

Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

Avaliação da capacidade de troca de cátions (CTC) em pó de rocha e solo
que recebeu aplicação

Roseclênia Alves Santos

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ecologia
Aplicada

Piracicaba
2020

Roseclênia Alves Santos
Engenheira Agrônoma

Avaliação da capacidade troca de cátions (CTC) em pó de rocha e solo que recebeu aplicação

Versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ecologia
Aplicada

Piracicaba
2020

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

Santos, Roseclênia Alves

Avaliação da capacidade de troca de cátions de pó de rocha e solo que recebeu aplicação / Roseclênia Alves Santos. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

74 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

1. Rochagem 2. Análise de solo 3. Cargas elétricas 4. Fração areia I.
Título

DEDICATÓRIA

*À minha filha Lohany, maior motivo para seguir.
Minha inspiração, minha força e meu amor.
Farei sempre o meu melhor por você.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por apresentar-se ao meu lado em todos os momentos, inclusive nos mais difíceis e dolorosos.

Ao Programa Interunidades em Ecologia Aplicada da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz e do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do mestrado e por toda infraestrutura e recursos disponibilizados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos durante todo o período.

Ao meu orientador, professor Antonio Carlos de Azevedo, por quem tenho profunda admiração e respeito, é o exemplo de profissional que me inspira. Sou muito grata por tudo que me proporcionou desde a graduação; conhecimento, crescimento e amadurecimento. Por acreditar na minha capacidade até quando eu duvidei, pela sincera amizade e pela humildade de aprender enquanto ensina. E claro, por idealizar, investir e acompanhar este trabalho em todos os momentos e atividades.

À minha comissão de orientação formada pelos professores Marcelo Eduardo Alves e José Lavres Júnior, por toda disposição e auxílio que me proporcionaram, além da contribuição que ofereceram a este trabalho.

Aos senhores que estiveram diretamente ligados ao desenvolvimento deste trabalho, à Mineração Barreto S.A. (MIBASA) na pessoa do Engenheiro Agrônomo Daniel por disponibilizar o material de pesquisa; ao Engenheiro Elétrico José Pacheco que ajudou na fabricação do reator; ao agricultor da propriedade agroecológica Sr João Raimundo por disponibilizar a área e participar da condução do experimento de campo e ao Técnico Manoel Gomes da Usina Triunfo por disponibilizar área de um experimento anterior para coleta de amostras de solo.

À queridíssima professora Renata Alcarde Serمارini que auxiliou com muito carinho e dedicação nas análises estatísticas e que me encorajou a enfrentar as dificuldades.

Aos técnicos e funcionários dos laboratórios pertencentes ao Departamento de Solos e Química da ESALQ que auxiliaram no desenvolvimento das análises, Leandro Goia, Luiz Silva, Rossi, Marina Colzato, Edineia Mondoni, Rita de Cássia, Sr Luiz, Zé Roberto e Moisés. E a querida amiga Giovana Mello que ajudou com as terríveis leituras de césio.

Aos meus pais, Juarez e Rosilene, que com todo o amor, honestidade e força batalharam para proporcionar a melhor educação que poderiam ofertar. São o meu orgulho e meus exemplos de vida.

À minha irmã, Roselânia, que me ensinou a perdoar e compartilhar. Hoje minha grande amiga e confidente.

Ao meu esposo, Valdevan, por estar ao meu lado, cuidando com amor nos momentos de angústia e incertezas, por todo o apoio e companherismo.

À minha amada filha, Lohany, pelo sentido que dar a minha vida e por toda a alegria que traz. E por, em tantos momentos, ser a minha companheira de estudo e desenvolvimentos das atividades do mestrado, por participar inclusive das reuniões e apresentações.

A toda família e amigos de Alagoas que fazem parte da minha vida e torceram sempre pelas minhas conquistas.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Mineralogia do Solo (GPEMSO) que em algum momento dividiram comigo o trabalho e a amizade, Marina E. Cury, Betânia Roqueto, Jacqueline Lepchak, Thairis Gomes, Ana Kato, Beatriz Motta, Rafael Cipriano, Edilene Pereira, João Ieda e Fernando Silva. Em especial a Jacque, Betânia, Thairis, Bia e Ana que especificamente auxiliaram em análises deste trabalho.

Aos grandes amigos Luiza Consolmagno e Tauan Manieri, pela grande e valorosa amizade, por serem presentes igual uma família em muitos momentos.

Aos queridos amigos Karina Marques, Clécia Barros, Hermano Melo, Juliana Costa e Danilo Romero, que além da amizade, ofereceram apoio em muitos momentos.

Aos colegas da pós graduação, Marta Arruda, Gabriel Nuto, Lucas Safanelli, Ana Paula Teles, Bruna Arruda, Willfrand, Rafaela Migliavaca, Acácio Mira, Sara Santos, Thalles e Laiane Nascimento que compartilharam momentos de estudos e descontração.

Enfim, a todos que em algum momento ou de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e da minha chegada até aqui.

Sou imensamente grata!

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO GERAL	11
REFERÊNCIAS	13
2. DESENVOLVIMENTO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS EM MINERAIS PRIMÁRIOS DE UM PÓ DE ROCHA	17
RESUMO	17
ABSTRACT	17
2.1. INTRODUÇÃO	18
2.2. MATERIAL E MÉTODOS	19
2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA	19
2.2.2. PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DOS GRÃOS MINERAIS	20
2.2.3. MONTAGEM DO EXPERIMENTO DE DISSOLUÇÃO DOS GRÃOS MINERAIS	20
2.2.4. AVALIAÇÕES REALIZADAS	21
2.2.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA	25
2.3. RESULTADOS	25
2.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA	25
2.3.2. LIMPEZA DOS GRÃOS MINERAIS	27
2.3.3. EXPERIMENTO DE DISSOLUÇÃO DOS GRÃOS MINERAIS	27
2.3.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC) DOS GRÃOS MINERAIS	31
2.3.5. ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS	33
2.4. DISCUSSÃO	33
2.4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA	33
2.4.2. PARÂMETROS DA SOLUÇÃO EXTRATORA DURANTE A DISSOLUÇÃO DOS GRÃOS MINERAIS	34
2.4.3. EFEITOS NA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS - CTC	37
2.5. CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS	42
3. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS DO SOLO APÓS APLICAÇÃO DE PÓ DE ROCHA	46
RESUMO	46
ABSTRACT	46
3.1. INTRODUÇÃO	47
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	48
3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA	48
3.2.2. EXPERIMENTO 1	48
3.2.3. EXPERIMENTO 2	50

<u>3.2.4.</u>	AVALIAÇÕES REALIZADAS	51
<u>3.2.5.</u>	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	51
<u>3.3.</u>	RESULTADOS	52
<u>3.3.1.</u>	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA.....	52
<u>3.3.2.</u>	ATRIBUTOS QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1	53
<u>3.3.3.</u>	ATRIBUTOS QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 2	53
<u>3.3.4.</u>	EFEITOS NA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIIONS - CTC	58
<u>3.3.5.</u>	EFEITOS NA MINERALOGIA DO SOLO.....	60
<u>3.4.</u>	DISCUSSÃO	65
<u>3.4.1.</u>	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA.....	65
<u>3.4.2.</u>	ATRIBUTOS QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1	66
<u>3.4.3.</u>	ATRIBUTOS QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 2	67
<u>3.4.4.</u>	EFEITOS NA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIIONS - CTC	68
<u>3.4.5.</u>	EFEITOS NA MINERALOGIA DO SOLO.....	70
<u>3.5.</u>	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	71

RESUMO

Avaliação da capacidade de troca de cátions (CTC) em pó de rocha e solo que recebeu aplicação

O uso de remineralizadores de solo (pó de rocha) está regulamentado pela Legislação Federal. Compreende insumos de origem mineral obtidos por processos mecânicos e que ao serem aplicados ao solo proporcionem melhorias em suas propriedades. Em alguns trabalhos que avaliaram a disponibilidade de nutrientes por esses materiais, tem-se relatado aumento na capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, porém não foram investigadas as causas que originaram esses resultados. Dada a importância da CTC para o comportamento eletroquímico do solo e a relevância atual das pesquisas com uso de pó de rocha, é importante compreender como esses materiais podem afetar as cargas elétricas do solo. O objetivo deste trabalho foi investigar as causas de aumento da CTC do solo após aplicação de pó de rocha considerando as seguintes hipóteses: H1) é um artefato do método utilizado para sua determinação; H2) ocorre devido à criação de sítios de carga na superfície e bordas dos grãos do pó de rocha durante a dissolução mineral; H3) ocorre pela rápida formação de minerais secundários como produto das reações de dissolução/precipitação dos minerais primários. Para testar as hipóteses foram desenvolvidos estudo de laboratório e de campo com avaliação da CTC por diferentes metodologias. O material utilizado apresenta teor de 18% de MgO, 9% de CaO e 55% de SiO₂, é composto por vermiculita, muscovita, talco, quartzo, dolomita, anfibólio, serpentina e um plagioclásio, ocorrendo segregação de minerais e teores de elementos nas classes de tamanho de partículas. No estudo em laboratório, as frações areia grossa (AG), média (AM) e fina (AF) foram submetidas à dissolução em um reator de fluxo contínuo por 22 horas. Após início da dissolução, o pH tamponou-se em torno de 7,5 em todas as frações e a liberação de cálcio, magnésio e silício diminuiu com o avanço da dissolução. A fração AG é responsável pela maior liberação de cálcio e magnésio no início da dissolução, mas é superada pela fração AF após 1 h de dissolução. Enquanto isso, a liberação de silício é superior na fração AF desde o início do período de dissolução. Altos valores de CTC foram observados para as frações AG e AM determinados pelo método da resina trocadora de íons. A CTC na fração AF determinada pela resina são similares aos resultados referentes aos métodos da troca compulsiva e adsorção de céσιο, estas duas últimas metodologias também apresentaram entre si valores semelhantes nas demais frações. Em campo, os efeitos do pó de rocha em atributos químicos e mineralógicos do solo foram avaliados por meio de dois experimentos. O experimento 1, foi implantado em sistema agroecológico com a cultura do alho-poró, onde foram aplicadas doses crescentes (0,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 16,0 Mg ha⁻¹) do pó de rocha em delineamento com blocos casualizados e cinco repetições. Avaliações da fertilidade do solo, análises mineralógicas e determinação da CTC pelas metodologias da resina trocadora de íons, troca compulsiva, adsorção de céσιο e pelo extrator KCl 1 mol L⁻¹ foram feitas após 60, 120 e 180 dias da aplicação. Essas avaliações também foram realizadas no experimento 2, instalado há sete anos com o mesmo pó de rocha na dose de 4,5 Mg ha⁻¹, em cultivo de cana. No solo do experimento 1, aumento nos teores de Ca, Mg, soma de bases (SB), CTC e pH; e redução da acidez potencial (H+Al) ocorreram quando se utilizou a metodologia da resina trocadora de íons para a determinação. Os valores de CTC determinados por essa metodologia foram de grandeza superior e significativamente mais elevados que nas demais metodologias. No experimento 2, a aplicação do pó de rocha aumentou os teores de Ca, Mg e SB e reduziu o Al trocável determinados pela resina trocadora de íons, entretanto nesse experimento não houve efeito na CTC em nenhuma das metodologias utilizadas para sua determinação. Não foram verificadas alterações mineralógicas durante o período avaliado nos dois experimentos. Artefato metodológico decorrente do procedimento analítico deve ser o responsável pelo aumento de CTC observado nesse trabalho e possivelmente em outros trabalhos relatados anteriormente.

Palavras-chave: Rochagem, Análise de solo, Cargas elétricas, Fração areia

ABSTRACT

Assessment of cation exchange capacity (CEC) in rock powder and soil under application

The use of remineralizers (rock powder) is regulated by the Federal Law. These materials are mineral origin obtained by mechanical processes, when applied to the soil provide improvements in their properties. In some studies increase in the cation exchange capacity (CEC) of the soil has been reported, but the causes have not been investigated. The objective of this work was to investigate these causes through the hypotheses: H1) is an artifact of the method used; H2) occurs due to the creation of loading sites on the surface and edges of the remineralizer grains during mineral dissolution; H3) occurs by the fast formation of secondary minerals as a product of dissolution/precipitation of primary minerals. To test the hypotheses were developed laboratory and field study. The material used has MgO content two to three times higher than CaO, and 45-50% SiO₂, is composed of vermiculite, muscovite, talc, quartz, dolomite, amphibole, serpentine and plagioclase. In the laboratory study, the coarse sand (SC), medium (SM) and fine (SF) fractions were dissolved in a continuous flow reactor for 22 hours. The pH buffered around 7.5 in all fractions. The release of calcium, magnesium and silicon decreases as dissolution progresses. The SC fraction is responsible for the greater release of calcium and magnesium at the beginning of dissolution, but is exceeded by the SF fraction after 1 h of dissolution. Silicon release is higher in the SF fraction since the beginning of the dissolution period. High CEC values were observed for the SC and SM fractions determined by the ion exchange resin method. The CEC in the AF fraction determined by the resin are similar to the results related to compulsive exchange and cesium adsorption methods, which also presented similar values among in the other fractions. In the field, two experiments were evaluated. Experiment 1 was implemented in an agroecological system with the leek culture and experiment 2 was installed seven years ago in sugarcane. Soil fertility evaluations, mineralogical analyzes and CEC determination by ion exchange resin, compulsive exchange, cesium adsorption and KN 1 mol L⁻¹ extractor were done in both experiments. In the soil of experiment 1, increase in Ca, Mg, base sum (SB), CEC and pH; and potential acidity reduction (H + Al) occurred when the ion exchange resin methodology was used for the determination. The CEC values determined by this methodology were superior and significantly higher than the other methodologies. In experiment 2, the application of rock dust increased the levels of Ca, Mg and SB and exchangeable Al reduction determined by the ion exchange resin, however in this experiment there was no effect on CEC in any of the methodologies used for its determination. There were no mineralogical changes during the period evaluated in both experiments. Methodological artifact resulting from the analytical procedure should be responsible for the increase in CEC observed in this study and possibly in other previously reported studies.

Keywords: Rock dust, Soil analysis, Electric charges, Coarse fraction

1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso de remineralizadores de solos, conhecido como a prática de rochagem, está regulamentado pela Legislação Federal (BRASIL - Lei 12.890, 10 de Dezembro de 2013; BRASIL - Instrução Normativa N° 05, 10 de Março de 2016). Estes materiais são constituídos por fragmentos de minerais ou rochas que tenham sofrido apenas processos mecânicos para a redução de tamanho e que, quando aplicados ao solo, proporcionem melhorias nas propriedades físicas, químicas e/ou biológicas.

Embora esta Lei tenha sido sancionada recentemente, a prática da aplicação de pó de rocha não é recente. Há décadas é bastante utilizada, principalmente em sistemas sob manejo orgânico e agroecológico do solo. Ainda em 1898 Julius Hensel propôs que as rochas são capazes de alimentar as plantas sem desequilibrar o ambiente através da disponibilização dos nutrientes contidos em seus minerais (Hensel, 2003).

No Brasil, os estudos da utilização de rocha moída como fonte de nutrientes tiveram início com os trabalhos de Ilchenko e Guimarães (1953) e Catani e Gallo (1960). Mas foi apenas entre as décadas de 1970 e 1980 que as pesquisas com a rochagem se intensificaram com destaque para os estudos desenvolvidos por Leonardos et al. (1976). Desde então, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos em todas as regiões brasileiras (Motta e Feiden, 1992; Escosteguy e Klamt, 1998; Lopes-Assad et al., 2006; Martins et al., 2008; Theodoro et al., 2013; Silva et al., 2017).

Nas duas últimas décadas, a técnica da rochagem passou a fazer parte das linhas de pesquisas de diversas instituições em todo o país. Estas pesquisas demonstram que a eficiência agrônômica da rochagem depende de diversos fatores, relacionados ao próprio material, ao solo, ao ambiente e ao manejo adotado (Martins, 2010; Carvalho, 2012; Silva et al., 2017; Manning et al., 2017). Isto tem dificultado a determinação das doses e dos efeitos com o uso de pós de rocha e a sua recomendação, sobretudo pela diversidade de materiais que podem ser utilizados para esta prática (Winiwarte e Blum, 2008).

Estudos têm demonstrado que os pós de rocha liberam considerável quantidade de nutrientes, elevando os teores de Ca, Mg, Zn, Cu e Fe, aumentando o pH e podendo elevar a capacidade de troca de cátions (CTC) de solos de baixa fertilidade (Melo et al, 2012; Lopes et al., 2013). Assim, o uso de pós de rocha tem potencial elevado para modificar as propriedades dos solos em regiões de clima tropical, uma vez que as taxas de dissolução dos minerais e as reações na interface entre os minerais e solução do solo aumentam em ambiente tropical (Harley e Gilkes, 2000; Van Straate, 2006; Robarge, 2006).

Os efeitos da aplicação de pó de rocha ao solo têm sido avaliados sob os aspectos químicos, físicos e biológicos, mas geralmente concentram-se na avaliação da liberação de nutrientes e nos teores disponíveis. Paralelamente, nesses trabalhos, têm-se verificado aumento na CTC do solo, mas não foram elucidados os mecanismos envolvidos nesse processo (Escosteguy e Klamt, 1998; Gillman et al., 2001; Resende et al., 2006; Silva et al., 2017).

A CTC é um dos atributos que mais influencia o comportamento geral do solo. É definida como a quantidade de íons positivos que um solo é capaz de reter e permutar por quantidades estequiometricamente equivalentes de íons de mesmo sinal, em determinadas condições (Raij, 1969). Corresponde, portanto, a adsorção máxima de íons que estão prontamente disponíveis, adsorvidos nas partículas do solo apenas por atração eletrostática (Sposito, 2000).

A CTC do solo é classificada em relação às suas cargas negativas como permanentes ou variáveis. As cargas permanentes ou estruturais são produtos da substituição iônica nas estruturas cristalinas, que podem ocorrer nos minerais primários durante sua formação e nos minerais secundários por suas transformações no solo ou pela herança direta dos minerais primários; portanto são cargas intrínsecas ao mineral. Enquanto as cargas variáveis são originadas

pela protonação e desprotonação de H^+ , sendo a carga líquida determinada pelo íon que é adsorvido em excesso. Como os principais íons determinadores de potencial na solução do solo são o H^+ e OH^- , é comum se referir às cargas variáveis como dependentes de pH (Uehara e Gillman, 1981; Fontes et al., 2001).

O desenvolvimento de CTC em solos que receberam aplicação de pós de rocha pode ser, em tese, atribuído à formação de novas fases secundárias (por neogênese ou por alteração) e/ou ao desenvolvimento de cargas na superfície dos grãos de rocha, devido à dissolução incongruente. A formação de colóides minerais secundários, que se acumulam na fração argila dos solos, pode ocorrer por pelo menos dois processos. Um deles é a neogênese, no qual minerais são precipitados a partir da solução do solo saturada. Em outro, os minerais secundários são formados pela ação simultânea de diminuição de tamanho e de modificações estruturais que não necessitam de dissolução e reprecipitação, como a saída de potássio da entrecamada de flossilicatos 2:1 primários que ocorre nas micas, por exemplo (Zorb et al., 2014).

Em grãos de rochas o desenvolvimento de CTC está relacionado à criação de valências insatisfeitas nos oxigênios da estrutura mineral, causadas pela migração de cátions para a solução. Isto ocorre quando as cargas se manifestam na superfície e/ou bordas das partículas, resultando em sítios de sorção (Huang e Jackson, 1965; Dixon e Weed, 1989; Kampf et al., 2009). Estudos relacionados à contribuição dos fragmentos de rochas aos atributos químicos do solo são poucos, pois devido ao tamanho dessas frações, são considerados inertes. Entretanto, características importantes para o solo como retenção de água, porosidade, CTC, além de reserva de nutrientes já foram atribuídas a essas frações (Ugolini et al., 1996). Alguns estudos chamam a atenção para o fato de fragmentos de rocha contribuírem significativamente para a CTC, como em Deutschmann (1994) que encontrou valores de 1 a 95 $mmol_c kg^{-1}$ e em Ugolini et al. (1996) que atribuíram 39% da CTC a fragmentos de rochas em solos de florestas.

No solo, as classes granulométricas são consideradas apenas as frações menores ao limite de 2 mm (terra fina), onde é comum desconsiderar a contribuição das propriedades eletroquímicas de partículas não coloidais (maiores que 0,002 mm), que correspondem às frações silte e areia. Contudo, alguns estudos têm demonstrado que essas frações não são quimicamente inativas (McAleese e Mitchell, 1958; Tedrow, 1966; Turpault et al., 1996). Mais recentemente no Brasil, o trabalho realizado por Soares et al. (2005) destacou que frações de granulação grossa podem participar de reações de troca catiônica por produzirem superfícies quimicamente ativas. Nesse trabalho, a CTC efetiva da fração grosseira de solos do Sudeste brasileiro foi relacionada à sua composição mineral, morfologia superficial e possíveis alterações na mineralogia primária que é altamente dependente do material original. Eles concluíram ainda que, em solos derivados de rochas que apresentem micas e feldspatos podem ser encontradas partículas de granulação grossa com capacidade de troca catiônica, pois a transformação desses minerais primários para minerais secundários favorece a produção de carga elétrica.

No entanto, a quantificação das cargas elétricas de superfícies é complexa, e pode variar significativamente em função do método empregado. Várias das metodologias estão fundamentadas na determinação da quantidade de cátions trocáveis, assumindo-se que estes estão ligados às cargas insatisfeitas nas superfícies e bordas das partículas. Estas metodologias estimam a CTC a partir do somatório desses cátions (Embrapa, 1997; Raij et al., 2001); outras a determinam por meio de cátions índices (Gillman et al., 1979; Anderson e Sposito, 1991). Ainda, algumas promovem a determinação a pH do meio, enquanto outras, através do pH tamponado em um valor específico. Nas metodologias de rotina para a determinação de cátions trocáveis, é comum o uso de extratores ácidos para deslocar para a fase líquida os cátions adsorvidos à fase sólida (Paiva Netto et al., 1946; Mehlich, 1953; Raij et al., 1982; Tedesco et al., 1995; Raij et al., 2001). Porém Escosteguy e Klamt (1998) alertaram que o uso desses extratores em solos onde foi feito rochagem pode comprometer o resultado, por dissolverem minerais facilmente alteráveis presentes no pó de rocha.

Dada a importância da CTC para o solo e os recentes relatos de seu aumento após aplicação de pó de rocha, é importante compreender melhor os mecanismos que podem estar envolvidos nesses resultados. Neste estudo, foram testadas três hipóteses não excludentes: H1) o aumento da CTC é um artefato do método utilizado para sua determinação; H2) o aumento da CTC ocorre devido à criação de sítios de carga na superfície e bordas dos grãos do pó de rocha durante a dissolução mineral; H3) o aumento da CTC ocorre pela rápida formação de minerais secundários como produto das reações de dissolução/precipitação dos minerais primários.

Para testá-las, foram realizados três estudos complementares com um pó de rocha constituído pela mistura de rochas e comercializado há 40 anos como condicionador de solo. No estudo 1, foi realizada a dissolução de grãos minerais em um reator de fluxo contínuo; no estudo 2 foi desenvolvido um experimento de campo e no estudo 3 foi avaliado um solo que recebeu aplicação do pó de rocha há sete anos. Todos os estudos foram realizados com o mesmo pó de rocha. Para a determinação da CTC utilizou-se quatro metodologias que não fazem uso de soluções ácidas para extração dos cátions trocáveis do solo, sendo duas delas estimadas pelo somatório das bases (resina trocadora de íons e $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) e duas determinadas por um cátion índice (troca compulsiva e adsorção de céσιο). Os estudos estão apresentados em dois capítulos, o primeiro refere-se ao experimento de dissolução mineral em um reator realizado em laboratório; e o segundo, aos experimentos de campo.

Referências

- Anderson, S.J., Sposito, G. 1991. Cesium adsorption methods for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society of America Journal*, Madison. 55, 1569-1576.
- BRASIL. Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília-DF. Seção 1 – 11 de Dez. de 2013, 1p. (Publicação Original).
- BRASIL. Instrução Normativa nº 5, 10 de Março de 2016. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. *Diário Oficial da União*, Brasília-DF. Seção 1 - 14 de Mar. De 2016. Nº 49, p.10.
- Carvalho, A.M. 2012. Rochagem e suas interações no ambiente solo: contribuições para aplicação em agroecossistemas sob manejo agroecológico. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa. 129 p.
- Catani, R.A., Gallo, J.R, 1960. A disponibilidade do potássio da "Leucita de Poços de Caldas", estudada por meio do arroz. *Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*. 17, 30-35.
- Deutschmann, G. 1994. Zustand und entwicklung der versauerung des bodens und des oberflachenuahen buntsandsteinuntergrundes eines waldokosystemes in solling. *Berichte des Forschungszentrums Waldokosystems*, Reihe A., Bd. 118p.
- Dixon, J.B., Weed, S.B. 1989. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America Published. 1224p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA. 1997. *Manual de métodos de análises de solo* (2.ed.) Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 212p.
- Escosteguy, P.A.V., Klamt, E. 1998. Basalto moído como fonte de nutrientes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 22, 11-20.
- Fontes, M.P.F., Camargo, O.A., Sposito, G. 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia. Agricola*. 58, 627-646.

Gillman, G.P. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Australian Journal Soil Research*. 17, 129-139.

Gillman, G.P., Burkett, D.C., Coventry, R.J. 2001. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. *Australian Journal of Soil Research*. 9, 799-811.

