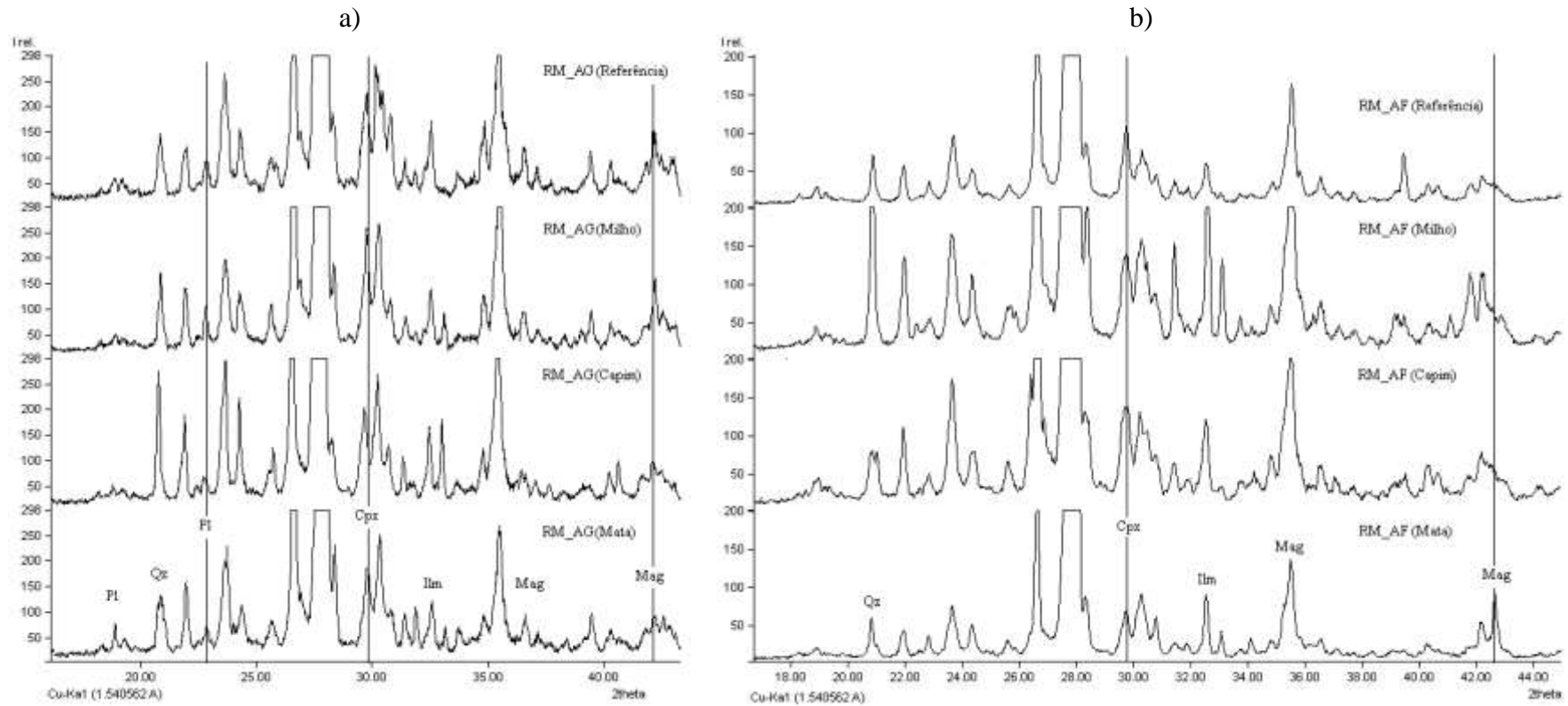


Figura 5.14 - Alterações dos minerais na fração areia grossa (AG) e areia fina (AF) do remineralizador (RM) retirado dos diferentes ambientes de avaliação. RM (Referência): fração do RM sem alteração