Harley, A.D., Gilkes, R.J. 2000. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 56, 11–36.

Hensel, J., 2003. Pães de pedra. Pesquisa e tradução: Landgraf, H., Rivera, J. R., Pinheiro, S. São Paulo, 79 p. Tradução de Brot aus Steinen, durch mineralische Bündigung der Felder.

Huang, P.M., Jackson, M.L. 1965. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. 29, 661-665.

Ilchenko, W., Guimarães, D., 1953. Sobre a utilização agrícola dos sienitos nefelínicos do Planalto de Poços de Caldas. MG. Inst. Tecn. Avulso. 15. 16p.

Kämpf, N., Curi, N., Marques, J.J. 2009. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo (Parte I– Conceitos básicos)*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.1, 573- 610p.

Leonardos, O.H., Kronberg, B.I., Fyfe, W.S. 1976. Rochagem: método de aumento de fertilidade em solos lixiviados e arenosos. *Congresso Brasileiro de Geologia, Anais...Ouro Preto: SBG*. 1, 137-145.

Lopes-Assad, M.L., Rosa, M.M., Erler, G., Ceccato-Antonini, S.R. 2006. Solubilização de pó de rocha por *Aspergillus niger*. *Espaço & Geografia*. 9, 1-17.

Lopes, O.M.M., Costa, L.G., Lopes-Assad, M.L. Solubilização de pó de basalto por meio de vinhaça: variação de pH e nutrientes disponíveis. *Engenharia Ambiental*. 10, 175-188.

Lowry, T.M. The uniqueness of hydrogen. *Journal of the Society of Chemical Industry*, v.42, p. 43-47, 1923.

Martins, E.S., Oliveira, C.G., Resende, A.V.; Matos, M.S.F. 2008. Agrominerais – Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: Adão B. Luz e Fernando Lins (eds.), *Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações*, Rio de Janeiro: CETEM. 205-221, 2008.

Martins, E.S., Resende, A.V., Oliveira, C.G., Furtini Neto, A.E. 2010. Materiais Silicáticos como Fontes Regionais de Nutrientes e Condicionadores de Solos. In: Fernandes, F.R.C., Luz, A.B. da, Castilhos, Z.C. (Org.). *Agrominerais para o Brasil*. 1ed. Rio de Janeiro, RJ: CETEM. 1, 89-104.

Manning, D.A.C., Baptista, J., Limon, M.S., Brandt, K. 2017. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. *Science of the Total Environment*. 574, 476-481.

McAleese, D.M., Mitchell, W.A. 1958. Studies on the basaltic soils of Northern Ireland. IV. Mineralogical study of the clay separates (<2 μ). *Journal Soil Science*. 9, 76-80.

Mehlich, A. 1953. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh, University of North Carolina.

Melo, V.F., Uchôa, S.C.P., Dias, F.O., Barbosa, G.F. 2012. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. *Acta Amazonica*. 42, 471-476.

Motta, A.C.V., Feiden, A. 1992. Avaliação do P em LE submetido a diferentes doses de basalto. *Agrárias*, Curitiba, 12, 47-54.

Paiva Neto, J.E., Catani, R.A., Queiroz, M.S., Küpper, A. 1946. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *Revista de Agricultura*. 21, 417-458.

- Raij, B.V. 1969. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. *Bragantia*. 28, 85-112.
- Raij, B. van, Cantarella, H., Camargo, A.P., Soares, E. 1982. Perdas de cálcio e magnésio durante cinco anos em ensaio de calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 6, 33-37.
- Raij, B. Van, Andrade, J.C., Cantarella, H., Quaggio, J. A. 2001. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico. 285p.
- Resende, A.V., Machado, C.T., Martins, E.S., Sena, M.C., Nascimento, M.T., Silva, L.C.R., Linhares, N.W. 2006. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. *Espaço & Geografia*. 9, 135-161.
- Robarge, W. P. 2006. Minerals: solubility. *Encyclopedia of Soil Science*. 1092-1095.
- Silva, R.C., Cury, M.E., Ieda, J.J.C., Serمارini, R.A., Azevedo, A.C. 2017. Chemical attributes of a remineralized Oxisol. *Ciência Rural*. 47, 1-10.
- Soares, M.R., Alleoni, L.R.F., Vidal-Torrado, P., Cooper, M. 2005. Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. *Geoderma*. 125, 355-367.
- Sposito, G. 2000. Ion exchange phenomena. In: Summer, M.E. (ed.). *Handbook of soil science*. Boca Raton: Press, cap.7, 241-263p.
- Tedesco, M.J., Gianello, C., Bissani, C.A., Bohnen, H., Volkweiss, S.J. 1995. *Análise de solo, plantas e outros materiais* (2.ed.). Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS (Boletim Técnico 5). 147p.
- Tedrow, J.C.F. 1966. Properties of sand and silt fractions in New Jersey soils. *Soil Science*. 101, 24-30.
- Theodoro, S.H., Leonardos, O., Rocha, E.D., Macedo, I. Rego, K.G. 2013. Stonemeal of amazon soils with sediments from reservoirs: a case study of remineralization of the tucuruí degraded land for agroforest reclamation. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 85, 23-24.
- Turpault, M.P., Bonnaud, P., Fichter, J., Ranger, J., Dambrine, E., 1996. Distribution of cation exchange capacity between organic matter and mineral fractions in acid forest soils (Vosges mountains, France). *European Journal Soil Science*. 47, 545-556.
- Uehara, G., Gillman, G.P. 1981. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder: Westview Press, 170p.
- Ugolini, F.C., Corti, C., Agnelli, A., Piccardi, F. 1996. Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in the soil. *Soil Science*. 161, 521-542.
- Van Straaten, P. 2006. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 78, 731-747.
- Winiwarter, V., Blum, W.E.H. 2008. From mark to rock powder: on the history of soil fertility management by rock materials. *J. Plant Nutr. Soil Sci*. 171, 316-324.
- Zörb, C., Senbayram, M., Peiter, E. 2014. Potassium in Agriculture: Status and Perspectives. *Journal of Plant Physiology*. 171, 656-669.

2. DESENVOLVIMENTO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC) EM MINERIAIS PRIMÁRIOS DE UM PÓ DE ROCHA

RESUMO

O aumento na capacidade de troca de cátions (CTC) do solo após aplicação de pó de rocha tem sido relatado na literatura, sem investigação acerca do fenômeno envolvido. Objetivou-se com este trabalho elucidar os mecanismos envolvidos nesse aumento, fundamentado em duas hipóteses: a) o aumento é devido à criação de sítios de carga na superfície e bordas dos grãos do pó de rocha durante a dissolução mineral ou b) é um artefato metodológico decorrente da metodologia utilizada para determinação da CTC. O pó de rocha analisado é uma mistura de duas rochas e apresenta teor de MgO de 18%, O de 9% e SiO₂ de 55%. A mineralogia é composta por vermiculita, muscovita, talco, quartzo, dolomita, anfibólio, serpentina e um plagioclásio, ocorrendo segregação de minerais nas classes de tamanho de partículas. Vermiculita e talco foram detectados apenas na fração entre 0,210 – 0,105 mm, em concordância com o maior teor de magnésio nessa fração. Dolomita e plagioclásio estão mais concentrados nas frações menores (0,5 a 0,210 e 0,210 a 0,105 mm). As frações areia grossa (AG = 1,0 – 0,5 mm), média (AM = 0,5 – 0,210 mm) e fina (AF = 0,210 – 0,105 mm) foram submetidas à dissolução em um reator de fluxo contínuo por 22 horas. Medidas de pH, condutividade elétrica (CE), Ca²⁺, Mg²⁺ e Si⁴⁺ foram tomadas em alíquotas da solução percolante durante o período de dissolução. Análise mineralógica por difratometria de raios x (DRX) e três métodos para a determinação da CTC foram utilizados no pó de rocha antes e após a dissolução. Após o início da dissolução, o pH tamponou-se em torno de 7,5 em todas as frações, decorrente da dissolução do carbonato. Nas três frações, a maior condutividade elétrica da solução foi registrada após 30 min do início da dissolução. A liberação de cálcio, magnésio e silício diminuiu com o avanço da dissolução. A fração AG é responsável pela maior liberação de cálcio e magnésio no início da dissolução, mas foi superada pela fração AF após 1 h de dissolução. Enquanto isso, liberação de silício foi superior na fração AF desde o início do período de dissolução. Altos valores de CTC para as frações AG e AM foram estimados pelo método da resina trocadora de íons, que se baseia na soma de bases trocáveis, evidenciando que estes resultados são decorrentes de artefato metodológico durante o processo analítico. Os valores de CTC na fração AF são similares aos resultados referentes aos demais métodos utilizados para determinar a CTC, que também apresentaram entre si valores semelhantes nas demais frações.

Palavras-chave: Dissolução mineral, Remineralizador, Troca iônica

ABSTRACT

Development of cation exchange capacity (CEC) in primary minerals of rock powder

Increased cation exchange capacity (CEC) of soil after application of rock powder has been reported in the literature, without investigation about the phenomena involved. The objective of this work was to elucidate the mechanisms involved in the increase of CEC, based on two hypotheses: a) the increase is due to the creation of charge sites on the surfaces and edges of the rock powder grains during mineral dissolution or b) it is an artifact methodology resulting from the methodology used to determine the CEC. The rock powder is a blend of two rocks and the mineralogy assemblage is vermiculite, muscovite, talc, quartz, dolomite, amphibole, serpentine and a plagioclase, with different proportions depending on the particle size, resulting in a CaO content only 38% to 67% of the MgO content. Vermiculite and talc were detected only in the fraction between 0.210 - 0.105 mm, in agreement with the higher magnesium content in this fraction. Dolomite and plagioclase were more concentrated in the smaller fractions. The coarse (SC), medium (SM) and fine (SF) sand fractions were dissolved in a continuous flow reactor for 22 hours and pH, electrical conductivity (EC), soluble Ca²⁺, Mg²⁺ and Si⁴⁺ were measured in aliquots of the percolating solution during the dissolution period. The CEC was

measured in the initial and final rock powder using three methods, as well as x-ray diffraction (XRD) mineralogical analysis. During the dissolution, the pH buffered around 7.5 in all fractions, due to the dissolution of the carbonates. In the three fractions, the highest electrical conductivity of the solution was recorded 30 min after the beginning of dissolution. The release of calcium, magnesium and silicon decreases as dissolution progressed. The SC fraction was responsible for the greater release of calcium and magnesium at the beginning of dissolution, but was exceeded by the AF fraction after 1 h of dissolution. Silicon release was higher in the SF fraction all over the dissolution period. The high CEC values measured in the SC and SM fractions by the ion exchange resin were due to methodological artifact. Because this (indirect) method estimate CEC by the sum of exchangeable bases, the dissolution of large rock grains trapped in the sieve that recovers the resin prior to the acid extraction inflate Ca and Mg readings.. The CEC values in the SF fraction were similar to the results obtained in the other (direct) methods used to determine the CEC, which also presented similar values among themselves in the other fractions.

Keywords: Mineral dissolution, Remineralizers, Ion exchange

2.1. Introdução

A remineralização, popularmente conhecida como rochagem, é uma prática agrícola que utiliza rochas moídas aplicadas ao solo para promover melhorias em suas propriedades, dentre elas aumento nos índices de fertilidade, retenção de água e estímulo à atividade biológica (Leonardos et al., 1987; Silva et al., 2008; Melo et al., 2012; Carvalho, 2012; Edward, 2016). O aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo após, 1 a 2 anos da aplicação, tem sido relatado como um efeito secundário de tal utilização (Escosteguy e Klamt, 1998; Gillman et al., 2001; Resende et al., 2006; Silva et al., 2017).

Uma vez que a CTC do solo é rotineiramente estimada pela soma dos principais cátions trocáveis ligados ao complexo de troca dos coloides orgânicos e inorgânicos (Paiva Netto et al., 1946; Mehlich, 1953; Rajj et al., 1982; Tedesco et al., 1995; Rajj et al., 2001), a dissolução parcial do pó de rocha presente no solo durante as determinações pode inflar o valor estimado da CTC. Por outro lado, em grãos de rochas e minerais, o desenvolvimento de CTC pode também resultar de cargas insatisfeitas na estrutura e que se manifestam na superfície do cristal. Isto ocorre devido à dissociação de cátions, próximos à superfície do grão, para a solução ocasionando valências insatisfeitas nos oxigênios (Huang e Jackson, 1965; Dixon e Weed, 1989; Kampf et al., 2009), acentuada pela dissolução incongruente dos silicatos. Este mecanismo geraria CTC “verdadeira”, porém sua contribuição seria pequena devido à reduzida área superficial específica dos grãos de pó de rocha, geralmente aplicados com granulometria dentro do intervalo da classe areia (2 a 0,5 mm). Fenômeno semelhante pode ser observado nas frações silte e areia de solos (Deutschmann e Ludwig, 2000; Soares et al., 2005).

Nos principais procedimentos analíticos de rotina para a determinação da CTC do solo utilizam-se extratores ácidos para deslocar os cátions adsorvidos na fase sólida. Estas soluções ácidas podem causar a dissolução dos minerais mais solúveis presentes nos pós de rochas. Devido à dissolução incongruente dos silicatos, minerais muito frequentes nesses materiais, cátions comumente chamados de básicos (Ca, Mg, Na, K) ligados à estrutura dos minerais, não necessariamente trocáveis, seriam contabilizados erroneamente como CTC, pois na condição do solo, estes ainda estariam ligados aos oxigênios estruturais, ocupando suas valências.

Por outro lado, é bastante razoável também considerar que pós de rochas com filossilicatos 2:1 em sua composição possam gerar CTC verdadeira de forma rápida e em abundância, particularmente aqueles com baixa carga estrutural ou trioctaedrais, que perdem rapidamente os cátions das entrecamadas, tornando-as superfícies de troca.

Portanto, o aumento na CTC em solos que receberam aplicação de pó de rocha pode, em tese, ocupar um amplo espectro constituindo-se desde decorrente de um artefato metodológico completamente “verdadeira” (hipótese a) até completamente completamente “verdadeira” (hipótese b - devido à criação de sítios de carga na superfície e bordas dos grãos do pó de rocha durante a dissolução mineral).

Para testar essas hipóteses, utilizamos um experimento de dissolução mineral em um reator, com o objetivo de isolar o processo de dissolução, facilitar a medição de variáveis simples, diminuindo a sobreposição de mecanismos e reações, e assim, permitir inferências importantes em curto prazo sobre a solubilização dos elementos. Este experimento permitiu controlar os fatores envolvidos na interação mineral-solução, como granulometria do material, tempo e intensidade na dissolução, pH e composição da solução do meio (Brown Jr., 2001; Robarge, 2006).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o possível desenvolvimento de CTC em partículas minerais de um pó de rocha através de um experimento de dissolução em um reator de fluxo contínuo e de grande volume.

2.2. Material e métodos

2.2.1. Caracterização do pó de rocha

O pó de rocha utilizado é denominado comercialmente de MB-4, registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) como silicato de magnésio, pela Mineração Barreto S.A. (MIBASA) com sede em Arapiraca-AL. A empresa explora a Mina Belo Monte situada no sertão alagoano, na Serra do Boqueirão, constituída principalmente por dolomita e calcita, e menor concentração de diopsídio, flogopita, anfibólios, quartzo, magnetita e grafita, e a Mina Campestre, no Agreste de Alagoas, constituída por serpentinito e corpos máficos-ultramáficos (Mendes et al., 2017). O MB-4 é um produto obtido pela mistura dessas duas litologias, utilizado há décadas na região do Vale do São Francisco, importante polo de fruticultura brasileiro. Provavelmente este seja o pó de rocha que atende as exigências atuais para utilização como remineralizador comercializado há mais tempo no país, embora seja registrado como um condicionador de solo. Este material foi selecionado para o experimento também por possuir quatro filossilicatos diferentes em sua composição (talco, vermiculita, mica e serpentina) que apresentam maior facilidade de intemperização.

Os elementos totais do pó de rocha foram determinados por fusão com $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 1000°C e dissolução em solução de ácido nítrico (4%) e ácido hidrocloreídrico (2%). Os óxidos maiores foram extraídos de acordo com o método EPA 3051^a (Usepa, 2007), com amostras em duplicatas. A análise de controle de qualidade foi realizada utilizando um material de referência padrão (NIST 2711) e as taxas de recuperação foram calculadas. O extrato foi analisado em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) após a calibração com curvas padrão de múltiplos elementos.

A distribuição granulométrica foi realizada por peneiramento a seco em um agitador mecânico com cinco classes de tamanho (Tabela 1). A composição mineralógica foi determinada por difratometria de raios X (DRX), descrita adiante no item avaliações.

Tabela 1. Classe e limites das frações do pó de rocha.

Classe de tamanho	Siglas	Limites (mm)
Areia Muito Grossa	AMG	2,000 – 1,000
Areia Grossa	AG	1,000 – 0,500
Areia Média	AM	0,500 – 0,210
Areia Fina	AF	0,210 – 0,105
Areia Muito Fina	AMF	< 0,105

2.2.2. Procedimento de limpeza dos grãos minerais

A observação dos grãos em imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstrou que, em seu estado inicial, havia uma grande quantidade de partículas pequenas aderidas à superfície das frações de maiores tamanho. As partículas menores devem ser solubilizadas mais rapidamente devido à sua grande área superficial específica, interferindo nas medidas realizadas, como os elementos em solução e CTC nas partículas. Como um dos objetivos do experimento é observar a dissolução dos grãos nas diferentes frações, optou-se por realizar um procedimento de limpeza nos grãos.

Um teste de limpeza nas frações areia grossa (AG) e areia fina (AF) do pó de rocha foi realizado colocando-se 10 g de grãos em béquer e adicionados 100 mL de álcool 96%. A suspensão foi submetida ao ultrassom para a dispersão à 30% da potência, em intervalos de 1, 2 e 3 minutos. Posteriormente, as amostras foram lavadas em 500 mL de álcool 96% sobre uma peneira de 270 mesh, transferidas para papel de filtro e secas em estufa sem circulação de ar a 60° C durante 48 h. Após este procedimento foram realizadas imagens em microscopia eletrônica de varredura para avaliação da eficiência do teste de limpeza.

2.2.3. Montagem do experimento de dissolução dos grãos minerais

O reator de fluxo contínuo para o experimento de dissolução mineral foi construído em politetrafluoretileno (PTFE). Uma bomba peristáltica com vazão constante de 15 mL min⁻¹ foi acoplada entre o reservatório e a câmara da amostra, que tem uma capacidade de 25 mL, desta saía uma mangueira que conduzia a solução percolante até o reservatório coletor (Figura 1). As frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) do pó de rocha foram processadas individualmente com três repetições. O fluxo contínuo de água deionizada (solução percolante) foi mantido por um período de 22 horas, para cada repetição. Os intervalos de coleta da solução estão detalhados a seguir no item avaliações.

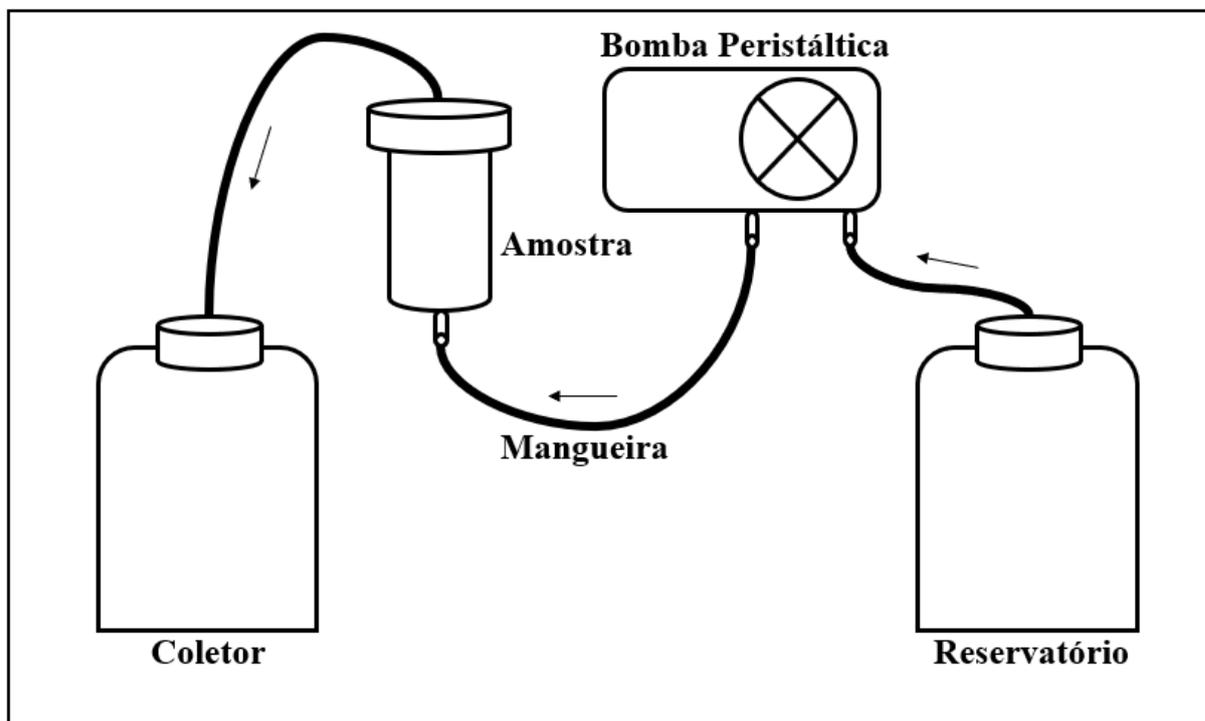


Figura 1. Reator de fluxo contínuo utilizado no experimento de dissolução dos grãos minerais de um pó de rocha.

2.2.4. Avaliações realizadas

Solução

Os intervalos de coleta das alíquotas da solução foram crescentes em 30 min, 60 min (1 h), 120 min (2 h) e 480 min (8 h), dependendo da etapa do experimento, totalizando 14 coletas (Tabela 2). Imediatamente após cada coleta foram medidos o pH, a condutividade elétrica (CE) e a temperatura da amostra. Em seguida, armazenou-se a solução em refrigerador para posterior quantificação dos íons presentes por ICP-OES. Estes intervalos foram selecionados em função de experimentos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa (dados não apresentados), nos quais se observaram um comportamento assintótico na liberação de elementos a partir de minerais.

Tabela 2. Coletas da solução e intervalo após início da dissolução dos grãos minerais no reator.

Coleta	Tempo - após início da dissolução (h)
01	00:00
02	00:30
03	01:00
04	01:30
05	02:00
06	03:00
07	04:00
08	05:00
09	06:00
10	08:00
11	10:00
12	12:00
13	14:00
14	22:00

Material sólido

- Difractometria de Raios X

A mineralogia do pó de rocha foi determinada por difratometria de raios X (DRX), em montagem das lâminas em pó e irradiadas em $0,02 \text{ }^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$, de 3 a $60 \text{ }^\circ 2\theta$ em um difratometro Miniflex II da Rigaku com porta amostra rotatório (spinning) a 80 rpm, monocromador de grafite e radiação de $\text{CuK}\alpha$.

- Capacidade de troca de cátions - CTC

A determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) foi realizada por três metodologias, comumente utilizadas para material de solo.

Método 1 - Resina trocadora de íons

Este método é considerado padrão para solos do estado de São Paulo (Raij et al., 2001). A CTC é estimada pela soma dos principais cátions básicos presentes em solução. Nesse método são usadas resinas aniônicas para promover o deslocamento dos cátions trocáveis do solo, posteriormente para a extração de cátions da resina é utilizada solução ácida ($\text{HCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$).

A resina trocadora de íons utilizada foi do tipo ácido forte (Amberlite IR-120) e o tratamento para uso diário foi realizado utilizando-se solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} para saturar as cargas positivas e negativas, segundo Raij et al (1986).

A extração de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e potássio (K^+) foi realizada transferindo-se $2,5 \text{ cm}^3$ do material (pó de rocha) para copo plástico de 80 mL. Adicionaram-se 25 mL de água e uma esfera de vidro, agitando-se durante 15 min. Em seguida, retirou-se a esfera de vidro e acrescentaram-se $2,5 \text{ cm}^3$ de resina, os frascos foram dispostos em agitador com movimento circular-horizontal a 220 rpm e submetidos a agitação por um período de 16 horas.

Passado o período de agitação, a resina foi recuperada com jatos de água deionizada sobre uma peneira de malha de 0,4 mm. Em seguida, a resina foi adicionada em frasco de 100 mL juntamente com 25 mL de solução de $\text{NH}_4\text{Cl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Promoveu-se um repouso de 30 min para liberação do CO_2 e logo em seguida os frascos foram agitados por 1 h a 220 rpm, após agitação, a solução foi filtrada para determinação das concentrações dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ .

As determinações de Ca, Mg e K foram realizadas pipetando-se uma alíquota de 1 mL do extrato em tubos de ensaio, adicionando-se 10 mL de La 0,1% para sequestro de fosfato e liberação de cálcio para o estado atômico. As concentrações de Ca e Mg foram determinadas em espectrômetro de absorção atômica e K em espectrômetro de emissão atômica.

Método 2 - Troca compulsiva

Este método é considerado de determinação direta por meio de um cátion índice (Mg^{2+}). A determinação da CTC é feita ao pH da amostra e com concentrações eletrolíticas próximas as condições encontradas em campo. O procedimento utilizado é uma adaptação feita por Camargo et al. (2009) da metodologia original proposta por Gillman (1979).