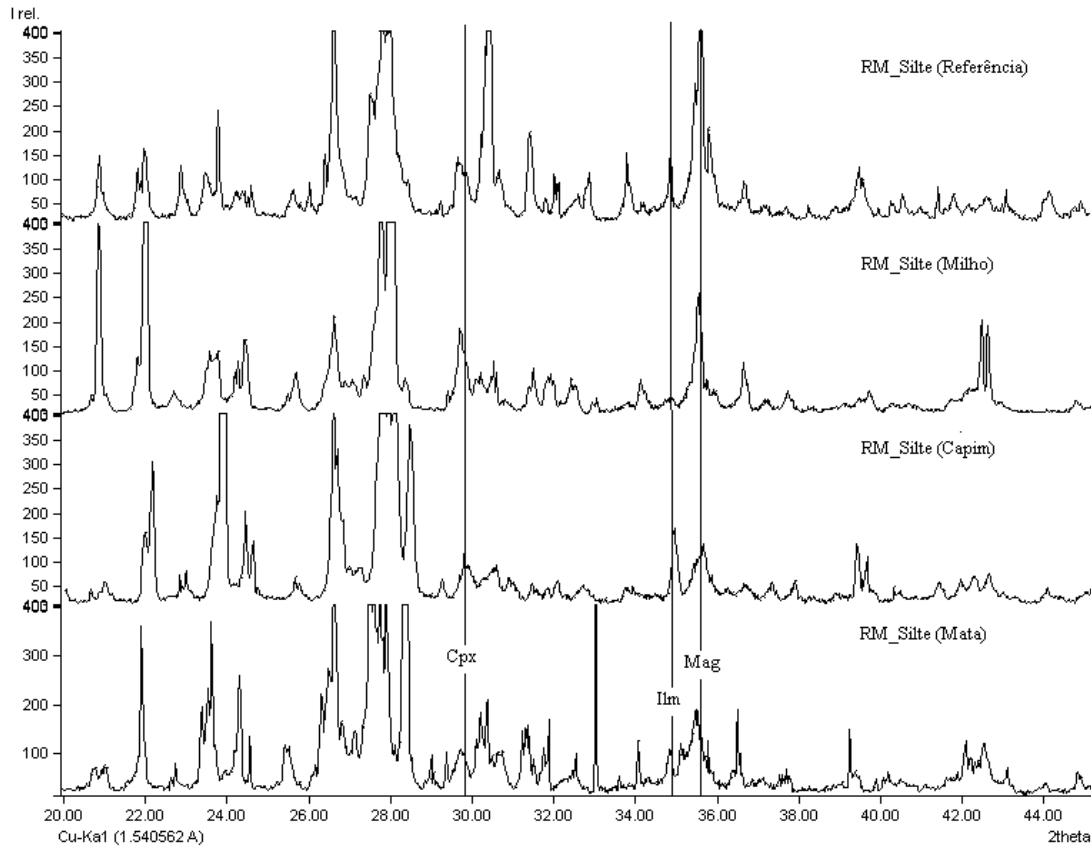


Figura 5.15 - Alterações dos minerais na fração silte do remineralizador (RM) retirado dos diferentes ambientes de avaliação. RM (Referência): fração do RM sem alteração

5.3.3 Efeitos na CTC

Os valores da CTC potencial (soma de bases + acidez potencial) e efetiva (determinado pelo método com cloreto de bário) do RM íntegro foram de $326,9 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (equivalente a $109 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, considerando a densidade do RM = 3 Mg m^{-3}) e $62,1 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectivamente. A diferença entre estes valores está associada a metodologia empregada e por isso, será adotada a CTC efetiva como padrão.

Quando colocado o RM dentro dos *bags* em diferentes ambientes é possível verificar um ligeiro aumento na CTC efetiva das amostras de RM em todos os ambientes quando comparada a uma amostra de referência (Figura 5.16), apontando que o RM foi capaz de gerar uma pequena quantidade de cargas no solo.

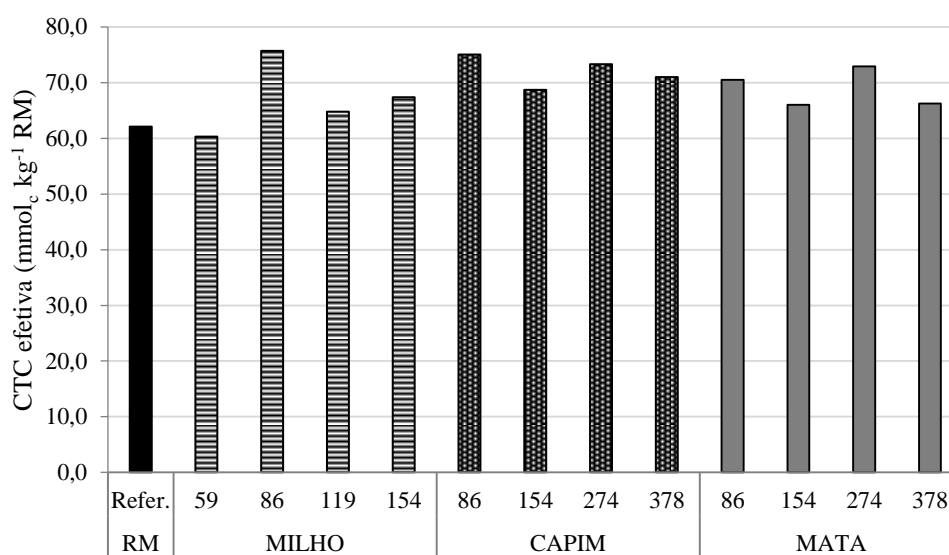


Figura 5.16 - Valores da CTC efetiva dos remineralizadores retirados das áreas de milho, capim elefante e mata nos diferentes períodos de avaliação (dias) e do remineralizador íntegro (RM refer.)

Os RMs dos *bags* ainda foram submetidos à análise granulométrica (dados não apresentados), a partir da qual foi possível notar uma ligeira variação nos teores de partículas mais finas que AMF, mas não houve aumento nos teores de argila. Com isso, há duas possibilidades: ou o método empregado não é adequado para a identificação de pequenas variações das frações finas ou houve perdas de partículas do RM mais finas que silte através da malha dos *bags*, uma vez que se observa uma ligeira redução de silte em *bags* que permaneceram no campo por um período maior que 154 dias.

Comparando os valores obtidos do experimento com os *bags* (Figura 5.16) com o experimento nas parcelas experimentais, a partir da aplicação do RM no campo foi observado aumento da CTC efetiva em GEX no período de 101 a 288 dias (Figura 5.17), sendo que esta variação não teve correlação com os valores de pH do solo ($r = 0,16$; 5 % significância).

Considerando a proporção de solo:RM igual a 47:1 (m/m), calculado com base na camada de 0,05 m de profundidade e no valor de CTC do RM de 62,1 mmol_c kg⁻¹ (Figura 5.16), a contribuição do RM no incremento da CTC do solo seria de aproximadamente 1,4 mmol_c kg⁻¹. No entanto, aos 196 dias de experimento, o aumento da CTC efetiva foi superior a 5 mmol_c kg⁻¹ em GEX comparado ao controle S (Figura 5.17). Estes resultados confirmam a possibilidade do RM estar contribuindo para o aumento da CTC do solo, assim como observados por outros autores (GILMANN et al., 2001; ANDA et al., 2009; ANDA; SHAMSHUDDIN e FAUZIAH, 2013).