Pesaram-se 2 g do material (pó de rocha) seco em tubo de centrifuga anteriormente pesado, adicionou-se 20 mL de BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, agitando-se por duas horas em mesa horizontal a 150 rpm. Após, a solução foi centrifugada e o sobrenadante coletado para posterior leituras de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ trocáveis. Em seguida, o material foi equilibrado ainda úmido, por três vezes, com 20 mL de solução de BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$.

A cada equilíbrio, agitou-se por 1 h a 150 rpm, centrifugando e descartando o sobrenadante. Após a terceira lavagem, pesou-se o tubo de centrífuga contendo o material ainda úmido para cálculo da quantidade de solução de BaCl₂ permanente. Como nesta pesagem seria contemplado o líquido aderido às paredes do tubo, é necessário enxugá-las após a última lavagem, tomando o cuidado de não perder o material e ter a certeza que as paredes estejam bem secas. Adicionaram-se então, 10 mL de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ (se a CTC for maior que 100 mmol_c kg⁻¹, deve ser adicionado 10 mL de MgSO₄ 0,01 mol L⁻¹), agitou-se por 1 h a 150 rpm e centrifugou-se.

Logo após, foi medida a condutividade elétrica da suspensão ajustando, quando necessário, para 300 μS cm⁻¹ com solução de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ ou água deionizada e agitou-se suavemente durante a noite. Em seguida, centrifugou-se e ajustou-se novamente a suspensão para uma condutividade de 300 μS cm⁻¹, pesou-se o tubo para estimar o volume de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ ou água deionizada adicionada, centrifugou-se e armazenou-se o sobrenadante para leitura de Mg em espectrofotômetro de absorção atômica.

A CTC foi estimada com base nos seguintes cálculos:

1 - Se MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ foi adicionado para ajustes da condutividade elétrica:

$$CTC \text{ (mmol}_c \text{ kg}^{-1}) = 500 (0,01 V_2 - C_1 V_3)$$

Equação 1

2- Se água deionizada foi adicionada para ajuste da condutividade da solução:

$$CTC \text{ (mmol}_c \text{ kg}^{-1}) = 500 (0,1 - C_1 V_3)$$

Equação 2

Em que:

V_1 é o volume da solução de BaCl₂ 0,002 mol L⁻¹ retido;

V_2 é o volume da solução de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ (0,01 mol L⁻¹) adicionado (10 mL + correção feita com a solução de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹; se apenas água foi adicionada, $V_2 = 10$ mL);

V_3 é o volume final do sobrenadante (10 mL + correção feita com a solução de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ ou água adicionada + V_1)

C_1 é a concentração em (mmol_c kg⁻¹) de Mg no sobrenadante.

Método 3 - Adsorção de céσιο

É também considerado um método de determinação direta da CTC total do material, baseado na afinidade do íon céσιο (Cs⁺) pelos sítios de carga permanente dos minerais (Anderson e Sposito, 1991). Uma vez o solo saturado com Cs⁺, determina-se a CTC permanente através da troca com NH₄⁺ e a CTC variável pela troca com lítio (Li⁺). O procedimento realizado neste trabalho refere-se às adaptações descritas em Webe et al. (2005) para uso da metodologia em solos tropicais.

Em tubos de centrífuga de 50 mL, pesaram-se 3,5 g do material (pó de rocha) e adicionaram-se 24 g da solução de CsCl 0,5 mol kg⁻¹ e promoveu-se agitação em mesa horizontal por 30 min. Em seguida, centrifugou-se por 35 min e descartou-se o sobrenadante.

As amostras foram lavadas três vezes adicionando-se nas duas primeiras lavagens 20 g de CsCl 0,1 mol kg⁻¹, agitando por 30 min, centrifugando por 35 min e descartando o sobrenadante. Na terceira lavagem foram adicionado 20 g de CsCl 0,05 mol kg⁻¹ e repetiu-se o processo de agitação, centrifugação e descarte.

Homogeneizaram-se as amostras remanescentes nos tubos de centrífuga e retirou-se 0,5 g em triplicatas, transferindo para cadinho de porcelana e colocados para secagem em estufa por 48 h a 110° C. Dessa forma, foi determinada a umidade presente no material e consequentemente a massa do material seco (*MMS*).

Após secagem, transferiu-se 0,35 g de cada amostra do material para tubos de centrífuga de 50 mL anteriormente pesados (massa do tubo – *MT*) e adicionou-se CsCl 0,05 mol kg⁻¹ a pH 6,0. O ajuste de pH deve ser realizado de preferência com CsOH (ou NaOH) e HCl. Em seguida, os tubos foram agitados em mesa horizontal por 60 min e então, centrifugaram-se por 30 min e descartou-se a solução sobrenadante.

Para redução da solução de CsCl retida e formação de complexo de esfera interna entre o íon Cs e as superfícies siloxanas dos minerais, lavaram-se as amostras com 30g de etanol 95%. Na sequência, as amostras passaram em banho ultrassônico por 5 min, agitadas em vortex por 10 segundos e passaram novamente em banho ultrassônico por mais 5 min e em seguida centrifugaram-se por 30 min, descartando-se o sobrenadante. Esse procedimento de lavagem com etanol foi repetido até que nenhum cloreto fosse detectado pelo teste com AgNO₃ 0,1 mol kg⁻¹. Ao término da lavagem, as amostras foram secas em estufa a 65° C por 48 h.

Para deslocar os íons de Cs dos grupos funcionais ionizáveis, adicionaram-se nos tubos de centrífuga, contendo o material seco, 30 g de LiCl 0,01 mol kg⁻¹ a pH 6,0, agitaram-se por 30 min em mesa horizontal e centrifugaram-se por 60 min. A solução sobrenadante foi transferida para recipientes plásticos, anteriormente pesados para registrar a massa do extrato de LiCl (*MEL*). Pesaram-se os tubos de centrífuga contendo o material remanescente e solução retida – *MRSE* (massa do tubo + massa solo seco + sobrenadante), para ser possível quantificar a massa de solução retida (massa do lítio entranhado – *MLE*) de acordo com a equação:

$$MLE = MRSE - MT - MSS$$

Equação 3

Logo após adicionaram-se às amostras remanescente nos tubos, 30 g de NH₄OAc 1,0 mol kg⁻¹ para ser extraído o íon Cs dos sítios da carga estrutural dos minerais. Agitaram-se os tubos em mesa horizontal por 30 min e centrifugaram-se por 15 min. A solução sobrenadante foi transferida para frascos plásticos anteriormente pesados. Repetiu-se esse procedimento por três vezes, combinando-se todas as soluções sobrenadantes da extração com NH₄OAc e pesando os frascos ao final das extrações para posterior análise.

Foram realizadas leituras em espectrofotômetro de emissão atômica, no comprimento de onda de 852,1 nm em chama de ar-acetileno. A curva padrão foi preparada nas mesmas matrizes de soluções de LiCl e NH₄OAc e todas as amostras para leitura, padrões e diluições devem conter potássio como KCl (5 g kg⁻¹ de K), adicionado como supressor da ionização de Cs na chama.

O cálculo da carga negativa variável ($-\delta H$) dos minerais em molc kg⁻¹ de material foi determinado por meio da quantidade de Cs trocável liberada da superfície após equilíbrio da amostra com a solução de LiCl:

$$-\delta H = \text{Cs no extrato(Li)} \times ((\text{Massa de Li adicionada})/(\text{Massa material seco}))$$

Equação 4

Em que:

Cs no extrato (Li) é a molalidade de Cs na solução sobrenadante (leitura de Cs no espectrofotômetro no extrato de LiCl);

Massa de Li adicionada é a massa da solução de LiCl adicionada (*MEL* + *MLE*).

A determinação da carga negativa permanente ($-\delta O$) dos minerais em molc kg⁻¹ de material foi realizada de acordo com Anderson e Sposito (1991), calculando o excesso de Cs retido na carga de superfície específica seguindo a troca Li → Cs:

$$-\delta O = Cs \text{ total}(\text{NH}_4\text{OAc}) - (\text{MLE} \times Cs \text{ no extrato}(\text{Li}))$$

Equação 5

Em que:

Cs total (NH₄OAc) é o número total de mols de Cs do material extraído com pelo NH₄OAc por unidade de massa do material seco:

$$Cs \text{ total}(\text{NH}_4\text{OAc}) = Cs \text{ no extrato}(\text{NH}_4\text{OAc}) \times ((\text{Massa do extrato}(\text{NH}_4\text{OAc})) / (\text{Massa material seco}))$$

Equação 6

Cs no extrato (NH₄OAc) é a molalidade do Cs na solução extratora de NH₄OAc (leitura de Cs no espectrofotômetro no extrato de NH₄OAc);

Massa do extrato (NH₄OAc) é a massa da solução extratora de NH₄OAc;

MLE é a massa da solução de LiCl retida por unidade de massa do material seco.

A carga negativa total ($-\delta T$) da superfície mineral foi calculada como a soma de δH + δO em molc kg⁻¹:

$$-\delta T = \delta H + \delta O$$

Equação 7

2.2.5. Análise estatística

Os dados de CTC determinada pelos três métodos foram submetidos à análise de variância pelo teste F ($p < 0,05$) para os fatores frações, tempo avaliado (antes e após a dissolução) e interação entre eles. As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância quando houve efeito significativo. O programa utilizado foi o software R® (R Core Team, 2017).

2.3. Resultados

2.3.1. Caracterização do pó de rocha

O pó de rocha apresenta 55% de sua massa composta por frações finas (<0,2 mm), 41% de fração areia grossa e média; e apenas 4% de areia muito grossa. As frações utilizadas no experimento de dissolução (areia grossa, média e fina) representam 65% da massa total do pó de rocha (Tabela 3).

Tabela 3. Distribuição granulométrica do pó de rocha.

Classe de tamanho	Símbolo	Massa do pó de rocha (%)
Areia muito grossa	AMG	4
Areia grossa	AG	19
Areia média	AM	22
Areia fina	AF	24
Areia muito fina	AMF	31

Os elementos mais abundantes no pó de rocha são magnésio e cálcio, além de alumínio, ferro, potássio e silício (Tabela 4). O teor de cálcio (CaO) diminui e o de magnésio (MgO) aumenta com a redução do tamanho das partículas. Há maior teor de alumínio (Al₂O₃) e silício (SiO₂) na fração AG, enquanto o teor de ferro (Fe₂O₃) é maior na fração AF. Os teores de sódio (Na₂O), potássio (K₂O), manganês (MnO) e fósforo (P₂O₅) são similares entre as frações.

Tabela 4. Elementos totais do pó de rocha nas frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) utilizadas para dissolução.

Óxidos maiores	AG	AM	AF
	(% m/m)		
SiO ₂	46,1	49,5	45,7
Al ₂ O ₃	5,81	7,92	7,16
Fe ₂ O ₃	4,94	4,92	5,70
CaO	8,66	6,34	5,67
MgO	12,95	13,05	14,8
Na ₂ O	0,41	0,46	0,39
K ₂ O	1,18	1,76	1,57
MnO	0,13	0,13	0,16
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,09
TiO ₂	0,31	0,39	0,38
LOI	18,85	16,55	17,25
Total	99,4	101,08	98,87

LOI = perda ao fogo

O DRX revelou a presença de filossilicatos 2:1 (vermiculita, talco e muscovita), filossilicato 1:1 trioctaedral (do grupo das serpentinas), quartzo, dolomita, anfibólio, e feldspato (Figura 2). Há segregação de minerais entre as frações do pó de rocha. O reflexo da vermiculita (6,2° 2θ; d = 14,25 Å) aparece apenas na fração AF, assim como o talco (9,51° 2θ; d=9,28 Å). Os reflexos da dolomita (30,93° 2θ; d = 2,88 Å) e dos feldspatos (26,92° 2θ; d=3,30 Å / 28,58° 2θ; d=3,12 Å) também variam e tendem a ser mais intensos com a diminuição do tamanho da fração. Um reflexo secundário de feldspato é visível apenas na fração AG a 28,03° 2θ e d = 3,18 Å.

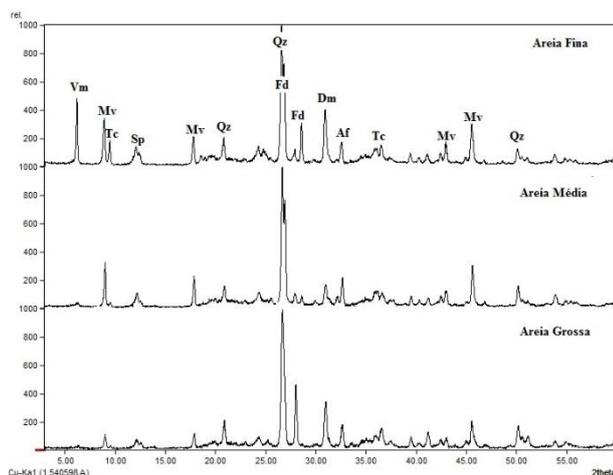


Figura 2. Difratoograma de raios x (DRX) das frações do pó de rocha utilizadas na dissolução. Af = anfibólio; Dm = dolomita; Fd = feldspato; Mv = muscovita; Qz = quartzito; Sp = serpentina; Tc = talco; Vm = vermiculita.

2.3.2. Limpeza dos grãos minerais

As imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostram que o fracionamento do pó de rocha por peneiramento a seco deixa partículas de tamanho coloidal aderida às partículas maiores, como mostrado na Figura 3A para a fração AG e na Figura 4A para a fração AF. Entretanto, após o procedimento realizado para a limpeza dos grãos, observa-se que não há presença de partículas pequenas aderidas às frações AG (Figura 3B) e AF (Figura 4B), o que evidencia a eficiência do procedimento. Foi necessário apenas 1 min de sonicação com 30% da potência do equipamento para promoção da limpeza dos grãos. Sonicação por tempo maior apresentou início de fraturamento das partículas nos planos de clivagem dos feldspatos. Adotou-se esse procedimento de limpeza nas três frações (AG, AM e AF) utilizadas no experimento de dissolução.

2.3.3. Experimento de dissolução dos grãos minerais

Durante o período de dissolução, a liberação de elementos do pó de rocha foi avaliada inicialmente através do pH e da condutividade elétrica (CE) da solução. Considera-se o tempo 00:00 h como o início da dissolução e as análises realizadas nesse tempo referem-se à água deionizada utilizada para a dissolução. Em todas as frações, a partir da primeira coleta da solução, observou-se um aumento do pH para valores próximos a 7,5 que se manteve com oscilações mínimas até a última coleta (Figura 5). Aos 30 min após início da dissolução, nas diferentes frações o pH elevou-se de 6,2 para 7,2 (AG); 5,9 para 7,2 (AM) e 5,8 para 7,3 (AF). O pH mais elevado para a fração AG foi de 7,4; para AM de 7,3 e para AF de 7,6. A fração AF se destacou por manter o pH um pouco mais elevado em relação às demais frações ao longo da dissolução embora o valor inicial tenha sido o menor.

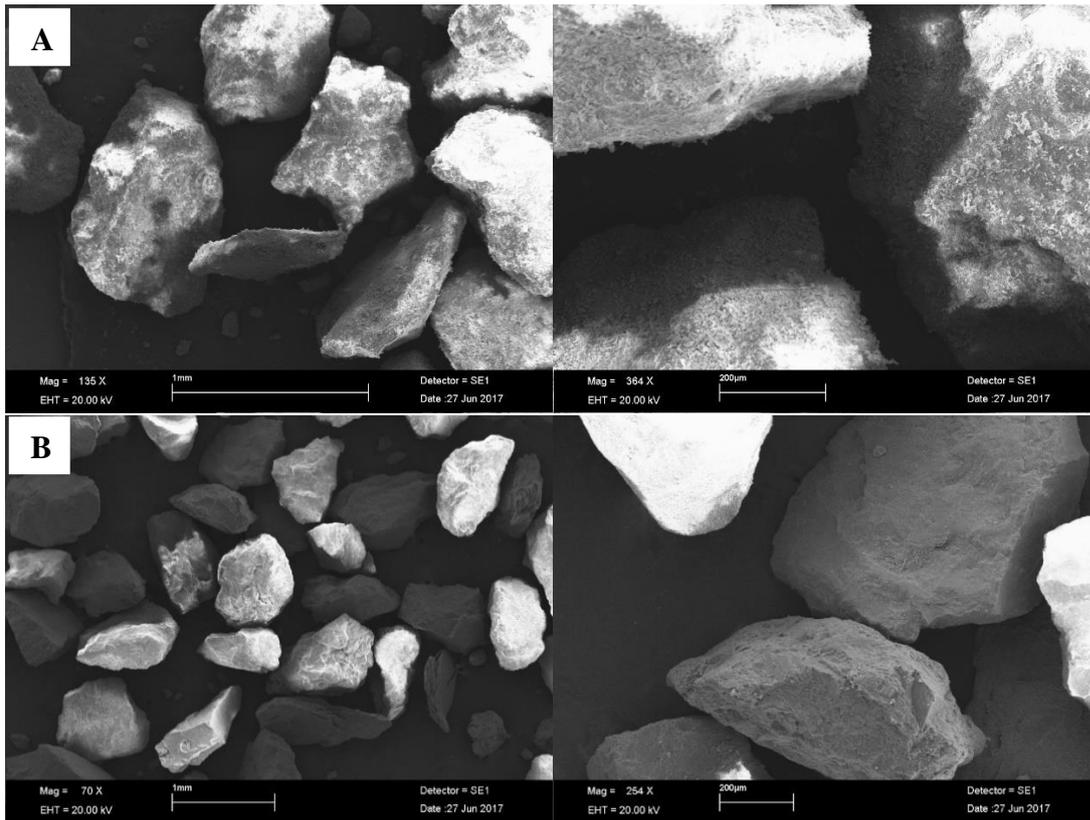


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração areia grossa (AG) do pó de rocha sem dispersão (A) e com dispersão de 1 min no ultrassom (B).

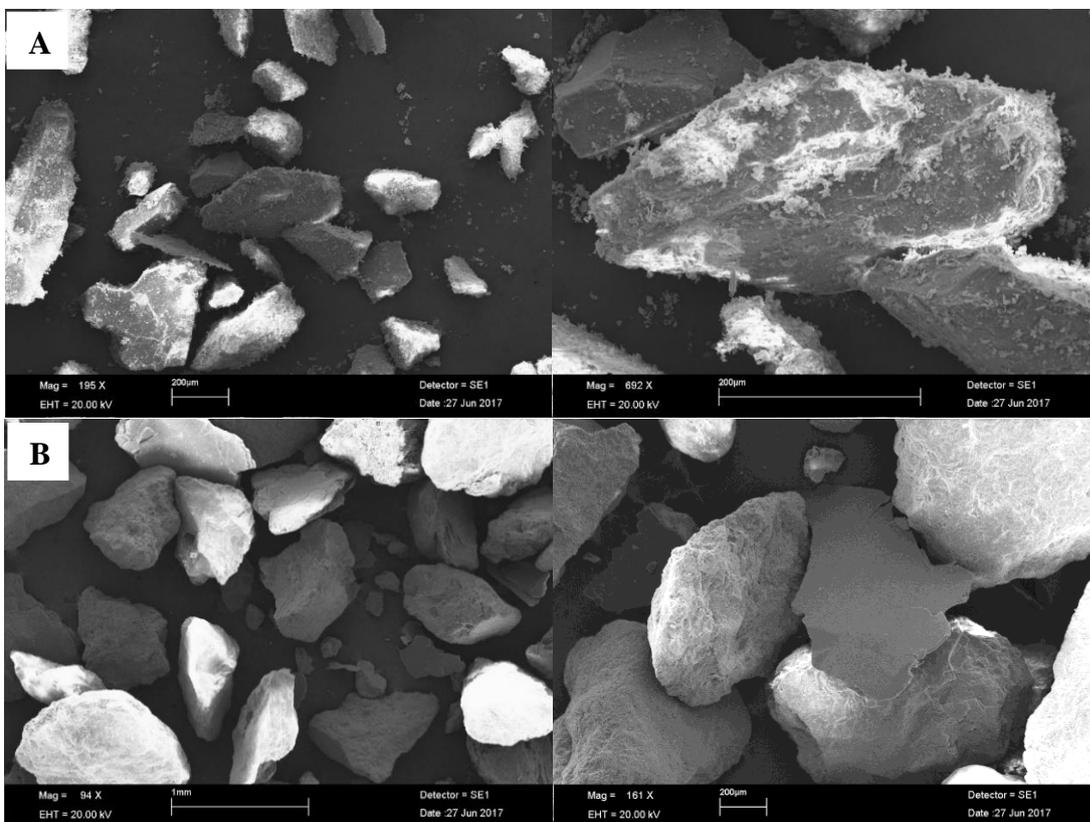


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração areia fina (AF) do pó de rocha sem dispersão (A) e com dispersão de 1 min no ultrassom (B).

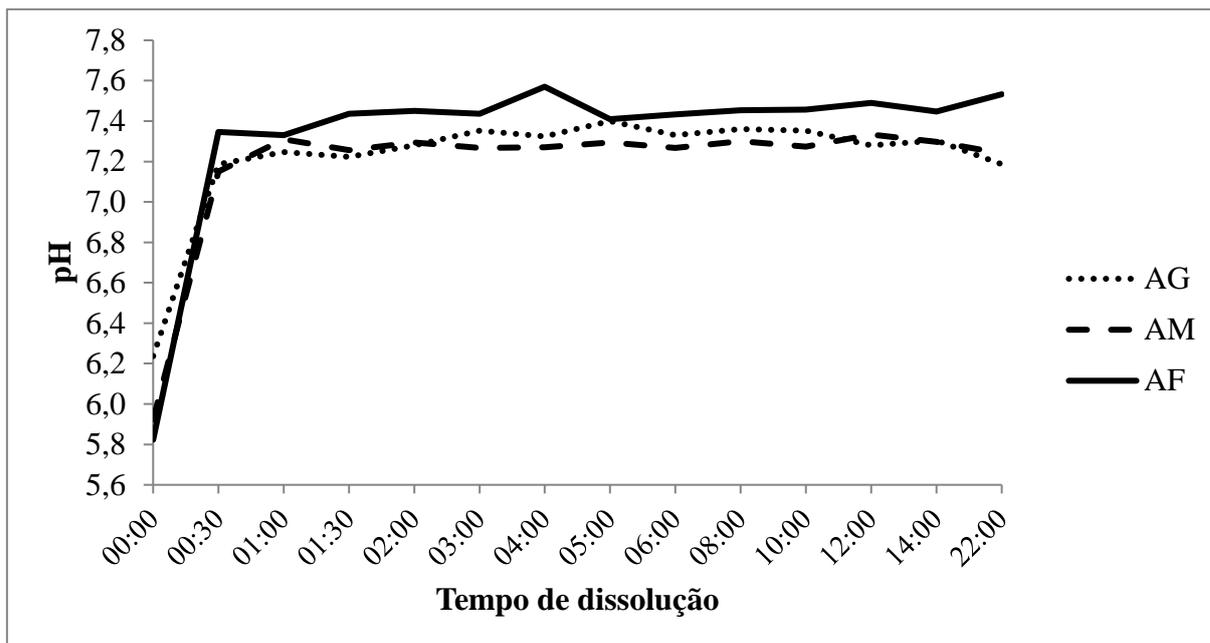


Figura 5. pH da solução ao longo do período de dissolução em reator de fluxo contínuo das frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) do pó de rocha.

A condutividade elétrica (CE) da solução foi medida logo após cada coleta. Em todas as frações, a CE foi maior na primeira coleta (30 min), alcançando valores de 149,6; 115,7 e 98,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para AG, AM e AF, respectivamente. Em seguida, houve uma constante diminuição até o final do período monitorado (Figura 6). A fração AG apresentou a maior CE dentre as três frações apenas na primeira coleta. Nas coletas subsequentes, a CE nesta fração foi inferior às demais. No entanto, a fração AF mesmo não apresentando a maior CE na primeira coleta, manteve uma maior CE ao longo das demais avaliações a partir da segunda observação (1 h) após início da dissolução.

A liberação dos elementos presentes em maiores quantidades no pó de rocha, que são também cátions responsáveis indiretamente por aumentos no pH (cálcio, magnésio e silício), foram solubilizados em quantidades e padrões diferentes entre as frações, mas em todas, a maior quantidade solubilizada ocorreu na primeira coleta (30 min) e diminuiu progressivamente (Figuras 7, 8 e 9).

Em valores de massa, cálcio foi o elemento mais solubilizado nas três frações, resultando em valores de 20,0; 17,04 e 10,53 mg L^{-1} para AG, AM e AF, respectivamente na primeira coleta. Ao final da dissolução a fração AF solubilizou um total 70,81 mg L^{-1} e a fração AM e AG solubilizaram 69,78 e 66,58 mg L^{-1} , respectivamente (Figura 7).

A liberação de magnésio manteve um comportamento semelhante ao cálcio. A maior liberação foi observada na primeira coleta após início da dissolução (aos 30 min) para a fração AG com 3,67 mg L^{-1} e 2,98 mg L^{-1} para a fração AM, a fração AF apenas na segunda coleta (1h) obteve a maior liberação com 2,79 mg L^{-1} . Ao final da dissolução foram solubilizados 23,00; 25,57 e 27,67 mg L^{-1} de magnésio nas frações AG, AM e AF, respectivamente (Figura 8).