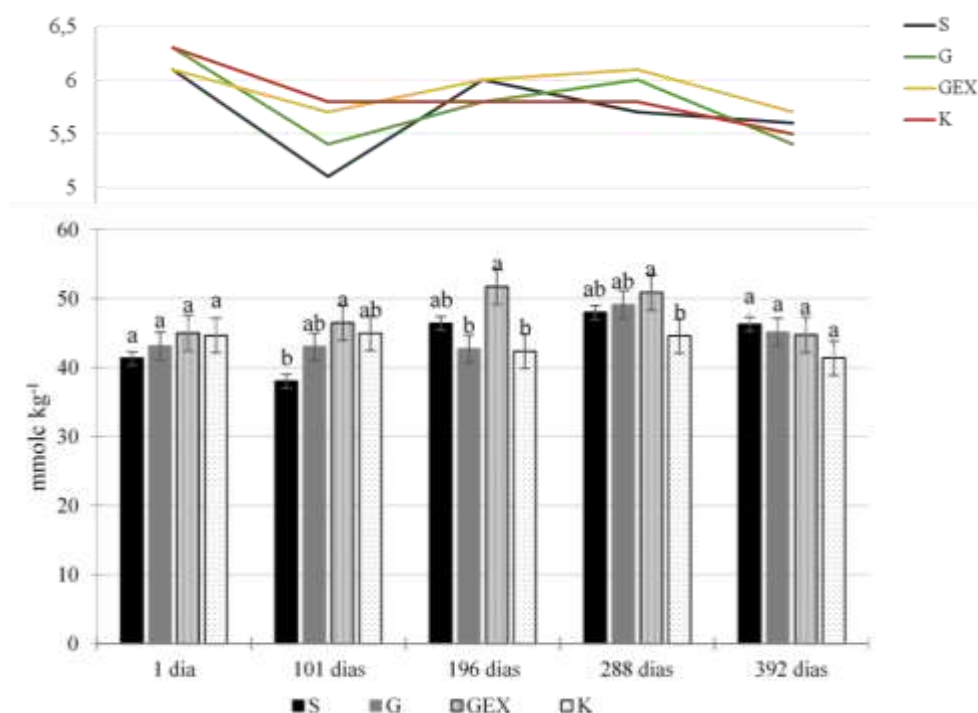


Figura 5.17 - Valores médios da CTC efetiva do solo e valores de pH nos diferentes tratamentos e períodos. S: controle; G: aplicação de 4 Mg ha⁻¹; GEX: aplicação de 15 Mg ha⁻¹; K: aplicação de adubo potássico. Letras iguais em um mesmo período indicam que as medias não apresentaram diferença estatística pelo teste de Bonferroni

5.4 Conclusões

O cálculo de balanço de massa foi útil para inferir as transformações do RM no solo, porém tende a subestimativa da solubilização do RM. O balanço de massa aponta a diminuição no fornecimento de bases (Ca, Mg, K e Na) pelo tratamento G, e aumento no GEX, sugerindo que a dose de 4 Mg ha⁻¹ de RM está próxima à exaustão na solubilização destes elementos no período de 14 meses, para as condições de Pirassununga-SP.

O saldo de elementos trocáveis é bastante favorável para o Ca, Mg, Na, Si e Fe, no tratamento GEX (4 + 15 Mg ha⁻¹). Os teores de P foram também altos, mas não encontram suporte nas outras análises realizadas. Conjectura-se que os resultados para P disponível sejam um artefato metodológico durante sua determinação.

A dissolução dos plagioclásios cálcio-sódicos e do clinopiroxênio foram as mais influentes, e contribuíram no fornecimento principalmente de Ca, Na, Mg e Fe no solo.

Os valores de Fe₀ e Al₀ foram bastante altos em GEX mas, indicando possibilidade de precipitação. O aumento de CTC pode estar associado à neoformação destes coloides amorfos, mas igualmente pode estar associada a alteração dos grânulos do RM.