A quantidade de silício solubilizada foi bem inferior àquela observada para cálcio e magnésio, assim como o padrão de solubilização também foi diferente. A fração AF liberou a maior quantidade de silício, com um total de 6,41 mg L^{-1} , destacando-se das demais frações desde a primeira coleta da solução. Enquanto a fração AM solubilizou no total 5,48 mg L^{-1} e a fração AG apenas 1,19 mg L^{-1} . Assim como para cálcio e magnésio, a maior quantidade de silício foi solubilizada na primeira coleta (aos 30 min) com diminuição gradativa ao longo da dissolução em todas as frações (Figura 9).

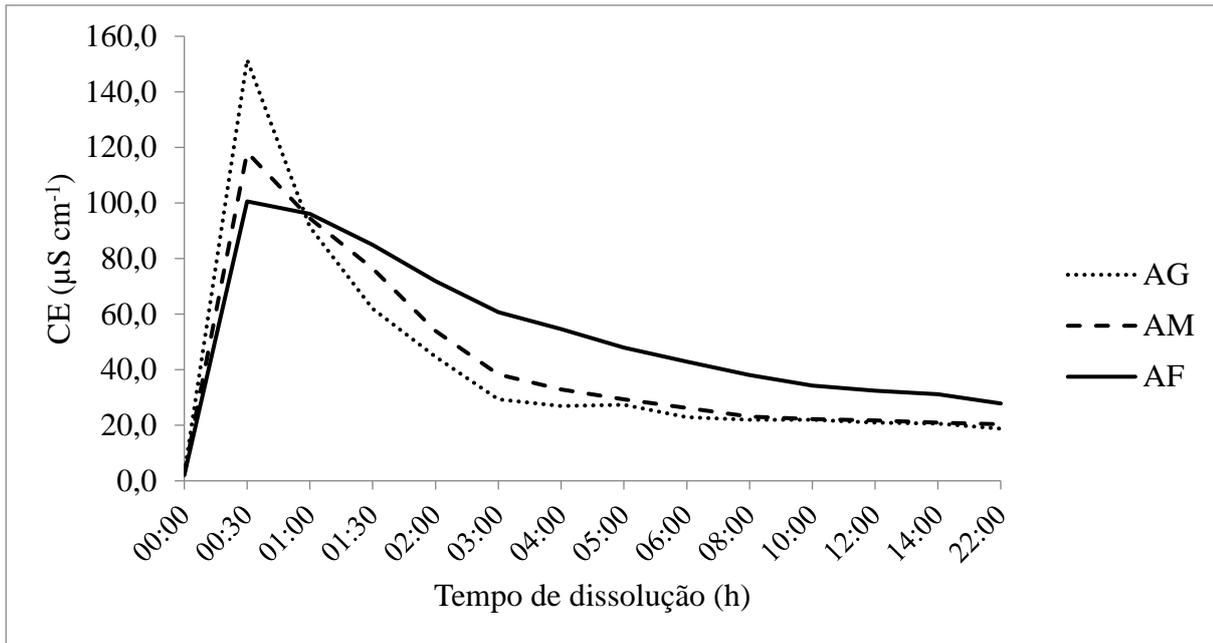


Figura 6. Condutividade elétrica (CE) da solução ao longo do período de dissolução em reator de fluxo contínuo das frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) do pó de rocha.

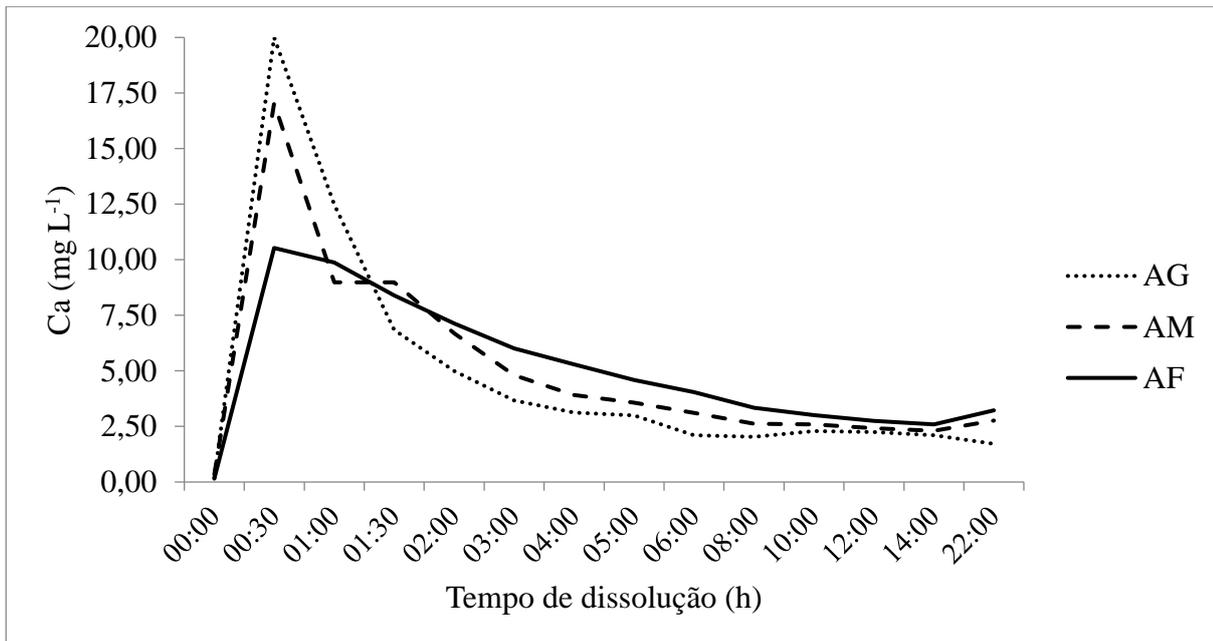


Figura 7. Liberação de cálcio (Ca) para solução ao longo do período de dissolução em reator de fluxo contínuo das frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) do pó de rocha.

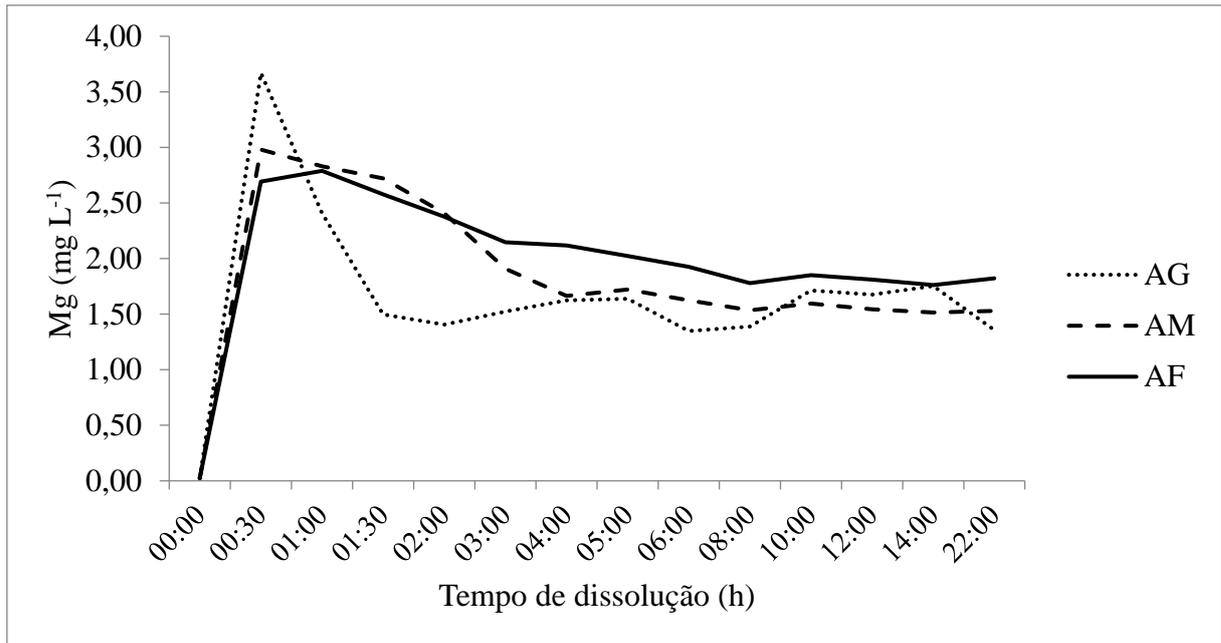


Figura 8. Liberação de magnésio (Mg) para a solução ao longo do período de dissolução em reator de fluxo contínuo das frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) do pó de rocha.

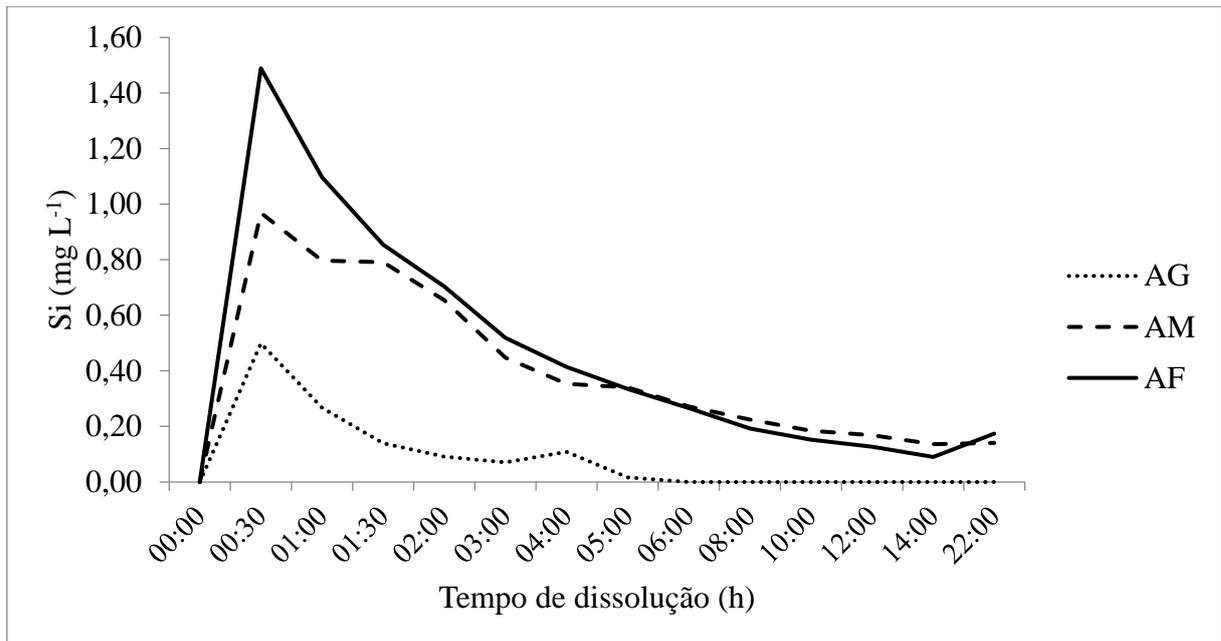


Figura 9. Liberação de silício (Si) para a solução ao longo do período de dissolução em reator de fluxo contínuo das frações areia grossa (AG), areia média (AM) e areia fina (AF) do pó de rocha.

2.3.4. Avaliação da capacidade de troca de cátions (CTC) de grãos minerais

A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada por três métodos nos grãos minerais do pó de rocha, antes e após a dissolução no reator. A análise de variância mostrou uma interação significativa entre os fatores “fração” e “estado avaliado” (antes e após as 22 h de dissolução) para as metodologias da troca compulsiva (Gillman, 1979) e resina

trocadora de íons (Rajj et al., 2001). Para a CTC determinada pelo método da adsorção de céσιο (Anderson e Sposito, 1991) houve efeito significativo apenas para o fator “frações” (Tabela 5).

A CTC determinada pelo método da resina trocadora de íons aumentou à medida que aumentou o tamanho das frações dos grãos minerais nos dois estados avaliados. Apenas a fração AF não apresentou diferença nos valores de CTC antes e após a dissolução (Tabela 6).

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para a capacidade troca de cátions (CTC) de grãos minerais em diferentes frações de um pó de rocha determinada por três métodos analíticos.

Fonte de Variação	GL	CTC – Quadrados Médios		
		Troca Compulsiva	Adsorção de Céσιο	Resina Trocadora de Íons
Fração – F	2	190,68***	345,87***	73329***
Estado – E	1	7,72**	0,27 ^{ns}	211*
E x T	2	107,08***	2,64 ^{ns}	932***
Resíduo	12	0,48	2,32	35

***, ** e * significância de 0,1; 1 e 5% pelo teste F, respectivamente. ^{ns} não significativo.

Tabela 6. Teste de comparação de médias* para a capacidade de troca de cátions (CTC) em três frações do pó de rocha antes e após a dissolução determinada por diferentes métodos analíticos.

Fração	CTC (mmol _c dm ⁻³) - Antes da dissolução					
	Resina trocadora de íons	DP	Troca Compulsiva	DP	Adsorção de Céσιο	DP
Areia Grossa - AG	249,30aA	10,39	44,99bA	1,18	23,61c	1,90
Areia Média - AM	126,14bB	6,39	44,11bA	0,85	27,77b	1,13
Areia Fina - AF	23,68cA	3,76	46,88aB	0,12	37,26a	1,33
CTC (mmol _c dm ⁻³) - Após a dissolução						
Areia Grossa - AG	237,16aB	6,67	43,85bA	0,35	23,32c	1,90
Areia Média - AM	161,22bA	0,90	38,47cB	0,50	27,04b	1,13
Areia Fina - AF	21,28cA	2,51	57,59aA	0,60	39,01a	1,33

* médias de 3 repetições. DP = desvio padrão da média. Letras minúsculas comparam as médias entre as frações (AF, AM e AG) dentro do mesmo método e letras maiúsculas comparam as médias de cada fração dentro no mesmo método antes e após a dissolução.

O método da troca compulsiva para a determinação da CTC antes da dissolução apresentou maiores valores para a fração AF, enquanto AG e AF foram significativamente iguais. Após a dissolução a fração AF continuou apresentando a maior CTC entre as frações, mas a fração AG foi maior que a AM. Comparando-se a mesma fração antes e após a dissolução, a fração AF aumentou, enquanto a fração AM diminuiu, respectivamente. Já a fração AG teve CTC igual antes e após a dissolução (Tabela 6).

A CTC determinada pelo método da adsorção de céσιο mostrou um comportamento contrário entre as frações em relação ao método da resina trocadora de íons. Foi verificado um aumento na CTC com a diminuição do tamanho das frações dos grãos minerais em ambos estados avaliados, ou seja, antes e após a dissolução.

De maneira geral observou um desvio padrão da média superior para a CTC determinada pelo método da resina trocadora de íons, com maiores valores para a fração AG. E o menor desvio padrão da média foram registrados para o método da troca compulsiva (Tabela 6).

2.3.5. Alterações mineralógicas

Os difratogramas das frações do pó de rocha antes e após a dissolução no reator mostram as principais fases mineralógicas anteriormente identificadas na caracterização do material, os silicatos (vermiculita, muscovita, quartzo, feldspato e anfibólio) e o carbonato de cálcio e magnésio (dolomita). A alteração mineralógica relevante observada após a dissolução é a ausência dos reflexos do feldspato (plagioclásio) na fração areia grossa em $23,71^\circ 2\theta$ e $d = 3,74 \text{ \AA}$; e $28,06^\circ 2\theta$ e $d = 3,17 \text{ \AA}$.

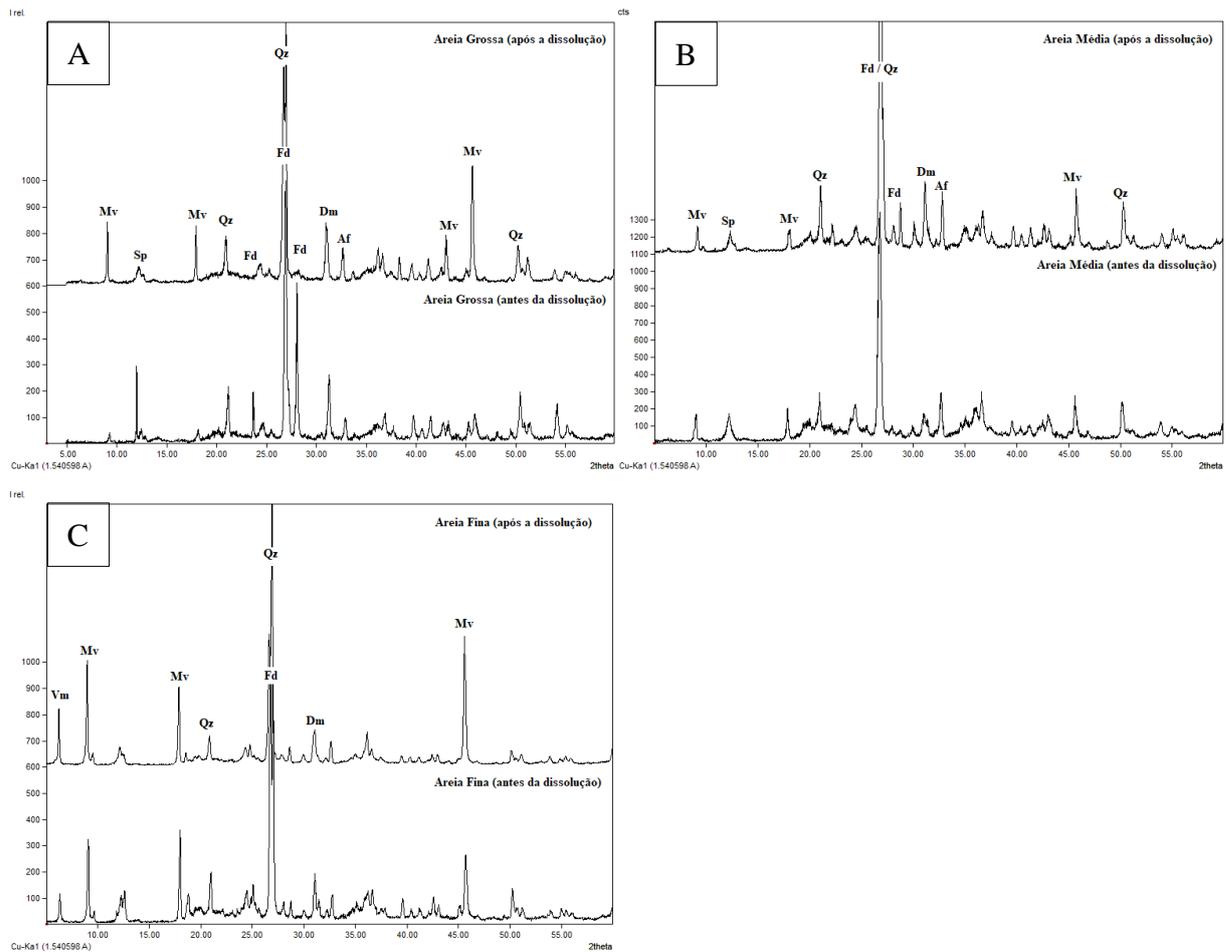


Figura 10. Difratogramas de raios x (DRX) das frações areia grossa (A); areia média (B) e areia fina (C) do pó de rocha antes e após a dissolução no reator. Af = anfibólio; Dm = dolomita; Fd = feldspato; Mv = muscovita; Qz = quartzo; Sp = serpentina; Vm = vermiculita.

2.4. Discussão

2.4.1. Caracterização do pó de rocha

O pó de rocha apresenta-se como uma fonte de nutrientes de interesse agrônomo, principalmente cálcio e magnésio, e possibilidade de aumento no pH devido à presença de carbonatos e silicatos solúveis. Aliando a distribuição granulométrica (Tabela 3) do pó de rocha e os minerais presentes (Figura 2), tem-se um cenário que sugere uma facilidade

na dissolução dos grãos na maioria das condições do solo, sobretudo em solos pobres e ácidos, devido a maior porcentagem de frações mais finas e a presença de nutrientes em minerais com facilidade de intemperização. O desempenho do pó de rocha pode ser maximizado em locais onde haja intensa atividade biológica, pela presença de exudatos de ácidos de baixo peso molecular, que auxiliam na dissolução mineral (Song e Huang, 1988; Simard et al., 1992; Ali et al., 2000).

Os consideráveis teores de MgO e CaO detectados são condizentes com as litologias utilizadas para a fabricação do pó de rocha, que apresentam corpos máficos-ultramáficos e carbonatos em sua constituição. Os resultados de elementos químicos totais (petroquímicos) estão em acordo a Mendes et al. (2015) que realizaram um estudo com o mesmo material. A segregação de elementos nas frações AG, AM e AF está ligada aos minerais fonte desses elementos, que não se distribuem igualmente nas frações. O tamanho dessas frações são geradas durante o processamento das rochas (cominuição, peneiramento e blendagem), o tipo de equipamento e o modo de quebra utilizados pode interagir com as propriedades de cada mineral (dureza, clivagem etc.) e contribuir para a segregação de minerais em determinadas classes de tamanho.

Os elementos em maiores teores no pó de rocha (silício, magnésio, cálcio, alumínio, ferro e potássio) estão em acordo com a composição química dos principais minerais identificados através da difratometria de raios X, que foram micas, talco, quartzo, dolomita, anfíbólio, serpentina e feldspato, também corroborando a Mendes et al. (2015). O talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) e os anfibólios (um grupo de minerais com grande variação de fórmulas, sendo os mais comuns ricos em Mg e Fe) são silicatos que têm em comum na sua composição química a presença de magnésio. Como possuem dureza baixa (talco = 1) e média (anfíbólios = 5 a 6) na escala de Mohs, é coerente que se acumulem nas frações mais finas após o processamento mecânico. Por isso, observou-se aumento no teor de magnésio na fração AF, ao se somarem ao magnésio da dolomita, presente em todas as frações.

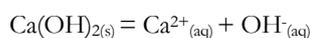
Quanto ao elemento ferro, além dos anfibólios, a vermiculita também pode possuir em sua constituição, principalmente as trioctaedrais, e a serpentina (um filossilicato 1:1 trioctedral), também pode acomodar átomos de ferro em coordenação octaedral. Estes aspectos composicionais estão alinhados com o aumento observado nos teores desse elemento à medida que diminui o tamanho das frações do pó de rochas.

Um reflexo secundário de feldspato é visível apenas na fração AG a $28,03^\circ 2\theta$ e $d = 3,18 \text{ \AA}$, trata-se de um mineral do grupo dos plagioclásios cálcicos, provavelmente com composição da solução sólida mais próxima da anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), pois a maior quantidade deste mineral na fração AG está em concordância com o maior teor de CaO observado nessa fração.

2.4.2. Parâmetros da solução extratora durante a dissolução dos grãos minerais

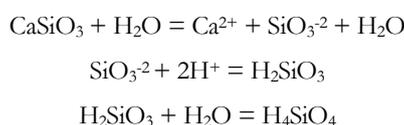
O aumento do pH registrado durante o período de dissolução dos grãos minerais foi resultado de vários fatores que interagem na solução (Figura 5). Cátions básicos e ácidos fracos (H_4SiO_4 e H_2CO_3) tendem a tamponar a solução em valores no campo alcalino do pH, enquanto o Al^{+3} , ácido de Lewis, tende à acidificá-la. Além das relações estequiométricas, a cinética de dissolução destas espécies a partir dos minerais do pó de rocha também está envolvida no valor final do pH.

A presença de minerais que contêm elementos alcalinos, como sódio e potássio, ou alcalinos terrosos, como cálcio e magnésio, possibilitam a geração de uma solução alcalina. Por isso denominá-los como íons básicos em referência ao conceito de bases de Lewis “base é qualquer espécie química, molecular ou iônica, com capacidade de ceder pares de elétrons”, como na reação:



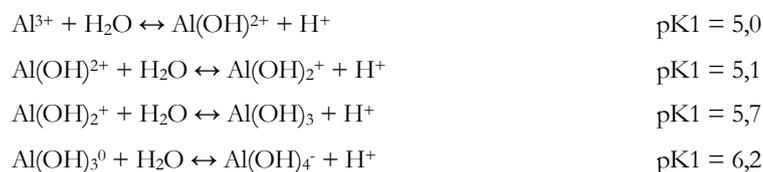
A granulometria da rocha é uma característica essencial para a dissolução, pois quanto maior a área superficial exposta, mais rápidas e pronunciadas tendem a ser as reações de dissolução. Os íons H^+ em solução substituem os cátions na superfície dos grãos, resultando em um aumento do pH. Isso explica o que foi observado para a fração AF, que além de alcançar o maior pH, manteve-o um pouco mais elevado em relação às demais frações ao longo da dissolução (Figura 5). Semelhantemente, Nunes (2012) observou aumento do pH em meio aquoso de 5,6 para 7,7 em amostra de basalto com 86% da granulometria entre 0,6 e 0,07 mm, atribuído ao conteúdo de MgO e CaO da amostra. O aumento do pH registrado em todas as frações no presente estudo foi favorecido pelo pH inicial ser levemente ácido, o que favoreceu o processo de dissolução dos silicatos e carbonatos. Não houve condições para uma possível precipitação de carbonatos, uma vez que a solução não alcançou valores de pH igual ou superior a 9 (Alves et al., 2013).

A dissolução de minerais silicatados, principais minerais do pó de rocha, interfere no pH do meio principalmente pela liberação de silício e alumínio. O silício solúvel (H_4SiO_4 , ácido silícico) tem a capacidade de neutralizar a acidez do meio por comportar-se como um ácido fraco com pK do primeiro próton igual a 9,71 (Lindsay, 1979). O efeito corretivo na acidez do solo promovido pelos silicatos acontece pelas reações dos ânions SiO_3^{2-} com os prótons na solução (Savant et al., 1999), a exemplo a hidrólise:



Equação 9

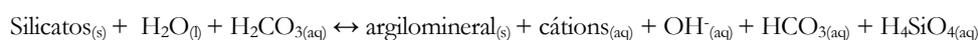
Já o alumínio, segundo a teoria de Bronsted-Lowry, é considerado um ácido por ser uma substância que doa prótons para o meio, através das reações:



Equação 10

No entanto, como o pH da solução manteve-se em valores próximos ou acima de 7, as reações acima não foram favorecidas e o Al^{3+} liberado do pó de rocha deve ter se precipitado rapidamente, provavelmente formando fases amorfas na superfície dos grãos. Este mecanismo é bastante conhecido no intemperismo de feldspatos, sendo inclusive atribuído como um dos responsáveis pelo retardamento da quantidade e da taxa de liberação de cátions básicos destes minerais, pois formaria uma barreira de difusão na superfície da partícula (Delvigne, 1965; Truffi e Clemente, 2002).

A principal reação na dissolução de silicatos é a hidrólise, pois a água e íons presentes no meio reagem com esses minerais, e como resultado tem-se a substituição dos íons da partícula mineral pelo H^+ , desintegração da estrutura cristalina e liberação dos cátions para a solução (Kampf et al., 2009), como representado na reação:

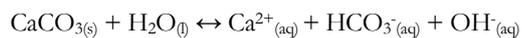


Equação 11

Os produtos comuns da hidrólise são OH^- , HCO_3^- e H_4SiO_4 , com a formação de argilomineral se o alumínio estiver presente e se determinadas condições forem alcançadas. Os cátions podem permanecer na estrutura dos cristais, trocáveis ou não, e/ou podem ser liberados para a solução. Como um dos efeitos da hidrólise é o consumo de H^+ , a solução

torna-se mais básica (Birkeland, 1974). Este efeito é especialmente observado quando vários silicatos são colocados em água destilada e o pH da solução é tomado (pH de abrasão, Grant, 1969). Comparativamente, este efeito pôde ser observado com a primeira mensuração do pH após início da dissolução. Com isso o pH resultante da hidrólise inicial é função da quantidade e da taxa de liberação dos cátions para a solução e da força das bases formadas.

No entanto, este pó de rocha não se constitui apenas de silicatos, sendo os carbonatos, principalmente a dolomita na fração AF, importantes na sua composição. Os carbonatos quando fontes de Ca^{2+} e Mg^{2+} , interferem no pH por formarem OH^- durante sua dissolução após o processo de hidratação:



Equação 12

Dessa forma, um dos produtos comuns na dissolução dos silicatos e carbonatos do pó de rocha é a formação de OH^- , resultando no aumento expressivo registrado para o pH. Como esse aumento foi observado em todas as frações e se manteve praticamente constante durante todo o período observado, conclui-se que não houve esgotamento na dissolução desses minerais, como de fato observa-se na permanência do reflexo do carbonato nos DRX após a dissolução (Figura 10).

A condutividade elétrica (CE) da solução foi medida durante o processo de dissolução para inicialmente poder estimar a quantidade total de elementos solubilizados a partir do pó de rocha, pois essa variável expressa a quantidade total de sais dissolvidos na solução na forma de íons. Em todas as frações, a CE foi maior logo após o início da dissolução (primeira coleta, aos 30 min) e foi decrescendo até o final do período de dissolução (Figura 6), indicando que há um esgotamento relativo dos elementos que são facilmente solubilizados dos minerais. O comportamento diferente da CE entre as frações do pó de rocha em relação ao comportamento observado para o pH é esperado por não haver uma correlação entre essas variáveis. A CE fornece uma boa ideia da modificação da composição da solução, mas não é possível identificar a quantidade e qualidade relativa aos íons presentes, ou seja, pares iônicos neutros que não interferem no pH. A maior quantidade solubilizada de cálcio, magnésio e silício, (Figuras 7, 8 e 9) os elementos presentes em maiores quantidades no pó de rocha e que são os principais cátions reponsáveis pelo aumento do pH, ocorreu na primeira coleta logo após o início do processo de dissolução, corroborando os dados observados para o pH e para a CE o que indica uma relação direta e importante na liberação de cálcio, magnésio e silício para essas variáveis

Na fração AG houve uma rápida liberação de íons dos minerais do pó de rocha para a solução, mas que não foi mantida na mesma taxa ao longo da dissolução, pois esta fração obteve a maior CE apenas na primeira coleta, e nas subsequentes foi inferior às demais (Figura 6). Provavelmente nessa fração mais grosseira houve um esgotamento substancial expressivo dos elementos que têm facilidade de se desprenderem dos minerais. A fração AF, por outro lado, a partir da segunda coleta (1 h após início da dissolução) se iguala às demais e partir deste tempo se mantém com a CE superior até o final do período monitorado. Como relatado anteriormente, a fração AF por ter maior área superficial específica, tem mais área disponível para as reações com a solução percolante e conseqüentemente maior liberação dos elementos (Osterroht, 2003).

Na composição química total, o CaO é o terceiro óxido em maior quantidade no pó de rocha, o MgO o segundo e o SiO_2 o primeiro. No entanto, o cálcio foi o elemento mais solubilizado nas três frações. Essa expressiva solubilização de cálcio do pó de rocha está ligada à maior solubilidade dos seus minerais fonte, dolomita e o plagioclásio (anortita). Parte do cálcio solubilizado é oriunda da dolomita, pela maior facilidade dos carbonatos à dissolução. Como o reator é de fluxo contínuo, não houve saturação; e como a hidrólise do carbonato consome H^+ , houve um deslocamento da reação para os produtos (membro direito da igualdade, Equação 12), aumentando assim a dissolução do carbonato e solubilização de Ca^{2+} .

Ainda, a importância da dissolução da anortita na concentração de cálcio para a solução pôde ser observado na fração AG, onde na primeira coleta resultou em maior concentração de cálcio corroborando a análise mineralógica que mostrou um reflexo mais intenso da anortita e menos intenso da dolomita nessa fração em relação às demais. A extensa dissolução desse mineral foi confirmada com o DRX dessa fração após a dissolução, onde observou-se a ausência do plagioclásio (o limite de detecção do DRX é aproximadamente 5% em volume). Infelizmente a contribuição do cálcio oriundo da anortita não pode ser associada à solubilização do silício, já que a dissolução deste mineral é incongruente.

A liberação de magnésio, elemento presente em segunda maior quantidade no pó de rocha na forma de MgO, manteve um comportamento semelhante ao cálcio entre as frações, mas em menor quantidade. Os principais minerais fontes de magnésio no pó de rocha e de maior facilidade de intemperização são a dolomita, o talco e o piroxênio. Logo, infere-se que grande parte da solubilização de magnésio foi oriunda desses minerais. A dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio $(CaMg)CO_3$, e como já relatado, tem facilidade na dissolução em meio aquoso. E o talco é um filossilicato que também apresenta facilidade de alteração, devido em parte à sua natureza trioctaedral. A maior liberação de magnésio pela fração AF se dá, além de sua maior área superficial, pela maior quantidade de MgO observada nessa fração na determinação dos elementos químicos totais (Tabela 4) que está ligada a presença de talco nessa fração.

A quantidade de silício solubilizada foi bem inferior àquelas observadas para cálcio e magnésio, embora o SiO_2 seja o óxido com maior teor na massa do pó de rocha. O comportamento na liberação de silício entre as frações foi diferente do comportamento observado para cálcio e magnésio, pois a fração AF liberou a maior quantidade de silício desde a primeira coleta da solução, 30 min após início da dissolução (Figura 9).

A inexpressiva quantidade de silício solubilizada em comparação ao cálcio e magnésio está diretamente ligada aos minerais fontes desse elemento e à sua maior complexidade de dissolução. Com exceção dos carbonatos, o silício está presente em todos os minerais identificados no pó de rocha. Porém a dissolução dos silicatos em relação a dos carbonatos é relativamente menor e ainda, os minerais silicatados apresentam dissolução predominantemente incongruente que implica em liberação proporcionalmente diferente entre os elementos que constituem o mineral (Brady e Walther, 1989), torna-se mais complexo entender a liberação desse elemento para a solução.

No processo de dissolução, além do arranjo estrutural e do tipo de mineral formado, as forças das ligações entre os elementos dos minerais são determinantes para a solubilização dos íons, assim como as posteriores forças que surgem entre as espécies do soluto e do solvente. A solubilização de um determinado íon está ligada à sua carga e ao seu raio iônico que implicam diretamente na entalpia reticular, definida como a energia absorvida para romper as ligações dos átomos do retículo cristalino. Quanto maior a carga e menor o raio, maior a entalpia reticular, ou seja, maior dificuldade do íon em se desprender da estrutura cristalina. Logo, pelas características eletroquímicas intrínsecas dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Si^{4+} , é possível compreender a diferença nas quantidades solubilizadas desses elementos no pó de rocha. Silício, que tem a maior carga (4+) e menor raio (0,42 Å), foi pouco solubilizado, enquanto cálcio e magnésio têm cargas iguais (2+), mas como o raio do cálcio (1,06 Å) é maior que do magnésio (0,65 Å), ocorre maior solubilização desse elemento.

2.4.3. Efeitos na capacidade de troca de cátions - CTC

O fundamento teórico da CTC é que esta reflete o equilíbrio químico entre os cátions adsorvidos na superfície do mineral e a solução, em um determinado estado químico, os cátions trocáveis estão em igualdade estequiométrica às cargas superficiais (permanentes e variáveis) dos minerais (Anderson e Sposito, 1992).

No contexto do experimento realizado, consideramos dois mecanismos possíveis de aumento da CTC, um irreal, causado pelo procedimento metodológico, e outro real, causado pelo incremento de grupos funcionais na superfície dos grãos.

No caso de aumento irreal, a metodologia de estimativa da CTC pela soma de bases pode ser inflada pela dissolução de minerais durante o procedimento de análise para sua determinação, de modo que a contabilização de cátions que não sejam trocáveis podem erroneamente aumentar a CTC.

No caso do aumento real, a dissolução de minerais primários interfere nas propriedades de superfície das partículas, podendo modificar a capacidade de troca de cátions (CTC). Fanning et al. (1989) apontam que, em minerais muito suscetíveis ao intemperismo, como anortita, biotita, clorita, este fenômeno está relacionado às propriedades da microtopografia na superfície de grãos minerais, tipificadas pelo cristal de Kossel (1927).

Nesta abordagem, os átomos ou grupos de átomos nas superfícies dos cristais, que se desprendem durante a dissolução e potencialmente podem gerar CTC, não estão necessariamente distribuídos homogeneamente, mas pelo contrário, são fortemente influenciados pela organização cristalográfica dos átomos no mineral. Nas superfícies de clivagem, por exemplo, os sítios mais reativos, e por isto associados à CTC, ocupam determinadas posições. Além disto, durante a dissolução, a própria superfície do mineral se modifica, e com isto, também a CTC (Gautier et al., 2001). O conceito do cristal de Kossel resume e propõe uma tipologia para os sítios reativos numa superfície cristalina (Hartman e Perdock, 1952, 1955; Kossel, 1927). No modelo da Figura 11, cada unidade (átomo ou grupo de átomos) é representado por um cubo, cujas faces compartilhadas representam as interações com os átomos ou grupo de átomos ao redor. Quanto maior a interação entre eles, isto é, quanto maior número de faces compartilhadas, menor a probabilidade da unidade se deslocar da superfície sólida para a solução (ou seja, maior a entalpia reticular). No cristal de Kossel, as unidades podem compartilhar desde apenas 1 face até 6 faces (se compartilharem as 6 faces, não se encontram na superfície do cristal).

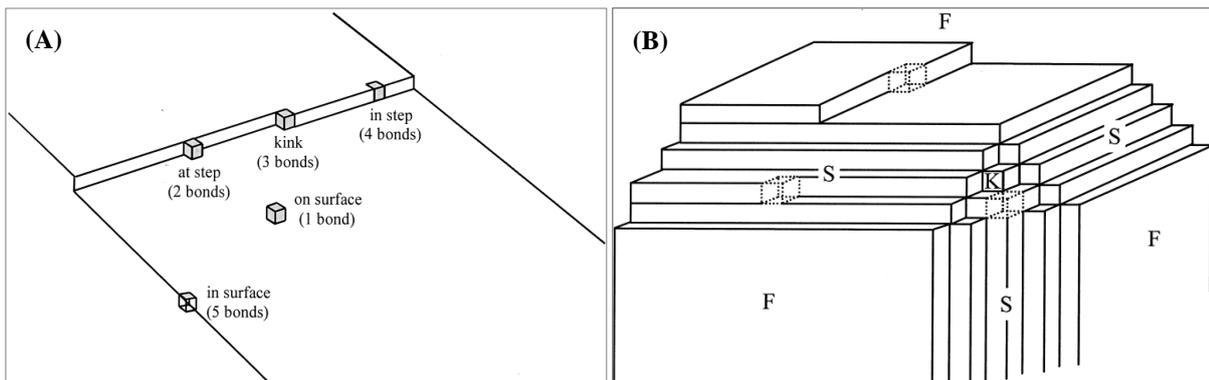


Figura 11. (A) Tipos de unidades estruturais cúbicas em uma superfície de cristal de Kossel. (B) Os três tipos de superfícies de cristal de Kossel: faces F – flat; S – stepped e K – kinked (Hartman e Perdock, 1955). Os cubos pontilhados são alocados com apenas três outros cubos (Fonte: Gautier et al., 2001).

Este fenômeno não é significativo em minerais de solos desenvolvidos, principalmente naqueles com intemperismo avançado, nos quais a quantidade de minerais primários facilmente alteráveis é nula ou pequena. No entanto,

se a estes solos são adicionados pós de rochas que são constituídos predominantemente por grãos de minerais primários, o cenário pode se modificar.

Portanto, ao adicionar-se pós de rocha ao solo, deve-se tomar o cuidado para que não ocorra a dissolução de seus grãos por efeito das metodologias empregadas para a análise do solo (ou se houver, que este efeito possa ser contabilizado). Pois se assim for, os valores obtidos para a quantidade de cátions trocáveis será incorreto, e caso a CTC seja determinada pela estimativa da soma de bases, este erro se propaga.

A fração areia do solo é formada por minerais primários, tanto aqueles resistentes ao intemperismo quanto os que estão em processo de alteração. Embora não seja comum contabilizar a CTC oriunda da fração areia, dada a sua inexpressividade em relação à fração argila, cabe ressaltar que essas partículas desenvolvem cargas insatisfeitas na superfície mineral que, em muitos casos, podem ser relevantes no cômputo da CTC total do solo. A contribuição dessas partículas para a CTC está ligada à sua mineralogia, oriunda do material de origem. Por exemplo, maior reatividade das areias foi associada ao basalto, siltito e micaxisto por Soares (2001). Esse autor verificou que nos horizontes A e B de um Nitossolo Vermelho cerca de 46,5 e 42,8% da CTC é, respectivamente, oriunda da fração areia do solo. Mostrou que em solos derivados de rochas que contêm micas e feldspatos, a fração areia pode apresentar CTC expressiva para o solo, pois a transformação desses minerais primários para secundários favorece a produção de cargas (Soares et al., 2005).

Ainda é possível que fragmentos de rochas possam contribuir para a CTC do solo. Valores de 1 a 95 mmol_c Kg⁻¹ foram atribuídos a essas frações por Deutschmann (1994) e em solos de florestas, Ugolini et al. (1996) atribuíram 39% da CTC a esses fragmentos. Por isso é possível que, em certas condições, a adição de pó de rocha ao solo venha a contribuir com algum aumento na CTC.

A CTC determinada pela resina trocadora de íons resultou em valores mais elevados, sendo que, ao contrário do que é relatado na literatura, o aumento foi maior nas frações de tamanho maior. Logo, com base nesta metodologia, o menor tamanho do grão não refletiu em aumento da CTC. Conforme discutido, a ideia de que grãos menores possuem maior CTC está baseada em pelo menos duas premissas: 1) toda superfície é igualmente reativa, o que não necessariamente é verdadeiro para superfícies cristalinas, conforme exemplificado pelo modelo de Kossel e 2) de que não ocorra dissolução (ou precipitação) durante a execução da metodologia, já que este é um método indireto.

De fato, a CTC resultante da estimativa da soma de bases pela resina trocadora de íons constitui-se em um método de determinação indireta que não faz uso de soluções ácidas para deslocamento dos cátions da superfície mineral (Raij et al., 2001). No entanto, a extração dos cátions da resina é feita com solução de HCl (ácida) após a sua recuperação a partir da amostra, realizada por peneiramento em malha de 0,4 mm (ver Material e Métodos, seção 1.2.4.). No caso em discussão aqui, a fração AG (1,00 a 0,50 mm, 19% do pó de rocha, Tabela 3) e parte da fração AM (0,50 a 0,210 mm, 22% do pó de rocha, Tabela 3) podem ser retidas na peneira padrão de recuperação da resina (0,42 mm, mesh 40, ver Material e Métodos seção 1.2.4). Uma vez que o pó de rocha apresenta minerais fontes de cálcio, magnésio e potássio (elementos estes que serão determinados em solução posteriormente para o cálculo da estimativa da CTC), durante a extração dos elementos da resina houve a dissolução desses minerais na solução ácida e a liberação adicional de cátions da estrutura cristalina dos minerais do pó de rocha.

Dessa forma, os valores elevados da CTC na fração AG e AM pelo método da soma de bases é resultado de um artefato metodológico durante o processo analítico. Enquanto isso, os valores obtidos para a fração AF se aproximam dos valores obtidos nos outros métodos. Este mecanismo também foi relatado por Escosteguy e Klamt (1998) durante a determinação de P disponível em solos que receberam pó de basalto, em experimento de vasos, com a solução extratora Melich 1. Como os grãos do pó de rocha na fração AF (0,210 a 0,105 mm, 24% do pó de rocha, Tabela 3) não ficam retidos

na peneira, os valores determinados pelo método da resina trocadora de íons se aproximaram dos valores determinados pelos outros métodos.

As metodologias de determinação de CTC pela troca compulsiva e adsorção de céσιο apresentaram valores mais próximos e inferiores àqueles da resina trocadora de íons. Essas metodologias têm em comum a determinação direta da CTC por meio de um cátion índice (magnésio e céσιο). A CTC pela troca compulsiva ainda apresenta a vantagem de não alterar o pH nem a força iônica da solução, que são as duas características que influenciam diretamente a carga variável dos coloides. Outros estudos já demonstraram valores bem distintos entre a CTC determinada por método compulsivo e pelo somatório de cátions trocáveis (Gillman, 1979).

Contudo, também foi relatado por Rans et al. (1998) a obtenção de valores similares entre a CTC determinada em solução não tamponada e a pH 7,0 e por Soares (2001) que encontrou um alto coeficiente de determinação entre essas duas variáveis. Esses resultados foram relacionados ao impacto das soluções não tamponadas que elevam o pH e alteraram a força iônica serem mais relevantes em materiais com predomínio de carga variável, que é o caso da maioria dos solos altamente intemperizados.

As medidas de CTC pelo método da troca compulsiva apresentam valores mais coerentes com os modelos e dados obtidos na literatura. O aumento de CTC na fração AF entre o “inicial” e o “final” da dissolução é coerente com a maior perda de silício para a solução nesta fração. O silício é um elemento com raio pequeno (0,42 Å) e alta carga positiva (+4), portanto sua saída da estrutura cristalina disponibiliza, em tese, quatro cargas negativas para contribuir com a CTC. Nas outras frações, observa-se uma diminuição da CTC, significativa apenas para a fração AM. Neste caso, uma hipótese para explicar esta diminuição é de que nas frações mais grosseiras, a microtopografia desempenha um papel mais significativo no cômputo da CTC, principalmente as unidades em posição “kinked”, com maior exposição de faces, isto é, maior reatividade. Como pode ser visto nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 4), os grãos são bastante arestados. Com a dissolução dos grãos, estes sítios mais reativos são preferencialmente dissolvidos, levando a um arredondamento do grão e possível diminuição da CTC.

Assumindo que os resultados da CTC com o método da troca compulsiva devem ser mais realistas, estes resultados sugerem que os processos de dissolução e seus efeitos nas partículas resultantes não são independentes do tamanho da partícula. De fato, tanto o comportamento das curvas de solubilização de cálcio, magnésio e silício (Figuras 7, 8 e 9) quanto a variação da CTC (Tabelas 5 e 6) demonstram um padrão diferente para as frações AG e AM em comparação com a fração AF.

Os resultados obtidos com o método da resina trocadora de íons pela estimativa da soma de bases, por sua vez, estão de acordo com o fato de que há retenção de grãos do pó de rocha na peneira de recuperação da resina, que são parcialmente dissolvidos durante a extração ácida dos cátions básicos adsorvidos à resina. Este fenômeno não ocorre na fração AF, pois os grãos do pó de rocha são menores que a malha da peneira, e por isto a medida de CTC não se altera, apenas a resina ficou retida na peneira.

Já para as frações AM e AG os valores de CTC são expressivamente maiores. Na fração AM a CTC é aproximadamente 5 vezes maior que na fração AF, e 10 vezes maior na fração AG. Este padrão está provavelmente relacionado com o fato de que todos os grãos da fração AG que não tiveram seu tamanho reduzido para menos de 0,42 mm durante a dissolução no reator, podem ser retidos na peneira, enquanto na fração AM apenas os grãos que encerraram o experimento no reator com tamanho maior que 0,42 mm poderiam contribuir para inflar a CTC determinada pela resina. É preciso lembrar, ainda, que os grãos não possuem a mesma extensão em todos os seus eixos (Figura 4), o que significa que dependendo da posição em relação à superfície da peneira, um grão com morfologia mais alongada pode ou não ficar retido. Quanto mais próximo do tamanho nominal da malha da peneira, maior a probabilidade deste mecanismo ocorrer.

Assim, a assimetria entre os tamanhos dos eixos teria que ser muito maior para grãos da fração AG do que de AM, para que um grão de AG atravessasse a peneira de 0,4 mm, utilizada para recuperar a resina.

É preciso ressaltar que a metodologia da resina trocadora de íons para extração em solos foi seguida rigorosamente, inclusive a agitação com esferas de vidro que é feita durante o processo analítico. Este procedimento deve provocar quebra nas partículas dos grãos de rochas, oferecendo novas superfícies de dissolução, embora também diminuindo o tamanho das partículas e favorecendo sua passagem pela peneira de 0,4 mm. Estas novas superfícies podem então contribuir com maior quantidade de cátions básicos, uma vez que a liberação é maior no início da dissolução de superfícies frescas, como visto nas curvas de liberação de cálcio, magnésio e silício. Este mecanismo também ajuda a explicar os valores muito maiores de CTC determinados pela resina trocadora de íons nas frações AG e AM, já que pelo menos parte das partículas destas frações devem permanecer na peneira durante a extração ácida. Isto não ocorre na fração AF, e por isto, os valores dessa fração são comparativamente bem menores, e representariam apenas os cátions adsorvidos da solução durante a etapa de extração, isto é, agitação da resina com o pó de rocha

Considerando o método da troca compulsiva como o mais acurado, observamos que para este pó de rocha, o método de determinação pela resina trocadora de íons oferece valores coerentes apenas na fração areia fina, e o método da adsorção de céσιο, valores coerentes porém também diferentes daqueles da troca compulsiva. Por coerentes admitimos aqui valores de CTC (e sua variação entre o “antes” e o “depois”) da ordem de unidades a dezenas de mmol, que foi a quantidade aproximada de cátions solubilizados durante o experimento (ver item 2.3.3.).

Considerando estes valores coerentes, embora diferentes, propomos que as diferenças entre os métodos deva ter forte influencia da força iônica. Uehara e Gilman (1981) comentam que a força iônica pode ter um efeito na determinação da CTC de magnitude semelhante ao pH. É de se esperar que a adsorção de íons seja menor em valores maiores de força iônica do que em soluções altamente diluídas (Alleoni et al., 2009). Nos solos de regiões tropicais úmidas a força iônica da solução do solo é menor que $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (Naidu et al., 1994). Em um ensaio (não relatado nesta dissertação) com as frações agitadas em tubos de centrifuga, que pode se assemelhar na etapa de extração dos cátions do pó de rocha em agitação com a esfera de vidro e em seguida com a resina, estimamos que a dissolução da fração areia fina resultou em força iônica da solução até valores de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Portanto, é preciso cuidado ao utilizar metodologias padrão em solos que receberam aplicação de pó de rocha. O fato de cada pó de rocha possuir suas características próprias de mineralogia e granulometria pode causar artefatos nos resultados das análises que, se passados despercebidos, podem gerar estratégias de manejo e expectativas de produtividade frustradas.

A discrepância nos valores de CTC determinados pelos diferentes métodos evidenciam que há uma interação/influência entre o procedimento analítico e a natureza da amostra que, conseqüentemente, se reflete no resultado. Dessa forma, ao interpretar os valores de CTC de partículas minerais deve-se considerar as particularidades do método empregado em conjunto com as características do pó de rocha, pois isso pode interferir no significado da CTC em relação a qualidade físico-química das partículas e ao objetivo final da determinação desse atributo (Noble et al., 2000; Bortolozzi et al., 2009). Os pós de rocha estão geralmente em grande diluição no solo. Por exemplo, uma dose de 4 Mg ha^{-1} de pó de rocha na camada de 0-0,2 m em um solo com densidade 1 Mg m^{-3} resulta em uma concentração de 0,2 %, ou 2 g kg^{-1} de pó de rocha no solo. Estimativas simples como esta permitem estimar se o aumento de CTC no solo é compatível com a quantidade de pó de rocha aplicado.