Referências

- ANDA, M.; CHITTLEBOROUGH, D.J.; FITZPATRICK, R.W. Assessing parent material uniformity of a red and black soil complex in the landscapes. **Catena**, Amsterdam, v. 78, n. 2, p. 142-153, aug. 2009.
- ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH C.I. Increasing negative charge and nutrient contents of a highly weathered soil using basalt and rice husk to promote cocoa growth under field conditions. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam v.132, p. 1-11, aug. 2013.
- BOLLAND, M.D.A.; BAKER, M.J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 56, n.1, p. 59–68, 2000.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, UDO. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. 2 Ed. Weinheim-Germany: Wiley-VCH, 2003. 664 p.
- ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLAMT, E. Basalto moído como fonte de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 11-20, 1998.
- GILLMAN, G.P. A proposed method or the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.17, n.1, p.129-139, dec. 1979.
- GILLMAN, G.P.; BURKETT, D.C.; COVENTRY, R.J. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 1, n. 39, p. 799–811, apr. 2001.
- HINSINGER, E.; BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. **Fertilizer Research**, Holanda, v. 45, p. 69-79, 1996.
- MANCEU, A.; DRITS, V.A. local structure of ferrihydrite and feroxyhite by Exafs spectroscopy. **Clay Minerals**, Chantilly, v. 28, p. 165-184, may, 1993
- MANCEAU, A.; GATES, W. P. Surface structural model for ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**. v. 45, n. 3, p. 448-460, 1997.
- MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, p. 281–294, 2010.
- McKEAGUE, J.A.; CLINE, M.G. Silica in soils. II. The adsorption of monosilicic acid by soil and by other substances. **Can. J. Soil Science**, Ottawa, v. 43, n. 1, p. 83-95, 1963.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATINAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAYS MINERALS, 7, London, 1960. **Proceedings**. London:GeoscienceWord, v.7, 1960. p. 317-327.

MELAMED, R., GASPAR, J.C., MIEKELEY, N. **Pó de Rocha como Fertilizante Alternativo para Sistemas de Produção Sustentáveis em Solos Tropicais**. Brasília: Cetem/mct, 2009. p.26 (Série estudos e documentos 72).

MELO, V.F.; UCHÔA, S.C.P.; DIAS, F.O.; BARBOSA, G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta amazônica**, Manaus, v. 42, p. 471-476, 2012.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas, Instituto Agrônomo (Boletim técnico, 81), 1983. 31p.

RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of acid volcanic rocks for stone meal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management**, v.1-2, p. 30–35, jan. 2014.

RESENDE, A.V.; MACHADO, C.T.T.; MARTINS, E.S.; SENA, M.C.; NASCIMENTO, M.T.; SILVA, L.C.R.; LINHARES, N.W. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. **Espaço & Geografia**, Brasília, v. 9, n. p. 135-161, 2006.

SCHELLMANN, W. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. Lateritisation Processes. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 2, São Paulo, 1983. Anais. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 1983. p.119-135.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of soil science**, Ottawa, v. 53, n.2, p. 244-246, may.1973.

STRAATEN, P. van, 2006. Farming with Rocks and Minerals: Challenges and Opportunities. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 732-747, 2006.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da sobreposição, em um mesmo gráfico, dos valores médios de $\log Al + 3pH$ e de $\log H_4SiO_4$, que representam cada um dos tratamentos dos experimentos realizados nos capítulos 2, 3 e 4, foi possível verificar similaridade nos resultados obtidos nos experimentos de vaso, coluna e *in vitro* com água como solvente (Figura 6.1). Desta forma, o experimento *in vitro* com água, que é de simples operação e de curto período (uma semana) seria capaz de prever os efeitos de dissolução de minerais silicatados do RM. Em contrapartida, experimentos *in vitro* com ácido cítrico e oxálico como solventes, segundo este critério, não apresentam boa capacidade preditiva pois tanto os valores de atividade de Si como de Al em solução tende a ser maiores quando comparado aos outros experimentos realizados.