No entanto, é preciso ressaltar que estes resultados não implicam que o uso de pó de rocha não possa aumentar a CTC, principalmente com o uso de rochas ricas em fílossilicatos 2:1 em sua composição mineralógica, como micas e ilitas, que durante um período relativamente rápido de exposição aos solos ácidos, podem perder total ou parcialmente os

íons K^+ da entrecamada, disponibilizando-a como superfície de troca catiônica. O importante destacado neste trabalho é a real e a magnitude da interferência do método analítico nos resultados e consequentemente na interpretação, implicando na necessidade de modificações nos procedimentos para esses materiais específicos a fim de obter resultados condizentes ao que de fato venha a ocorrer no solo.

Portanto, a interpretação de resultados dos efeitos de uso de pós de rocha no solo deve ser extremamente cuidadosa e requer a consideração da mineralogia da rocha em conjunto com o conhecimento dos métodos de análise de solo.

2.5. Conclusões

Este trabalho demonstrou que para o pó de rocha analisado, houve segregação de minerais em determinadas classes de tamanho de grãos. Durante o processo de dissolução, todas as frações apresentaram a mesma capacidade tamponante e o mesmo valor de pH de equilíbrio (em torno de 7). Todas as frações apresentaram maior quantidade de solubilização de cálcio, magnésio e silício (nesta ordem, do maior para o menor). A quantidade dissolvida foi maior nas primeiras duas horas de dissolução, com picos de dissolução entre 30 e 60 minutos. Nas curvas de dissolução, os maiores picos de solubilização de cálcio e magnésio ocorreram na fração areia grossa, seguida pela areia média e depois pela areia fina. Para o silício, a ordem foi inversa. Após o pico de dissolução, a fração areia fina manteve a maior concentração dos elementos em solução, isto é, maior capacidade de tamponamento.

Os resultados de cada metodologia utilizada para determinar a CTC foram significativamente diferentes entre si. O resultado menos coerente foi obtido com o método da resina trocadora de íons, que é padrão para solos do Estado de São Paulo. Este método incorporou grande interferência da dissolução dos grãos das frações areia grossa e areia média do pó de rocha, que ficaram retidos na peneira de recuperação da resina, e por isto foram parcialmente dissolvidos pelo extrator ácido utilizado na resina recuperada. Os métodos de determinação direta apresentaram resultados mais coerentes, apresentando pequeno ou nenhum aumento de CTC após a dissolução dos grãos. Portanto, a medida da capacidade de troca de cátions em solos após a aplicação de pó de rocha deve ser interpretada com extremo cuidado, pois determinadas combinações de pós de rocha com métodos de determinação da CTC podem resultar em erros que alteram os resultados.

Referências

Alleoni, L.R.F., Mello, J.W.V., Rocha, W.S.D. 2009. Eletroquímica, adsorção e troca iônica. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo (Parte II—Aplicações). Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.2, 69-129.

Ali, I.A., Kafkafi, U., Yamaguchi, I., Sugimoto, Y., Inanaga, S. 2000. Growth, transpiration, root-born, cytokinins and gibberelins, and nutrient compositional changes in sesame exposed to low root zone temperature under different ratios of nitrate. *Journal of Plant Nutrition*. 23, 123-140.

Alves, T.M.F., Barcellos, R.L., Flores Montes, M.J. 2013. Distribuição do carbonato biodetrítico ($CaCO_3$) e da matéria orgânica total (MOT) nos sedimentos estuarinos do Rio Jaboatão (Pernambuco, Brasil). In: XIV Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário (ABEQUA), Natal, RN, Brasil. (Publicado em CD-ROM).

Anderson, S.J., Sposito, G. 1991. Cesium adsorption methods for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society of America Journal*. 55, 1569-1576.

Anderson, S., Sposito, G. 1992. Proton surface-charge density in soils with structural and pH-dependent charges. *Soil Science Society of America Journal*. 56, 1437-1443.

Birkeland, P.W. 1974. *Pedology, weathering and geomorphological research*. New York, Oxford: Oxford University Press. 285p.

Bortoluzzi, E.C., Rheinheimer, D.S., Petry, C., Kaminski, J. 2009. Contribuição de constituinte de solo à capacidade de troca de cátions obtida por diferentes métodos de extração. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 33, 507-515.

Brady, P.V., Walther, J.V. 1989. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53, 2823-2830.

Brown Jr., G.E. 2001. How minerals react with water. *Science*. 294, 67-70.

Camargo, O.A. de, Moniz, A.C., Jorge, J.A., Valadares, J.M.A.S. 2009. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas (ed. Revisada atual). Campinas: Instituto Agronômico (Boletim Técnico 106). 77p.

Carvalho, A.M. 2012. Rochagem e suas interações no ambiente solo: contribuições para aplicação em agroecossistemas sob manejo agroecológico. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa. 129 p.

Churchman, G.J., BURKE, C.M. 1991. Properties of subsoil in relation to various measures of surface area and water content. *Journal of Soil Science*. 42, 463-478.

Truffi, S.A., Clemente, C.A. 2002. Alteração de plagioclásios dos rioclitos da formação Serra Geral (JKsg) da região de Piraju-SP. *Scientia Agricola*. 59, 383-388.

Delvigne, J. 1965. *Pedogénese en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique*. (Mén. Orstom, 13). Paris: Dunod. 177p.

Deutschmann, G. 1994. Zustand und entwicklung der versauerung des bodens und des oberflachenuahen buntsandsteinuntergrundes eines waldokosystemes in solling. *Berichte des Forschungszentrums Waldokosystems, Reihe A., Bd. 118p*.

Deutschmann, G., Ludwig, B. 2000. Exchange cation in rock fractions and fine earth in soil profiles of different genesis. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 163, 183-189.

Dixon, J.B., Weed, S.B. 1989. *Minerals in soil environments (2.ed)*. Madison, Soil Science Society of America Published. 1224p.

Edward, W.O.O. 2016. Influência do uso de pó de rochas fosfáticas e basálticas na ocorrência de micorrizas arbusculares em solo de cerrado. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília. 45p.

Escosteguy, P.A.V., Klamt, E. 1998. Basalto moído como fonte de nutrientes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 22, 11-20.

Fanning, D.S., Keramidas, V.Z., El-Desoky, M.A. 1989. Micas. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soils environments (2.ed)*. Madison, Soil Science Society of America. p.551-634.

Gautier, J., Oelkers, E.H., Schott, J. 2001. Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65, 1059-1070.

Gillman, G.P. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Australian Journal Soil Research*. 17, 129-139.

- Gillman, G.P., Burkett, D.C., Coventry, R.J. 2001. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. *Australian Journal of Soil Research*. 9, 799-811.
- Grant, W.H. 1969. Abrasion pH, an index of chemic weathering. Pergamon Press, Atlanta. 17, 151-55.
- Hartman, P., Perdok W.G. 1952. A theory of crystal morphology. *Kon. Nederl. Akad. Wet. Proc.* 55, 34-136.
- Hartman, P., Perdok, W.G. 1955. On the relations between crystal structure and morphology I, II, III. *Acta Cryst.* 8, 49–52.; 521–524; 525–529.
- Huang, P.M., Jackson, M.L. 1965. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. 29, 661-665.
- Kämpf, N., Curi, N., Marques, J.J. 2009. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo (Parte I– Conceitos básicos)*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.1, 573- 610p.
- Kossel, W. 1927. Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachricht.Ges. Wiss. Go'ttingen, Math.-phys. Klasse*, 35–143.
- Leonardos, O.H., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I. 1987. The use of ground rocks in laterite systems: an improvement to the use of conventional soluble fertilizers. *Chemical Geology*. 60, 361-370.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: Willey Interscience. 449p.
- Lowry, T.M. 1923. The uniqueness of hydrogen. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 42, 43-47.
- Mehlich, A. 1953. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh, University of North Carolina.
- Melo, V.F., Uchôa, S.C.P., Dias, F.O., Barbosa, G.F. 2012. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. *Acta Amazonica*. 42, 471-476.
- Mendes, J.S., Chaves, L.H.G., Fernandes, J.D., Chaves, I.B. 2015. Using MB-4 rock powder, poultry litter biochar, silicate and calcium carbonate to amend different soil types. *Australian Journal of Crop Science*. 10, 987-995.
- Mendes, V.A., Lima, M.A.B., Morais, D.M.F.; Brito, M.F.L. 2017. *Geologia e recursos minerais do estado de Alagoas: escala 1:250.000*. Recife. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 113p.
- Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., Tiller, K.G. 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*. 45, 419-429.
- Noble, A.D., Gillman, G.P., Ruaysoongnern, S. 2000. A cation exchange index for assessing degradation of acid soil by further acidification under permanent agriculture in the tropics. *European Journal of Soil Science*. 51, 233-243.
- Nunes, J.M.G. 2012. *Caracterização de resíduos e produtos da britagem de rochas basálticas e avaliação da aplicação na rochagem*. Dissertação de mestrado – Centro Universitário La Salle. 95p.
- Osterroht, M. V. 2003. Rochagem para quê? *Agroecologia Hoje*. 20, 12-15.
- Paiva Neto, J.E., Catani, R.A., Queiroz, M.S., Küpper, A. 1946. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *Revista de Agricultura*. 21, 417-458.
- R Core Team. 2017. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Available in <https://www.R-project.org/>. Access 29, September, 2019.
- Raij, B. van, Cantarella, H., Camargo, A.P., Soares, E. 1982. Perdas de cálcio e magnésio durante cinco anos em ensaio de calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 6, 33-37.

- Raij, B. Van, Andrade, J.C., Cantarella, H., Quaggio, J. A. 2001. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico. 285p.
- Ranst, E.V., Shamshuddin, J., Baert, G., Dzwowa, P.K. 1998. Charge characteristics in relation to free iron and organic matter of soils from Bambouto, Wester Cameroon. *European Journal of Soil Science*. 49, 243-252.
- Resende, A.V., Machado, C.T., Martins, E.S., Sena, M.C., Nascimento, M.T., Silva, L.C.R., Linhares, N.W. 2006. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. *Espaço & Geografia*. 9, 135-161.
- Robarge, W.P. 2006. Minerals: solubility. *Encyclopedia of Soil Science*. 1092-1095.
- Savant, N.K., Korndörfer, G.H., Snyder, G.H., Datnoff, L.E. 1999. Silicon Nutrition and Sugarcane Production: A review. *Journal of Plant Nutrition*. 12, 1853-1903.
- Silva, E. A., Cassiolato, A. M. R., Maltoni, K. L., Scabora, M. H. 2008. Efeitos da rochagem e de resíduos orgânicos sobre aspectos químicos e microbiológicos de um subsolo exposto sobre o crescimento de *Astronium fraxinnifolium* Schott. *Árvore*. 32, 323-333.
- Silva, R.C., Cury, M.E., Ieda, J.J.C., Sermarini, R.A., Azevedo, A.C. 2017. Chemical attributes of a remineralized Oxisol. *Ciência Rural*. 47, 1-10.
- Simard, R.R., De Kimpe, C.R., Zizka, J. 1992. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Science Society America Journal*. 56, 1421-1428.
- Soares, M.R. 2001. Atributos químicos da fração grosseira de alguns solos do sudeste brasileiro. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo. 105p.
- Soares, M.R., Alleoni, L.R.F., Vidal-Torrado, P., Cooper, M. 2005. Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. *Geoderma*. 125, 355-367.
- Song, S.K., Huang, P.M. 1988. Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Science Society of America Journal*. 52, 383-390.
- Tedesco, M.J., Gianello, C., Bissani, C.A., Bohnen, H., Volkweiss, S.J. 1995. Análise de solo, plantas e outros materiais (2.ed.). Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS. Boletim Técnico 5. 147p.
- Uehara, G., Gillman, G.P. 1981. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder: Westview Press, 170p.
- Ugolini, F.C., Corti, C., Agnelli, A., Piccardi, F. 1996. Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in the soil. *Soil Science*. 161, 521-542.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. 2007. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils, and oils. Revision 1. Washington, DC.
- Webe, O.L.S., Chitolina, J.C, Camargo, O.A., Alleoni, L.R.F. 2005. Método da adsorção de cério para determinação da carga estrutural em solos altamente intemperizados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 64, 109-113.

3. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS DO SOLO APÓS APLICAÇÃO DE PÓ DE ROCHA

RESUMO

A Lei 12.890 de 2013 designou os remineralizadores como insumos de origem mineral obtidos por processos mecânicos. Esses materiais, popularmente denominados de pó de rocha, apresentam potencial para fornecimento alternativo de nutrientes e promoção de melhorias nas condições físicas, químicas e biológicas do solo. Aumentos nos teores de macro e micronutrientes, pH e capacidade de troca de cátions (CTC) têm sido relatados, este último sem descoberta dos mecanismos envolvidos neste processo. Duas hipóteses são possíveis para este aumento: a) artefato metodológico durante o processo analítico e/ou b) neoformação de colóides minerais a partir dos minerais no pó de rocha. Assim, objetivou-se com esse trabalho investigar como a CTC do solo pode aumentar em virtude da aplicação desses materiais. O pó de rocha utilizado possui mais de 55% de sua massa em partículas nas frações finas (<0,2 mm), 41% na fração 0,2 mm a 1,0 mm e 4% na fração maior que 1,0 mm. Sua mineralogia é composta por muscovita, talco, quartzo, dolomita, anfibólio e feldspato. Apresenta consideráveis teores de cálcio, magnésio, além de silício, potássio, alumínio e alguns micronutrientes. Os efeitos do pó de rocha em atributos químicos e mineralógicos do solo foram avaliados através de dois experimentos. O experimento 1, em campo, foi implantado em sistema agroecológico com a cultura do alho-poró. Foram aplicadas doses crescentes (0,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 16,0 Mg ha⁻¹) de um pó de rocha oriundo da mistura de biotitaxisto e serpentinito em delineamento com blocos casualizados e cinco repetições. Avaliações da fertilidade do solo, análises mineralógicas e determinação da CTC pelas metodologias da resina trocadora de íons, troca compulsiva, adsorção de céσιο e pelo extrator KCl 1 mol L⁻¹ foram feitas após 60, 120 e 180 dias da aplicação. Essas avaliações também foram realizadas no experimento 2, instalado há sete anos com o mesmo pó de rocha na dose de 4,5 Mg ha⁻¹, em cultivo de cana. No solo do experimento 1, aumento nos teores de cálcio e magnésio, soma de bases (SB), CTC e pH; e redução da acidez potencial (H+Al) ocorreram quando se utilizou a metodologia da resina trocadora de íons para a determinação. Os valores de CTC determinados por essa metodologia foram de grandeza bem superior as demais. No experimento 2, a aplicação do pó de rocha também aumentou os teores de cálcio e magnésio e SB e redução de Al trocável determinados pela resina trocadora de íons, entretanto nesse experimento não houve efeito na CTC em nenhuma das metodologias utilizadas para sua determinação. Não foram verificadas alterações mineralógicas durante o período avaliado nos dois experimentos. Artefato metodológico deve ser o responsável pelo aumento de CTC observado nesse trabalho.

Palavras-chave: Análise de solo, Fertilidade do solo, Agrominerais, Remineralizador

ABSTRACT

Evaluation of soil cation exchange capacity (CEC) after application of rock powder

Application of rock powder to soil are justified by sourcing plant nutrients and improving physical, chemical and biological soil characteristics. Several papers report increase in Cation Exchange Capacity (CEC) as a result of rock powder application, without further investigation. The present work tests two non-excluding hypotheses for this phenomenon: 1) the increase in CEC is a methodological artifact and/or 2) the increase in CEC is due to the neoformation of minerals as a result of rock powder weathering. The rock powder used had more than 55% of particles smaller than 0.2 mm, 41% from 0.2 to 1.0 mm and 4% greater than 2.0 mm. The rock powder mineralogy is muscovite, talc, quartz, dolomite, amphibole and feldspar (probably an anorthite). The rock powder has great concentration of calcium, magnesium silicon, potassium aluminum and several plant micronutrients. The hypotheses were tested into two experiments. Experiment 1 was an agroecological growth of leek with rock powder

rates of 0;2;4;8 and 16 Mg ha⁻¹. Soil fertility and soil mineralogy was investigated by standard methods, and CEC was measured by 4 different methods. Monitoring occurred at 60, 120 and 180 days from application. The same methods were applied to the Experiment 2, which was sampled from 0-0.02 m and 0.02-0.04 m layers of a sugar cane field. The same rock powder was applied there 7 years ago at a rate 4.5 Mg ha⁻¹. In Experiment 1 there was an increase of Ca, Mg, Sum of Bases. The CEC was 2 to 6 times greater when measured by the ion exchange resin method as compared to the other methods, but no similar increase was measured in Experiment 2. The results were explained by the trap of large particles into the sieve that recovers the resin from the soil-water-resin suspension used to extract the ions, and further dissolution by the HCl used to solubilize ions adsorbed onto the resin particles. Such mechanism did not happen in Experiment 2 because the rock powder particles were weathered enough to not be trapped into the sieve. No detectable change in soil mineralogy was detected in the XRD spectra. These results highlight the need to characterize the rock powder (chemically, mineralogically and physically) as well to have a good understanding of the methods applied to the samples to correctly interpret the results.

Keywords: Methods of soil analysis, Soil fertility, Agrominerals, Remineralizers

3.1. Introdução

Os remineralizadores de solo são insumos agrícolas constituídos por rochas que sofreram apenas redução de tamanho por processos mecânicos, e que quando aplicados ao solo promovem a adição de macro e micronutrientes da nutrição vegetal (Lei 12.890 de Dezembro de 2013). Esses materiais têm potencial como fonte alternativa de nutrientes de liberação gradual (Leonardos et al., 1987; Melo et al., 2012), como tecnologia de sequestro de carbono atmosférico (Beerling et al., 2018) e como condicionador de solo, melhorando as propriedades físicas, químicas e/ou biológicas (Melo et al., 2012; Martins et al., 2015).

Estudos demonstram que os remineralizadores, popularmente conhecidos como pó de rocha, liberam lentamente considerável quantidade de nutrientes, elevando teores de Ca, Mg, Zn, Cu e Fe, aumentando o pH e a capacidade de troca de cátions (CTC) de solos de baixa fertilidade (Tito et al., 1997; Melo et al., 2012, Lopes et al., 2013; Souza et al., 2017). Esses efeitos foram mais pronunciados com o uso de pó de rocha derivado de rochas vulcânicas básicas, como basalto e diabásio (Gillman, 1980; Gillman et al., 2002; Melo et al., 2012; Souza et al., 2017). Entretanto, outros tipos de rochas podem apresentar resultados satisfatórios promovendo melhorias nos índices de fertilidade.

O uso de novos insumos no solo deve ser avaliado inicialmente através dos indicadores de fertilidade com o intuito de maximizar o uso de energia e recursos. A CTC é um dos atributos químicos mais importante para o manejo dos solos, pois indica a sua capacidade em adsorver cátions, tanto nutrientes quanto acidez (H⁺ e Al³⁺). Também é utilizada para fins de classificação. Portanto, sua medida é de grande importância para o correto planejamento e manejo do uso agrícola e ambiental do solo.

Várias metodologias já foram estabelecidas e modificadas para determinar a CTC do solo, avaliá-las é essencialmente importante, pois os resultados são dependentes dos métodos utilizados (Bache, 1976; Fauziah et al., 1997). As cargas elétricas do solo podem ser de origem permanente, pela substituição iônica na estrutura mineral, ou ainda, serem manifestadas em função do pH. Algumas metodologias são realizadas mantendo o solo em concentrações eletrolíticas e pH originais do solo, outras não.

Quando a determinação da CTC é para fins de classificação, entende-se que determiná-la a um pH padrão é o mais adequado. Entretanto, quando deseja-se avaliar a capacidade do solo em reter nutrientes, metais ou acidez em sua condição de campo, é recomendado que na determinação mantenham-se as condições originais do solo. Assim, as

características e objetivo da determinação são dois fatores a considerar ao selecionar um método para determinar a CTC.

O uso de pó de rocha tem potencial mais elevado em regiões de clima tropical, pois as taxas de dissolução e as reações entre a superfície dos minerais e solução do solo aumentam sob alta temperatura e umidade (Harley e Gilkes, 2000; Van Straaten, 2006; Robarge, 2006). A dissolução mineral pode ser ainda intensificada em sistemas onde haja a maior atividade biológica, a intensa e constante decomposição da matéria orgânica e expressiva exsudação de ácidos orgânicos que aceleram as reações do intemperismo dos minerais do pó de rocha (Grayston et al., 1997; Richter et al., 2007). Por isso, em solos sob manejo agroecológico os efeitos desses materiais podem ser maximizados, havendo a possibilidade de serem identificados em menor tempo.

O condicionador de solo MB-4 é registrado e comercializado como um condicionador de solo há 40 anos, mas atende às exigências de um remineralizador. Esse material tem uma característica importante por ser obtido pela mistura de rochas de origem e constituição diferente (Pinheiro e Barreto, 1996, Mendes et al., 2015) o que lhe confere maior variedade de elementos que serão disponibilizados ao solo. E por tais elementos estarem presentes em diferentes minerais, há possibilidade de haver uma constante dissolução dos minerais e solubilização dos elementos gradualmente.

Considerando a importância da CTC, e como o aumento relatado em trabalhos desenvolvidos anteriormente não foi esclarecido, tem-se duas hipóteses não excludentes para esse aumento, a) geração de um artefato metodológico decorrente do processo analítico e b) neoformação de coloides a partir da dissolução dos minerais do pó de rocha. Objetivou-se com esse trabalho avaliar, após aplicação de pó de rocha, as propriedades químicas e mineralógicas e, por meio de diferentes metodologias, determinar a capacidade de troca de cátions do solo sob manejo agroecológico.

3.2. Material e métodos

3.2.1. Caracterização do pó de rocha

O material utilizado é denominado por MB-4, registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) como um condicionador de solo, pois seu registro antecedeu a Lei 12.890 de 2013. Como está sendo recomendado que se denomine como remineralizador apenas materiais registrados para esta finalidade, este material será referido neste trabalho como pó de rocha. As análises de química total, distribuição granulométrica e composição mineralógica estão descritas no capítulo 1.

3.2.2. Experimento 1

O experimento 1 foi instalado em uma propriedade sob manejo agroecológico há 25 anos, localizada no Povoado Bom Jardim, zona rural de Arapiraca-AL (-9°46'27.2"; -36°35'32"). A região está localizada na transição entre a Zona da Mata e o Sertão de Alagoas. Segundo a Classificação de Koppen (Alvares et al., 2013), o clima é do tipo "As Tropical" com duas estações bem definidas, verão quente e seco (setembro a março) com ocorrências de chuvas eventuais; e inverno úmido e chuvoso (abril a agosto). Os dados de precipitação e temperatura mensal durante o período da condução do experimento estão detalhados na Figura 1. Foi um inverno atípico com as chuvas concentradas entre dezembro e fevereiro.

O solo da área experimental é classificado como Latossolo Vermelho (EMBRAPA, 2018) e apresenta textura franco-argilosa-arenosa na camada superficial (Santos et al., 2013), os atributos químicos e físicos da camada de 0-0,20 m encontram-se na Tabela 1.

A caracterização mineralógica do solo foi realizada por difratometria de raios X (DRX) a partir de lâminas montadas em pó para amostras da fração areia, silte e argila sem tratamento para eliminação de óxidos. Lâminas orientadas foram confeccionadas para a fração argila, após o tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) que eliminam os óxidos de ferro pedogênicos (Mehra e Jackson, 1980). Foi utilizado um difratômetro Miniflex da Rigaku com porta-amostra rotatório (spinning) a 80 rpm, monocromador de grafite e radiação de $\text{CuK}\alpha$. As amostras foram irradiadas em passo de $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ desde 3° até $60^\circ 2\theta$. Os difratogramas gerados foram interpretados com o auxílio do software Match! 3.0 (Crystal Impact®) e de acordo com as tabelas de identificação de minerais publicadas por Chen (1977) e Brindley e Brown (1980).

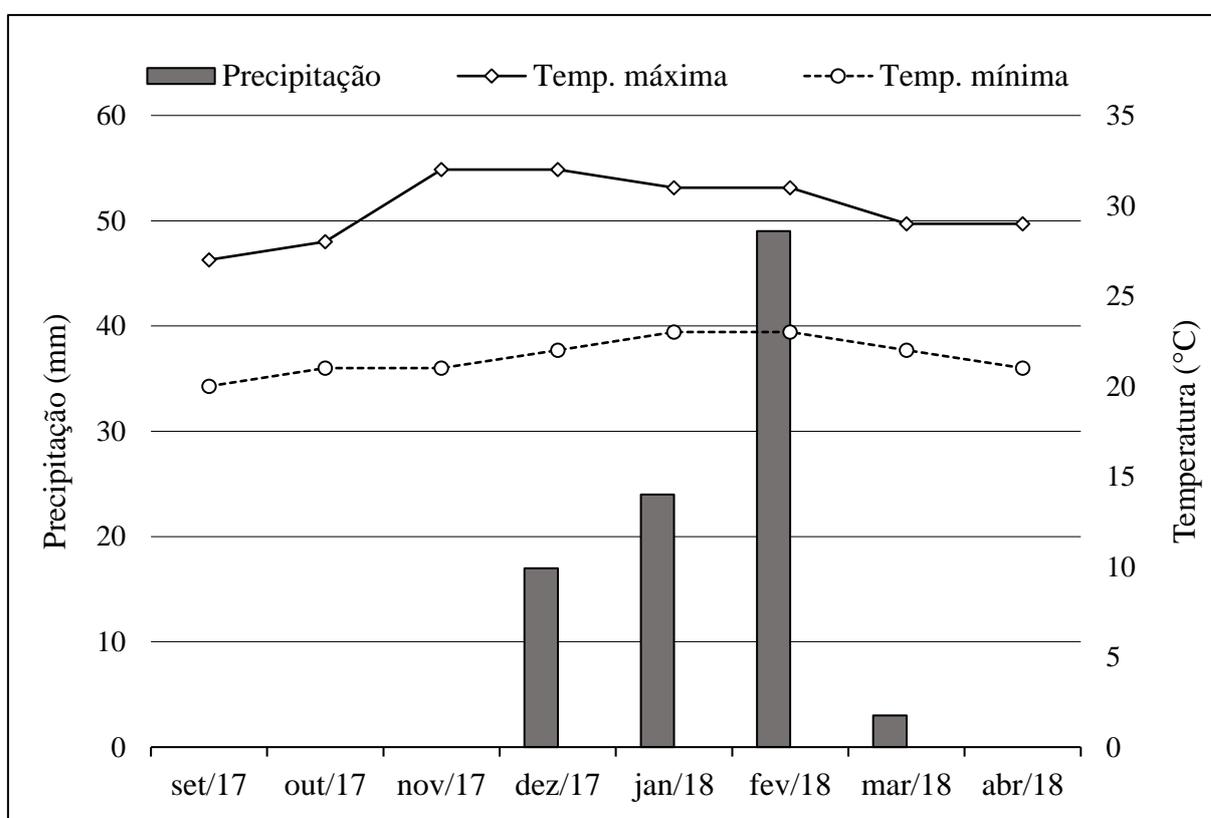


Figura 1. Precipitação e temperatura máxima e mínima mensal do período de condução do experimento 1 em Arapiraca-AL (Fonte: INMET).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos da camada de 0-0,2 m do solo do experimento 1, Arapiraca-AL.

pH	M.O. g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V
			-----mmol _c dm ⁻³ -----							%
6,8	26	15	2,4	38	13	0	10	53,4	63,4	84
Granulometria (%)		Areia			Silte			Argila		
		59			13			28		

O preparo da área iniciou na primeira semana de setembro de 2017, consistindo na capina da vegetação local e incorporação do material vegetal. Os canteiros para o cultivo de alho-poró foram feitos manualmente com 0,2

m de altura; 1,0 m de largura e 9,5 m de comprimento. Essa cultura foi escolhida por responder satisfatoriamente ao fornecimento de nutrientes, funcionando como um dreno importante dos elementos que venham a ser liberados pelo pó de rocha e por haver uma relação direta e linear entre o diâmetro do pseudocaule e a produção de matéria seca (Manning et al., 2017).

Utilizou-se o espaçamento 0,2 x 0,5 m, de modo que cada parcela foi constituída por quatro linhas com cinco plantas, totalizando 20 plantas por parcela. O delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados com 5 tratamentos e 5 repetições: T1 - 0,0; T2 - 2,0; T3 - 4,0; T4: 8,0; T5: 16,0 Mg ha⁻¹ de pó de rocha.

O pó de rocha foi aplicado manualmente à lança e incorporado a uma profundidade de 0,10 m (Figura 2). Posteriormente, transplantou-se as mudas de alho-poró (*Allium ampeloprasum* L. var. *porrum*) cultivar Gigante para os canteiros.



Figura 2. Aplicação (A) e incorporação (B) do pó de rocha, experimento 1.

3.2.3. Experimento 2

Em 2018 foi realizada coleta de amostras em um solo de um experimento instalado há 7 anos em área de cultivo de cana da Usina Triunfo, localizada na Fazenda São João, município de Limoeiro de Anadia-, para avaliar a resposta de três variedades de cana de açúcar à aplicação do mesmo pó de rocha utilizado no experimento 1. A coleta atual foi realizada nas parcelas com a variedade de melhor resposta à aplicação do pó de rocha (RB92 579) e foram coletadas amostras nas parcelas com o tratamento de maior dose (4,5 Mg ha⁻¹) e o controle. As amostras de solo foram coletadas na camada 0,2-0,4 m pois o pó de rocha foi aplicado no fundo do sulco de plantio, a 0,35 m de profundidade, na época de instalação do experimento. O solo desta área é classificado como Neossolo Quartzarênico (Embrapa, 2018) com textura areia-franca (Santos et al., 2013), seus atributos químicos e físicos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Atributos químicos e físicos da camada de 0-0,2 m do solo do experimento 2, Boca da Mata-AL.

pH	M.O. g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V
							mmolc dm ⁻³			%
4,3	30,5	32,5	1,4	8,3	3,0	3,5	15,8	12,7	28,4	43,3
Granulometria (%)		Areia			Silte			Argila		
		83			7			10		

3.2.4. Avaliações

Amostras de solo no experimento 1 foram coletadas aos 60, 120 e 180 dias após a aplicação do pó de rocha na camada 0-0,10 m e amostras do experimento 2 foram coletadas após 7 anos da aplicação do pó de rocha na camada 0,2-0,4 m. Nestas amostras foram realizadas análises para avaliação da fertilidade, determinação da CTC do solo e mineralogia. No experimento 2, foram coletadas e analisadas para fins de avaliação da fertilidade do solo, amostras da camada 0-0,2 m, para verificar uma possível influência do pó de rocha na camada superior à aplicação.

Os atributos químicos, determinação da CTC e mineralogia do solo das duas áreas experimentais foram avaliados a partir de amostras secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. A determinação do pH, bases trocáveis (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), P, Al^{3+} trocável e matéria orgânica (MO) seguiram os métodos descritos em Raij et al. (2001). Para determinação da CTC utilizaram-se as mesmas metodologias da resina trocadora de íons (Raij et al., 2001), troca compulsiva (Gillman, 1979) e adsorção de césio (Anderson e Sposito, 1991) anteriormente descritas no capítulo 1. Adicionalmente, a CTC também foi determinada pelo método do KCl 1 mol L⁻¹ (Embrapa, 1997), procedimento descrito a seguir.

Pesaram-se 7,5 g de solo em Erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 150 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹ (1 mol L⁻¹). Com o Erlenmeyer fechado, agitou-se com movimentos circulares e repetiu-se esse procedimento várias vezes ao dia, deixando em repouso durante a noite. Em seguida pipetaram-se para Erlenmeyer de 200 mL duas alíquotas de 50 mL da parte sobrenadante da solução para determinação do alumínio extraível, cálcio e magnésio trocáveis.

A determinação do alumínio foi realizada com solução diluída de NaOH. Em uma das alíquotas de 50 mL obtidas na extração com KCl 1 mol L⁻¹ adicionaram-se 3 gotas do indicador azul de bromotimol e titulou-se com solução de NaOH 0,025 N até a coloração verde-azulada persistente. Cálcio e magnésio trocáveis foram determinados por absorção atômica em acetileno. O potássio foi extraído com solução de Mehlich 1 (Mehlich, 1953) e determinado em fotômetro de chama. A CTC foi estimada pela soma dos cátions trocáveis (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}).

3.2.5. Análise estatística

Os dados de fertilidade do solo de ambos experimentos referentes ao pH, cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), fósforo (P), alumínio (Al), matéria orgânica (MO), acidez potencial (H+Al), soma de bases (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC) foram submetidos a análise de variância pelo teste F ($p < 0,05$) e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os dados de CTC determinados pelos diferentes métodos também foram submetidos à análise de variância pelo Teste F ($p < 0,05$) considerando as parcelas de tratamento controle e as que receberam a aplicação da maior dose do RM, no experimento 1 também foram considerados os períodos de coleta como fonte de variação. As análises estatísticas foram realizadas no software R (R Core Team, 2017).

3.3. Resultados

3.3.1. Caracterização do pó de rocha

O pó de rocha apresenta consideráveis teores de silício, magnésio e cálcio com 258,72; 110,50 e 65,22 kg Mg⁻¹, respectivamente. Também é constituído por altos teores de ferro (48,48 kg Mg⁻¹) e alumínio (42,36 kg Mg⁻¹), além de potássio, sódio, manganês e fósforo com 13,97; 3,42; 1,54 e 0,44 kg Mg⁻¹, respectivamente (Tabela 3). Esses elementos compõem os principais minerais do pó de rocha identificados pelo DRX, são eles muscovita, talco, quartzo, dolomita, anfibólio e feldspato (Figura 3), que de acordo com a geoquímica do material deve tratar-se de um mineral do grupo dos plagioclásios cálcicos, provavelmente uma anortita.

A distribuição granulométrica mostra que o pó de rocha apresenta mais de 55% de sua massa composta por frações finas (<0,2 mm), 41% de fração areia grossa e areia média e apenas 4% de areia muito grossa (Tabela 4).

Tabela 3. Composição química total do pó de rocha.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI
Pó de rocha (% m/m)										
44,4	6,42	5,56	7,32	14,7	0,37	1,35	0,16	0,08	0,35	19,8
Pó de rocha corrigido pela LOI (%m/m)										
55,3	8,00	6,93	9,13	18,33	0,46	1,68	0,20	0,1	0,44	-
Pó de rocha corrigido pela LOI (kg Mg ⁻¹)										
Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn	P	Ti	
258,72	42,36	48,48	65,22	110,50	3,42	13,97	1,54	0,44	2,62	-
Pó de rocha corrigido pela LOI (10 ⁶ mmolc Mg ⁻¹)										
2,3	0,5	0,3	0,8	2,3	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	-

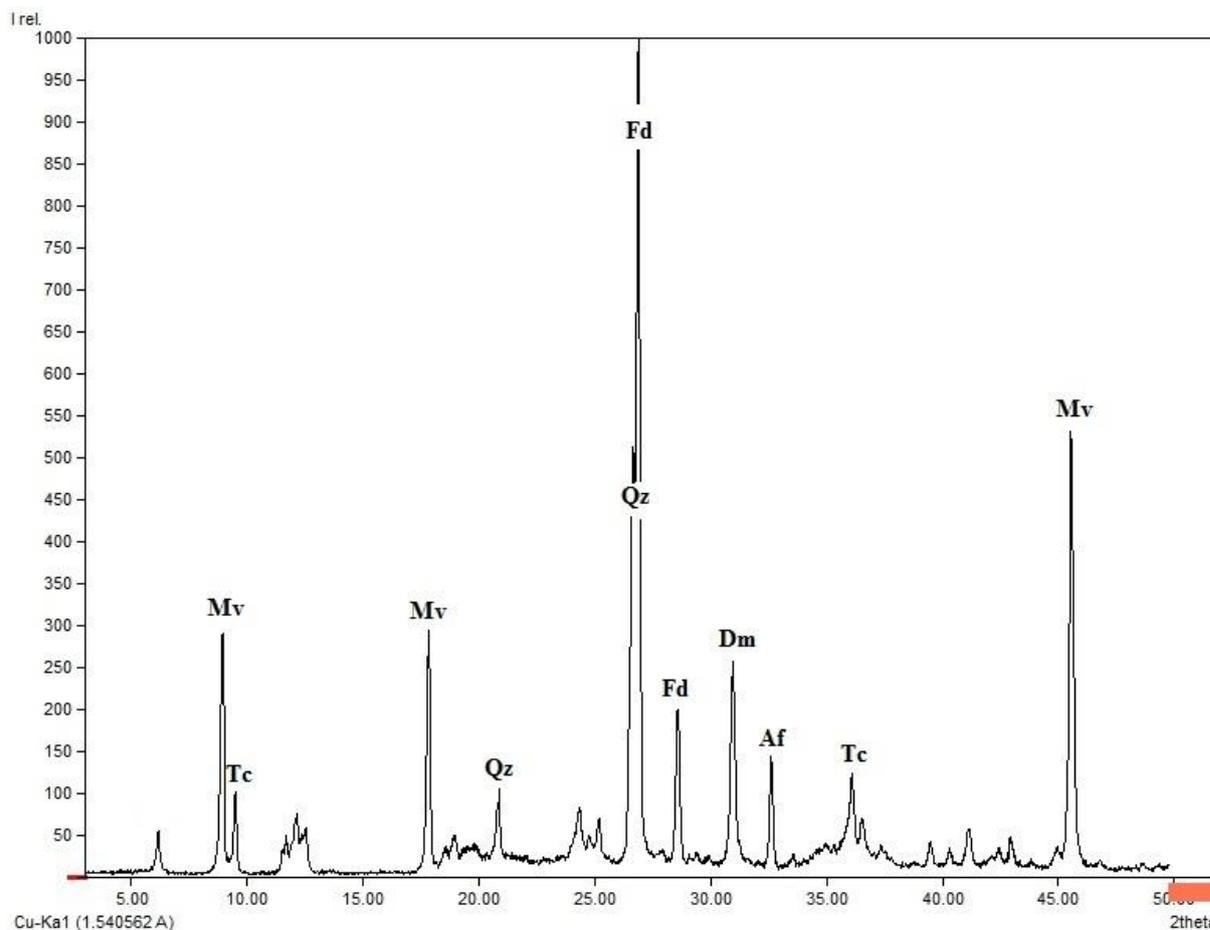


Figura 3. DRX do pó de rocha utilizado no experimento. Af = anfíbólio; Dm = dolomita; Fd = feldspato; Mv = muscovita; Qz = quartzo; Tc = talco.

Tabela 4. Distribuição granulométrica do pó de rocha.

Classe de tamanho	Símbolo	Limites (mm)	Pó de rocha (%)
Areia Muito Grossa	AMG	2,000 – 1,000	4
Areia Grossa	AG	1,000 – 0,500	19
Areia Média	AM	0,500 – 0,210	22
Areia Fina	AF	0,210 – 0,105	24
Areia Muito Fina	AMF	< 0,105	31

3.3.2. Atributos químicos do experimento 1

Os tratamentos (doses de pó de rocha) modificaram significativamente o pH e acidez potencial (H+Al), enquanto o potássio (K) e matéria orgânica (MO) sofreram efeito do período de coleta. Além disto, houve efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a interação entre os fatores tratamentos e período de coleta para cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), soma de bases (SB) e capacidade troca de cátions (CTC), Tabela 5. O aumento nos teores de cálcio e magnésio disponíveis no solo (Tabela 6), obtidos com a metodologia da resina trocadora de íons, propagou-se para os valores de SB e CTC do solo (Tabela 7), proporcionalmente ao aumento da dose do pó de rocha aplicada. Aos 60; 120 e 180 dias após aplicação pó de rocha comparando-se o solo sem o pó de rocha com aquele que recebeu a maior

dose de pó de rocha ($16,0 \text{ Mg ha}^{-1}$), os aumentos mais pronunciados foram para cálcio com 100,0; 86,8 e $57,2 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; e magnésio com 120,4; 97,2 e $46,2 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente. As curvas respostas mostraram um efeito linear para cálcio e cúbico para magnésio, SB e CTC em função da aplicação de doses crescentes do pó de rocha (Tabela 8 e Figura 4).

O pH e acidez potencial (H+Al) do solo foram influenciadas apenas pelas doses aplicadas, havendo um efeito inverso entre essas variáveis (Tabela 9). Com a aplicação de $16,0 \text{ Mg ha}^{-1}$ o pH aumentou 0,29 e a acidez potencial reduziu $0,53 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

3.3.3. Atributos químicos do experimento 2

A análise de variância mostrou interação significativa entre tratamento e camada para cálcio (Ca), magnésio (Mg) e soma de bases (SB). Houve ainda efeito significativo de tratamento para o alumínio (Al) trocável (Tabela 10). O potássio (K) e a capacidade troca de cátions (CTC) sofreram efeito significativo apenas para camada.

Após sete anos da aplicação do pó de rocha observou-se um aumento na disponibilidade de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SB no solo nas duas camadas amostradas (Tabela 11). Para Ca^{2+} o aumento foi de 11,25 e $7,50 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na camada 0-0,20 e 0,20-0,40 m, respectivamente. Mg^{2+} aumentou $6,25 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na camada 0-0,2 m e $4,00 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na camada 0,2-0,4 m. Enquanto isso, o incremento na SB foi de 17,34 e $11,40 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ considerando a camada 0-0,2 e 0,2-0,4 m, respectivamente, que corresponde ao aumento nos teores de cálcio e magnésio no solo.

Os teores de K^+ diminuíram 0,32 e $0,27 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ com a profundidade no tratamento sem pó de rocha e com $4,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ do pó de rocha, respectivamente. A diminuição da CTC com a profundidade foi de 3,15 para o tratamento controle e $7,34 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ onde houve aplicação de $4,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ do pó de rocha. A aplicação de $4,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ do pó de rocha também promoveu uma redução nos teores de Al trocável, que é tóxico às plantas, de 2,50 e $1,75 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na camada 0-0,2 e 0,2-0,4 m, respectivamente (Tabela 11).

Tabela 5. Análise de variância de atributos químicos do solo determinados pelo método da resina trocadora de íons (Raij et al., 2001) em função de doses crescentes de pó de rocha em três períodos de coletas, experimento 1.

Fontes de Variação	GL	Quadrados Médios						
		pH	Ca	Mg	K	H+Al	SB	CTC
Bloco	4	0,03 ^{ns}	18,72***	12,33*	7,41 ^{ns}	13,50**	15,67**	13,69**
Tratamento – T	4	0,19***	297,04***	277,93***	2,89 ^{ns}	10,00*	276,38***	224,68***
Coleta – C	2	0,95***	15,68***	9,25**	42,08***	31,4***	5,82 ^{ns}	6,62*
T x C	8	0,02 ^{ns}	24,59**	51,05***	2,58 ^{ns}	5,40 ^{ns}	36,34***	37,10***
Resíduo		0,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

***; ** e * significância de 0,1; 1 e 5% pelo teste F, respectivamente. ^{ns} não significativo.

Tabela 6. Teste de comparação de médias de cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺) disponível no solo determinados pelo método da resina trocadora de íons (Raij et al., 2001) em função de doses crescentes de pó de rocha em três períodos de coleta, experimento 1.

Pó de rocha Mg ha ⁻¹	Coletas - dias após aplicação			Coletas - dias após aplicação		
	60	120	180	60	120	180
	Ca ²⁺ - mmolc dm ⁻³			Mg ²⁺ - mmolc dm ⁻³		
16	154,8 aA	141,6 aB	106,6 aC	147,4 aA	122,4 aB	78,2 aC
8	135,8 aA	88,0 bB	84,4 abB	121,4 aA	71,0 bB	64,4 abC
4	77,4 bA	83,0 bA	62,4 bcB	51,2 bB	65,4 bA	42,4 bcC
2	65,0 bA	60,0 cA	56,2 cA	39,2 bA	36,6 cAB	35,4 cB
0	54,8 cA	54,8 cA	49,4 cA	27,0 cB	25,2 dB	32,0 cA

Letras minúsculas comparam as médias entre linhas e letras maiúsculas entre colunas dentro da mesma variável pelo teste de Tukey (5% de probabilidade).

Tabela 7. Teste de comparação de médias para soma de bases (SB) e capacidade troca de cátions (CTC) do solo determinados pelo método da resina trocadora de íons (Raij et al., 2001) em função de doses crescentes de pó de rocha em três períodos de coleta, experimento 1.

Pó de rocha Mg ha ⁻¹	Coletas - dias após aplicação			Coletas - dias após aplicação		
	60	120	180	60	120	180
	SB - mmol _c dm ⁻³			CTC - mmol _c dm ⁻³		
16	304,80 aA	266,56 aB	186,86 aC	312,80 aA	273,36 aB	174,26 aC
8	260,22 aA	162,06 bA	151,34 abA	268,42 aA	168,86 bB	159,14 aB
4	137,16 bB	150,90 bA	106,76 bcC	142,36 bA	158,30 bB	114,50 abC
2	107,08 bA	99,44 cAB	93,70 cB	115,28 bA	106,84 cAB	101,70 bB
0	84,58 cA	82,64 dA	83,66 cA	93,38 cA	89,84 dA	91,46 bA

Letras minúsculas comparam as médias entre linhas e letras maiúsculas entre colunas dentro da mesma variável pelo teste de Tukey (5% de probabilidade).

Tabela 8. Equações das curvas resposta para Ca, Mg, SB e CTC determinados pelo método da resina trocadora de íons (Raij et al., 2001) em função da aplicação de doses crescentes de pó de rocha, experimento 1.

Atributo químico	Equação	Resposta
Ca ²⁺	$y = 60,9116667 - 0,0624167C + 8,2991667D - 0,025375CD$	Linear
Mg ²⁺	$y = 20,4637837 + 2,52455098x10^{-2}C^2 + 14,6740643D + (-0,0124281D^3) + (-0,0418125CD) + 2,5221254x10^{-7}C^2D^3$	Cúbica
SB	$y = 83,9379737 - 0,0533708C + 22,564079D - 0,0140681D^3 - 0,066527CD$	Cúbica
CTC	$y = 87,8134854 - 0,02205C + 23,8943179D - 0,0159296D^3 - 0,077083CD$	Cúbica

C = períodos de coleta (60, 120 e 180 dias após aplicação do pó de rocha); D = doses de pó de rocha (0; 2,0; 4,0; 8,0 e 16,0 Mg ha⁻¹)

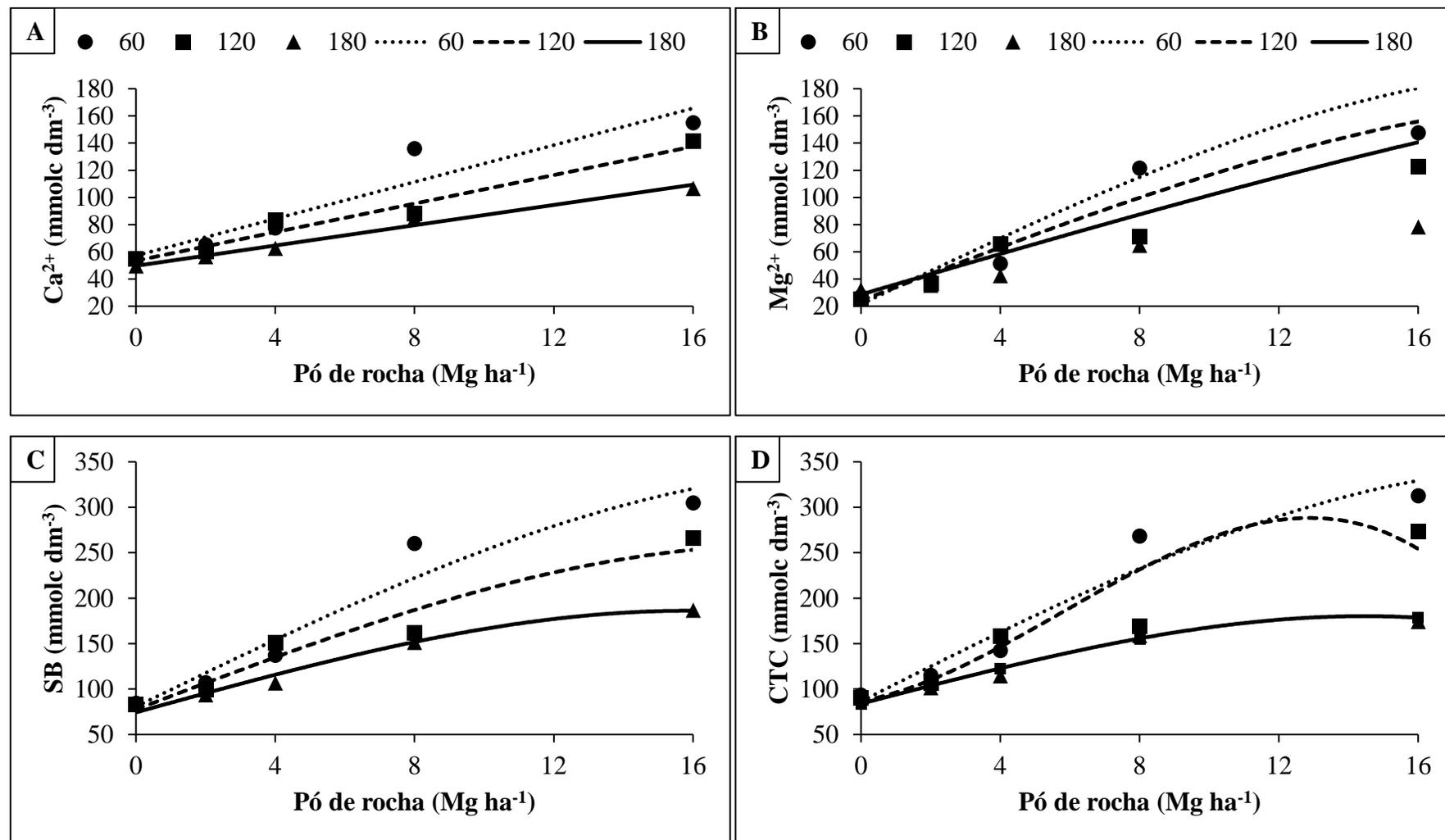


Figura 4. Curvas respostas para A - Cálcio (Ca), B - Magnésio (Mg), C - Soma de Bases (SB) e D - Capacidade de Troca de Cátions (CTC) do solo determinados pelo método da resina trocadora de íons (Raij et al., 2001) em função de doses crescentes de pó de rocha em três períodos de coleta (60, 120 e 180 dias após aplicação), experimento 1.