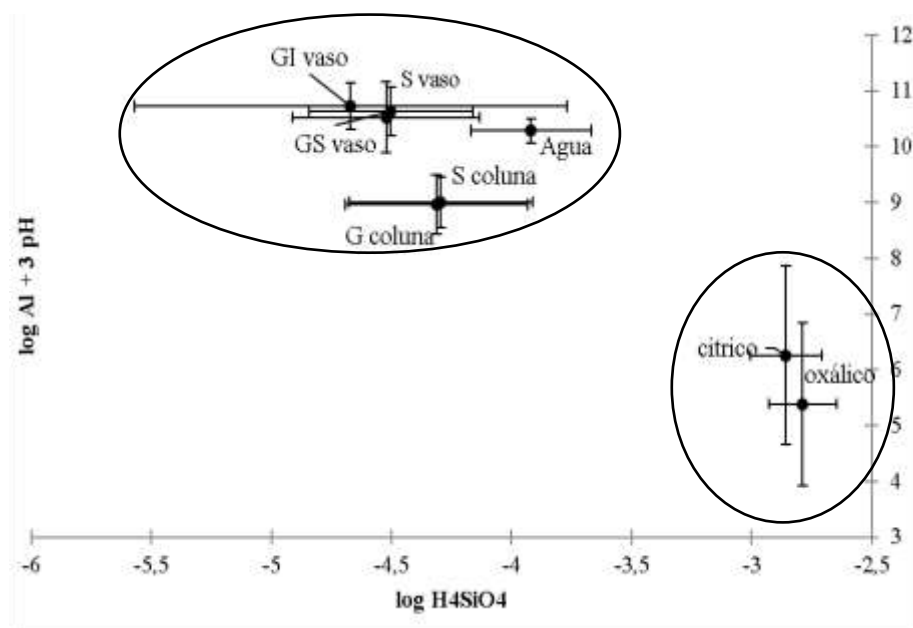


Figura 6.1 – Sobreposição dos pontos que representam os diferentes experimentos realizados com remineralizador (RM). Capítulo 2, experimento *in vitro* com solventes: água, ácido oxálico e cítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$); Capítulo 3: G colunas (15 Mg ha^{-1} de RM) e S colunas (sem RM); Capítulo 4: GS vaso (15 Mg ha^{-1} de RM aplicado em superfície) GI vaso (15 Mg ha^{-1} de RM incorporado) e S vaso (sem RM)

Quando comparados os experimentos em um mesmo DETM de óxidos de Fe (Figura 6.2) é possível identificar que o solvente ácido oxálico (experimento *in vitro*) foi o que mais se aproximou da atividade iônica dos experimentos em colunas e vasos, comparado com os solventes água e ácido cítrico.

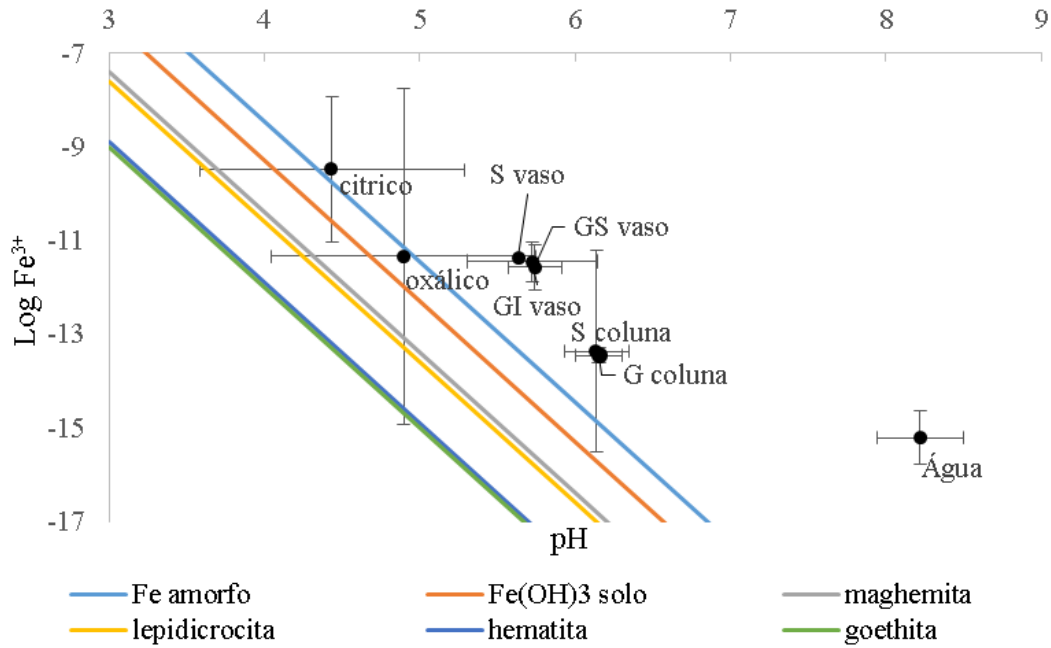


Figura 6.2 – Diagrama de estabilidade termodinâmica em diferentes de experimentação realizados com remineralizador (RM). Capítulo 2, experimento *in vitro* com solventes: água, ácido oxálico e cítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$); Capítulo 3: G colunas (15 Mg ha^{-1} de RM) e S colunas (sem RM); Capítulo 4: GS vaso (15 Mg ha^{-1} de RM aplicado em superfície) GI vaso (15 Mg ha^{-1} de RM incorporado) e S vaso (sem RM)

Na avaliação dos teores de elementos disponibilizados do RM em todos os níveis de experimentação, desde *in vitro* até o campo (Tabela 6.1), houve um aumento na dissolução do RM em função do aumento da complexidade dos experimentos. Este comportamento é identificado principalmente nos teores de Ca, Mg e Na. Assim, o experimento em campo teve maiores teores de elementos solubilizados em função do volume de controle.

Este comportamento não se valida quando os valores de saldo de elementos foram negativos, conforme observado para o Al, indicando que a dissolução deste elemento do RM não implica no aumento dos teores de Al trocáveis no solo.

Tabela 6.1 – Teores de elementos solubilizados pelo remineralizador (RM) em diferentes níveis de experimentação

Tratamentos	Ca	Mg	Na	K	Al	P	Si	Fe	Mn
Kg de elemento / 15Mg de RM									
Ac. Cítrico	20,5	5,5	2,0	1,4	12,4	2,8	8,8	57,9	0,4
Ác. Oxálico	11,4	3,1	3,6	1,6	10,9	8,0	11,7	30,5	0,3
Água	2,7	0,2	3,1	0,3	0,2	0,4	0,9	0,8	0,0
kg elemento/500m3									
Coluna G	44,5	2,4	1,8	n.a	0,2	4,6	0,3	0,9	0,2
Vasos GS	139,4	17,7	43,7	10,0	n.a	300,0	22,3	62,5	2,3
Vasos GI	96,3	16,4	50,7	7,4	n.a	302,0	19,4	88,1	1,1
Parcelas G	250,5	n.a	38,6	n.a	n.a	451,9	n.a	31,1	n.a
Parcelas GEX	1.613,2	174,9	437,4	30,3	n.a	7.180,4	125,4	611,2	n.a

Embora não tenha sido o objetivo desta tese, foram observados indícios de melhora da produtividade, como no experimento em vasos com plantas. No entanto, no campo não foi possível identificar diferenças estatísticas entre os tratamentos com e sem RM pois o solo da área já apresentava bons índices de fertilidade.

7 CONCLUSÕES

No experimento *in vitro*, água foi o solvente que simulou melhor a dissolução de silicatos, enquanto o ácido oxálico simulou melhor a dissolução dos óxidos de Fe. Assim, um experimento simples realizado em um curto período foi capaz de oferecer uma aproximação da liberação de elementos a partir da dissolução de minerais do RM estudado.

A metodologia padrão para a determinação da fertilidade em solo com RM deve ser usada com cautela, uma vez que pode superestimar os teores de alguns elementos trocáveis, particularmente para o P.

A presença da planta aumenta a complexidade da solubilidade dos RM no solo.

Foram observados indícios de neoformação de óxidos de Fe e Al em condições específicas de experimentação.