Tabela 9. Teste de comparação de médias para pH e acidez potencial (H+Al) do solo em função de doses crescentes de pó de rocha, experimento 1.

Pó de rocha Mg ha ⁻¹	pH	H+Al mmol _c dm ⁻³
16	6,81 a	7,40 b
8	6,74 ab	7,60 ab
4	6,68 bc	7,67 ab
2	6,62 cd	7,87 ab
0	6,52 d	7,93 a

Médias seguidas de mesma letra em uma mesma coluna não diferem pelo teste de Tukey (5% de probabilidade).

Tabela 10. Análise de variância de atributos químicos do solo em função da aplicação de 4,5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha na camada 0-0,2 e 0,2-0,4 m, experimento 2.

Fontes de Variação	GL	Quadrados médios							
		pH	Ca	Mg	K	Al	H+Al	SB	CTC
Bloco	3	0,337 ^{ns}	2,79 ^{ns}	2,62 ^{ns}	1,05 ^{ns}	8,02 ^{ns}	5,00 ^{ns}	2,56 ^{ns}	2,06 ^{ns}
Tratamento - T	1	0,766 ^{ns}	1,42 ^{ns}	1,85 ^{ns}	0,25 ^{ns}	4,80*	2,20 ^{ns}	1,52 ^{ns}	1,10 ^{ns}
Camada - C	1	0,006 ^{ns}	11,42***	14,15***	20,09***	0,86 ^{ns}	0,29 ^{ns}	18,50***	10,90***
T x C	1	0,001 ^{ns}	4,86*	5,65*	0,14 ^{ns}	3,43 ^{ns}	0,55 ^{ns}	6,21*	1,73 ^{ns}
Resíduo									

***, ** e * significância de 0,1; 1 e 5% pelo teste F, respectivamente. ns não significativo.

Tabela 11. Médias de Cálcio (Ca²⁺), Magnésio (Mg²⁺), potássio (K⁺), soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e alumínio trocável (Al³⁺) disponíveis no solo após aplicação do pó de rocha em duas camadas, experimento 2.

Atributo Químico	Camada 0 – 0,2 m		Camada 0,2 – 0,4 m		
	mmol _c dm ⁻³	0,0 Mg ha ⁻¹	4,5 Mg ha ⁻¹	0,0 Mg ha ⁻¹	4,5 Mg ha ⁻¹
Ca ²⁺		8,25 bA	19,50 aA	7,25 bB	14,75 aB
Mg ²⁺		3,00 bA	9,25 aA	2,25 bB	6,25 aB
SB		12,66 aA	30,00 bA	10,52 aB	21,92 bB
Al ³⁺		3,50 a	1,00 b	2,75 a	1,25 b
K ⁺		1,42 A	1,25 A	1,10 B	0,98 B
CTC		28,42 A	42,00 A	25,27 B	34,66 B

Letras minúsculas comparam as médias de cada atributo entre os tratamentos na mesma camada e e letras maiúsculas comparam o mesmo tratamento nas duas camadas pelo teste de Tukey (5% de probabilidade).

3.3.4. Efeitos na capacidade de troca de cátions – CTC

No experimento 1, referente à aplicação de 16 Mg ha⁻¹ em solo sob manejo agroecológico, a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo foi influenciada pela aplicação do pó de rocha quando avaliada pelos métodos de determinação da resina trocadora de íons e da troca compulsiva. Houve ainda efeito na CTC em resposta ao período de coleta do solo para o método da resina trocadora de íons e efeito para a interação entre tratamentos e período de coleta para o método da adsorção de césio. A CTC pelo método do KCl 1 mol L⁻¹ foi significativamente igual para o solo com pó de rocha e o que não recebeu aplicação (Tabela 12).

A determinação da CTC do solo pelo método da resina (Raij et al., 2001) mostrou valores bem elevados em relação aos demais métodos com aumento de 237,94; 206,19 e 82,84 $\text{mmol}_e \text{dm}^{-3}$ aos 60, 120 e 180 dias após aplicação de 16 Mg ha^{-1} do pó de rocha no experimento 1, diminuindo à medida que avança o período de coleta (Tabela 12). Os valores de CTC apresentados aqui determinados pela resina referem-se a CTC efetiva (SB+Al).

Tabela 12. Capacidade de troca de cátions (CTC) determinada por quatro metodologias em três períodos de avaliação após aplicação do pó de rocha, experimento 1.

Pó de rocha (Mg ha^{-1})	CTC $\text{mmol}_e \text{dm}^{-3}$					
	Dias após aplicação do pó de rocha					
	60	120	180	60	120	180
	Resina Trocadora de Íons			Troca Compulsiva		
0	87,10bA	78,74bA	80,00bA	67,97aA	69,07aA	68,77aA
16	325,04aA	284,93aA	162,84aB	62,97bA	61,90bA	64,97bA
CV (%)	20,5			2,9		
	Adsorção de Césio			KCl 1 mol L^{-1}		
0	53,73aA	56,33aA	60,30aA	64,00aA	59,27aA	56,70aA
16	56,87aA	55,20aA	53,57bA	70,73aA	63,80aA	57,00aA
CV (%)	5,4			11,2		

Letras minúscula comparam as médias entre tratamentos (0 e 16 Mg ha^{-1} de pó de rocha) e letras maiúsculas entre o período de coleta do solo (60, 120 e 180 dias após aplicação) pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A CTC determinada pela troca compulsiva, método preconizado por Gillman (1979), mostrou valores inferiores à CTC determinada pela resina, e também valores inferiores no solo com 16 Mg ha^{-1} de pó de rocha em relação ao solo sem pó de rocha em todas as avaliações e ainda, ao contrário da resina, os valores de CTC pela troca compulsiva são bem próximos nos três períodos de coletas tanto para o solo com quanto para o solo sem pó de rocha.

A determinação da CTC pelo método da adsorção de césio (Cs) proposto por Anderson e Sposito (1991) apresentou valores inferiores a CTC determinada pela resina e mais próximos do método da troca compulsiva (Tabela 12). Com exceção da última coleta (180 dias), não houve diferença entre os valores de CTC do solo com pó de rocha em relação ao solo sem pó de rocha. Semelhantemente ao método da troca compulsiva, não há um padrão de comportamento da CTC em relação aos períodos de avaliação.

No método do KCl 1 mol L^{-1} , com a ressalva de que são valores de CTC efetiva, não houve diferença entre o solo não remineralizado e o solo que recebeu 16 Mg ha^{-1} de pó de rocha. Esses valores também são inferiores aos valores determinados pela resina trocadora de íons e são semelhantes aos demais métodos. Embora sejam significativamente iguais, há uma diminuição nos valores de CTC à medida que avança o período de coleta.

A avaliação da CTC em solo que recebeu aplicação de pó de rocha há sete anos com 4,5 Mg ha^{-1} (experimento 2) não mostrou alteração significativa em nenhum dos métodos utilizados para a sua determinação. Ao contrário do que foi observado no experimento 1, os maiores valores de CTC foram obtidos pelo método da troca compulsiva, enquanto os demais métodos apresentaram valores semelhantes (Tabela 13).

Tabela 13. Médias da capacidade de troca de cátions (CTC) determinada por quatro metodologias sete anos após aplicação de 4,5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha, experimento 2 na profundidade 0,2-0,4 m.

Pó de rocha (Mg ha ⁻¹)	CTC mmol _c dm ⁻³			
	Resina Trocadora de Íons	Troca Compulsiva	Adsorção de Césio	KCl 1 mol L ⁻¹
0,0	13,3	45,6	11,2	16,0
4,5	13,8	45,7	10,1	19,1
CV (%)	25,2	3,34	10,2	11,2

CV = coeficiente de variação

3.3.5. Efeitos na mineralogia do solo

No experimento 1, as frações areia e silte são predominantemente constituídas por quartzo. Entretanto nesta última fração, observam-se pequenos reflexos a aproximadamente 12,5° 2θ e 25° 2θ indicando a presença de caulinita. A assembleia mineralógica da fração argila é composta por caulinita, hematita e goethita (Figura 5).

Através do difratograma de raios x (DRX) do solo sem pó de rocha(0,0 t ta⁻¹) e da maior dose (16,0 t ta⁻¹) nas frações areia e silte em todos os períodos de coletas é possível encontrar alguns minerais oriundos do pó de rocha, principalmente mica, serpentina e muscovita (Figuras 6 e 7).

No experimento 2, as frações areia e silte são constituídas essencialmente por quartzo, o que caracteriza de sobremaneira a mineralogia dos Neossolos Quartzarênicos. A assembleia mineralógica da fração argila é composta predominantemente por caulinita, mas foi possível identificar também a presença de goethita e anatásio. Este último é um mineral secundário derivado de outros minerais contendo titânio (Figura 8). O DRX do solo remineralizado após 7 anos não mostrou minerais do pó de rocha na camada de 0,2-0,4 m em nenhuma das frações (Figura 9).

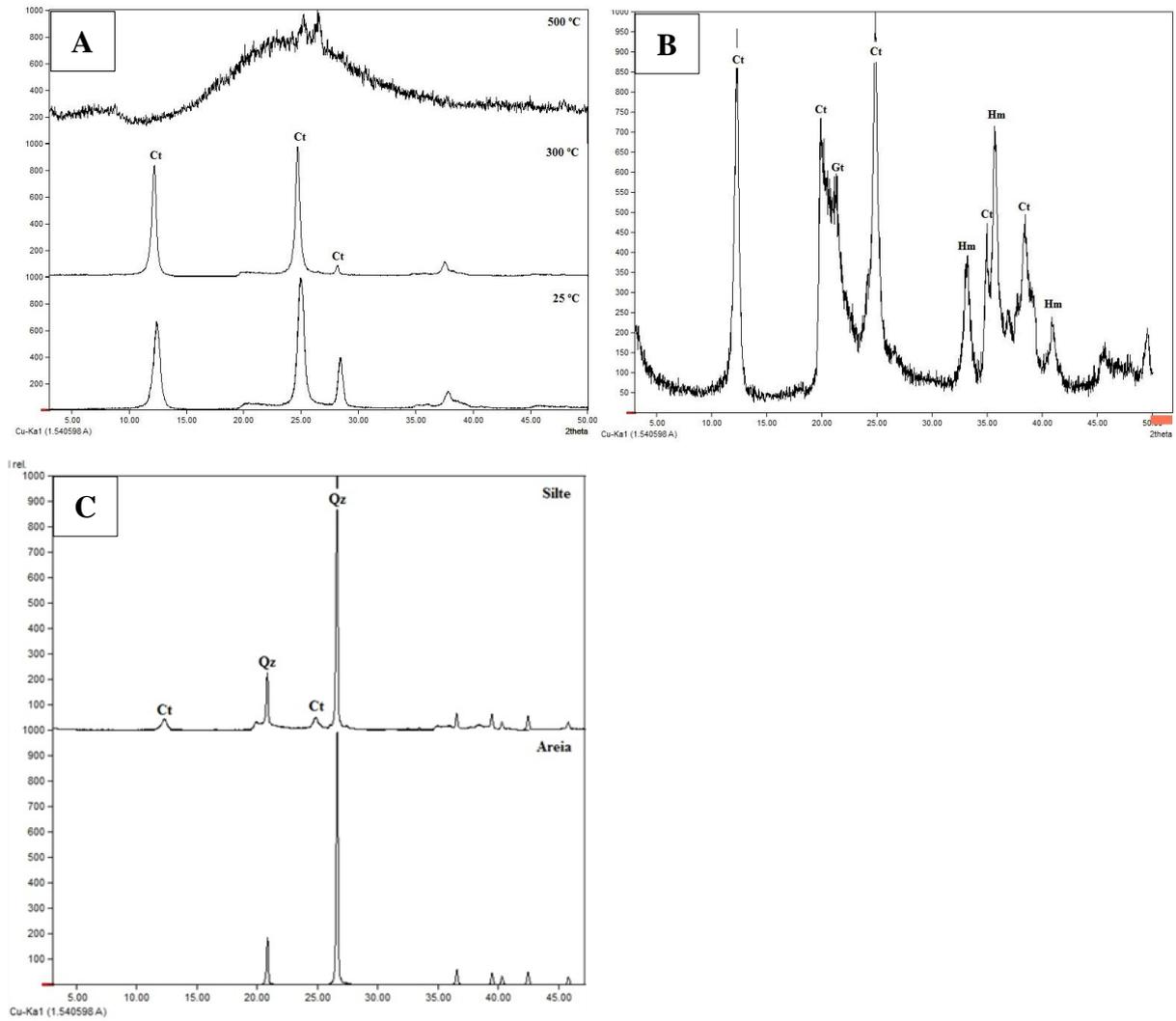


Figura 5. DRX das frações argila com remoção de óxidos de Fe (A), argila natural (B) e areia e silte (C) da camada 0-0,2 m do solo do experimento 1, Arapiraca-AL. Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita.

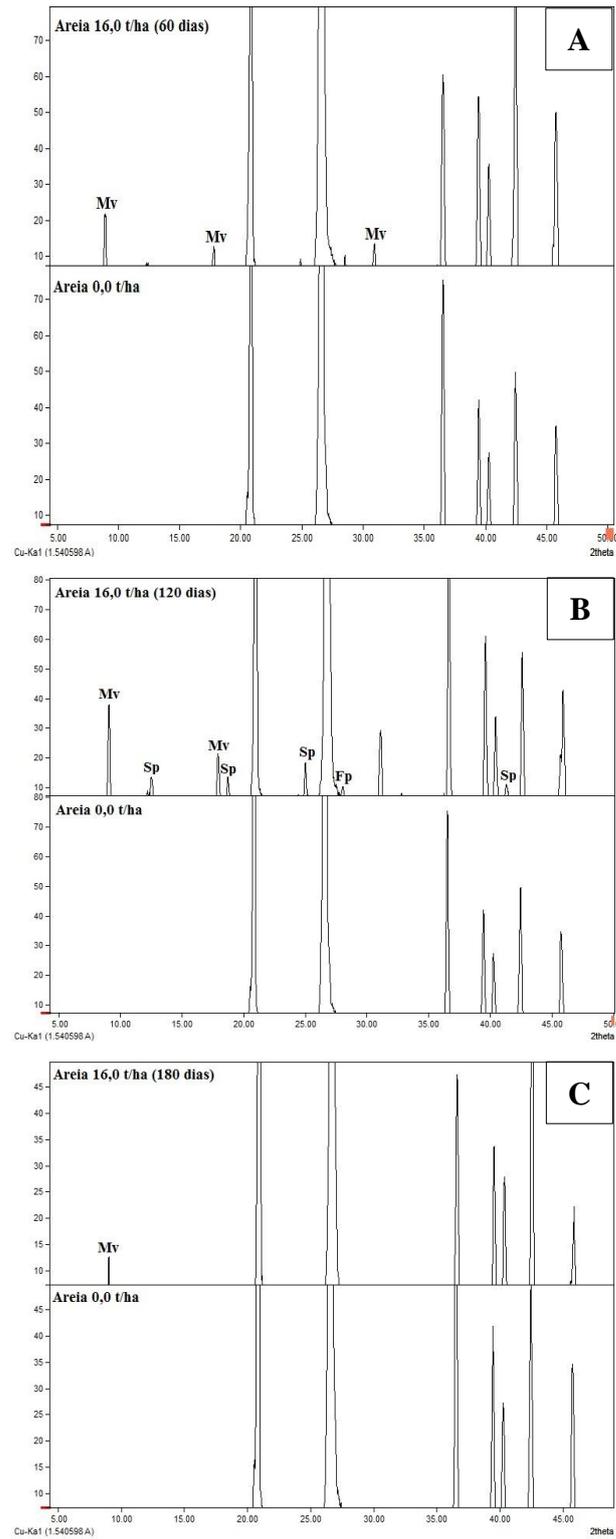


Figura 6. DRX da camada 0-0,1 m da fração areia do solo em 60 (A), 120 (B) e 180 (C) dias após aplicação de pó de rocha no experimento 1, Arapiraca-AL. Fd = feldspato; Mv = muscovita; Sp = serpentina.

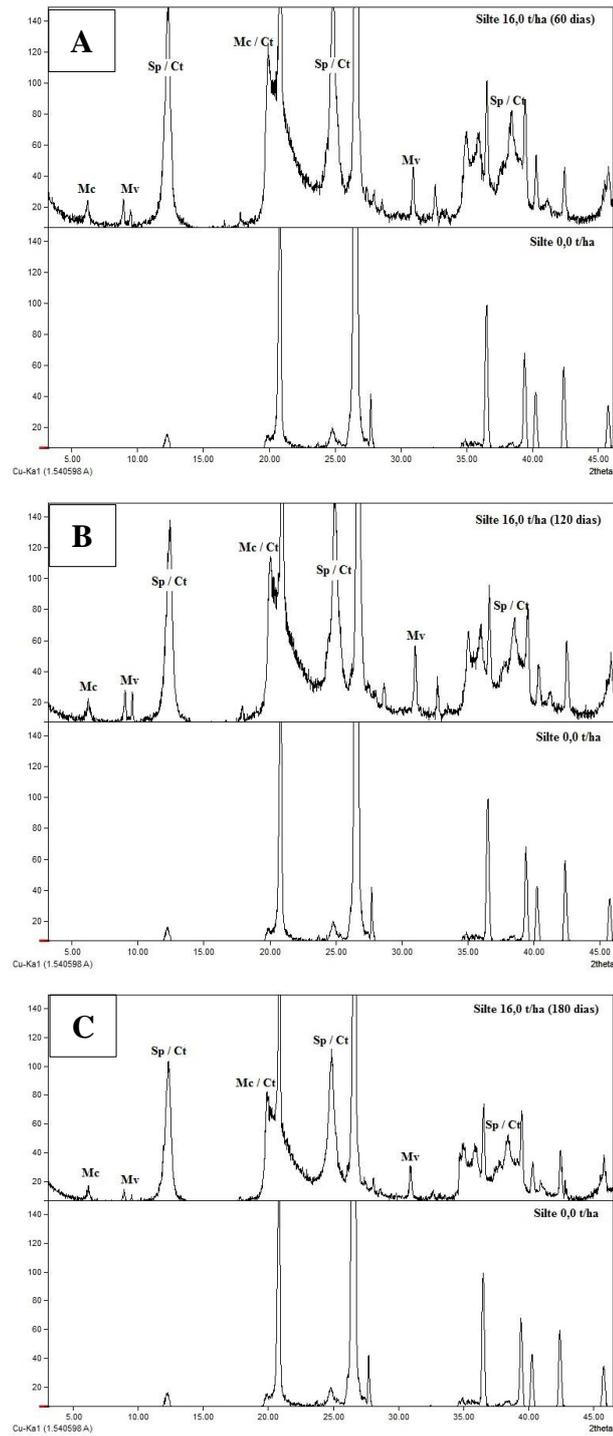


Figura 7. DRX da camada 0-0,1 m da fração silte do solo em 60 (A), 120 (B) e 180 (C) dias após aplicação de pó de rocha no experimento 1. Ct = caulinita; Fd = feldspato; Mc = mica; Mv = muscovita; Sp = serpentina.

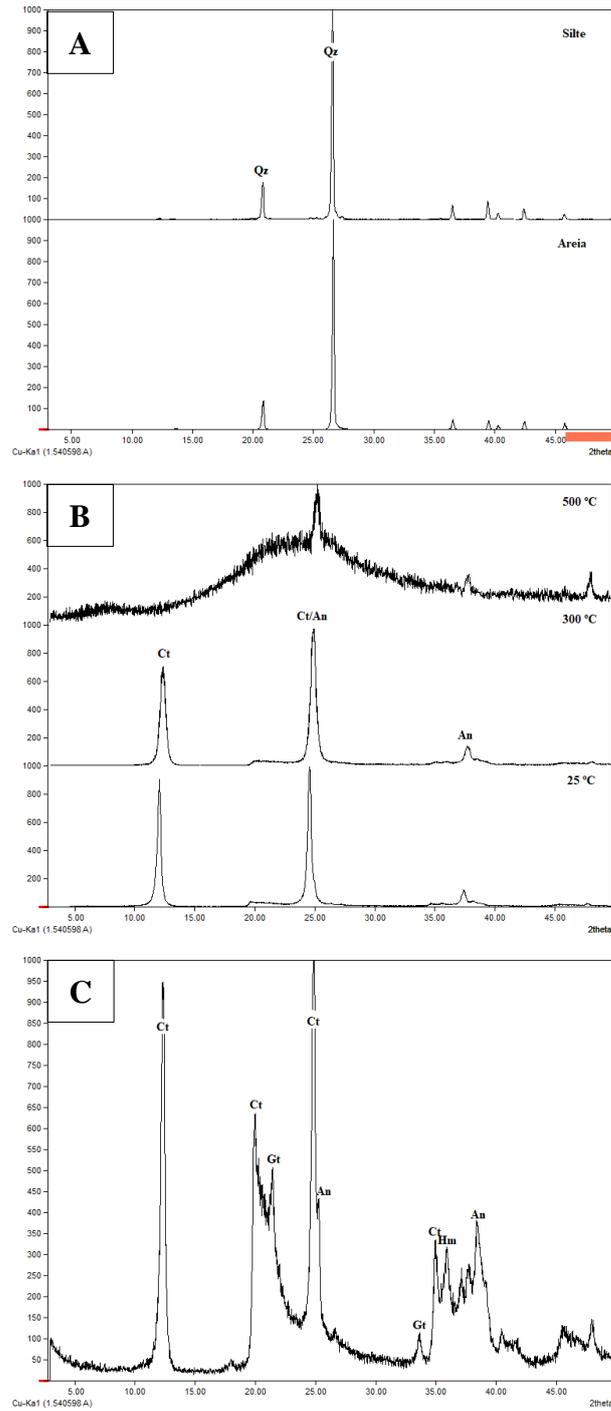


Figura 8. DRX das frações areia e silte (A); argila tratada com DCB (B) e argila natural (C) da camada 0-0,2 m do solo do experimento 2, Boca da Mata-AL. An = anatásio; Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita.

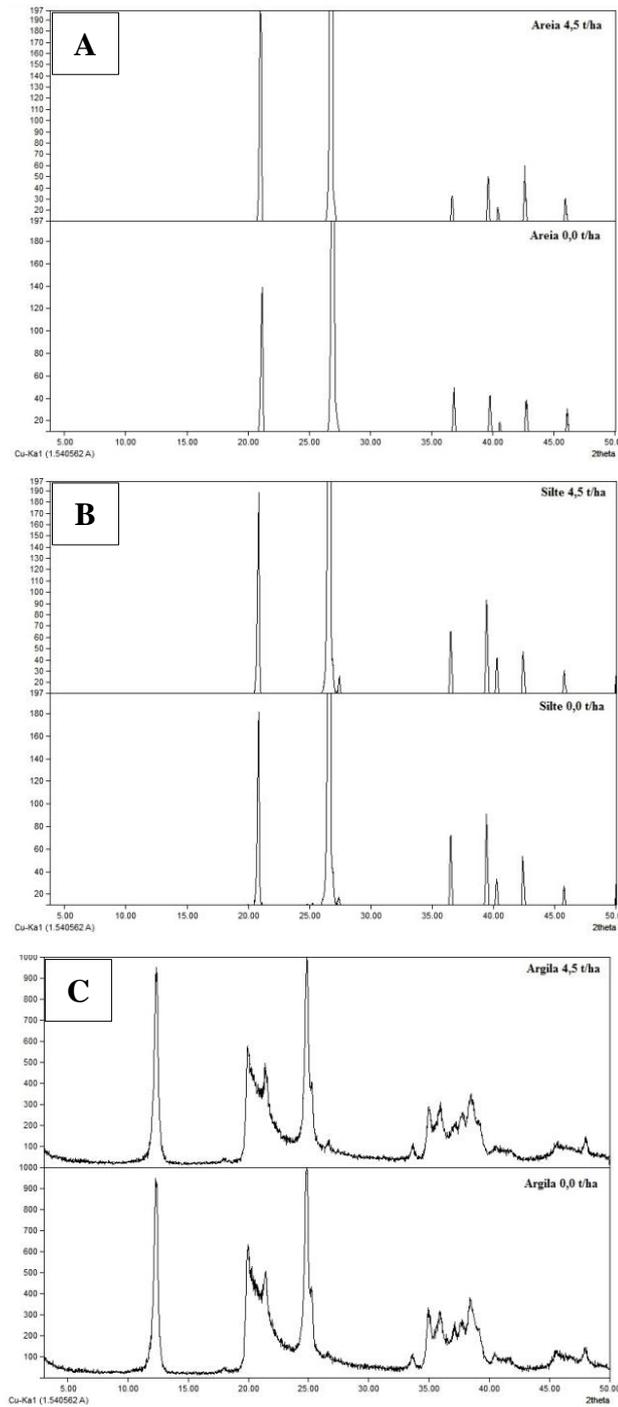


Figura 9. DRX da camada 0,2-0,4 m das frações areia (A); silte (B) e argila natural (C) do solo após sete anos da aplicação de pó de rocha no experimento 2, Boca da Mata-AL.

3.4. Discussão

3.4.1. Caracterização do pó de rocha

O pó de rocha constitui-se como uma fonte alternativa potencial de nutrientes para as plantas de acordo com sua composição química, a qual apresenta alto teor de silício, menores teores de ferro, potássio, manganês e

fósforo e por destacar-se com altos teores de cálcio e magnésio. Esses dois últimos estão presentes sobretudo, na dolomita, talco e em um plagioclásio cálcico, provavelmente anortita. A geoquímica e composição mineralógica identificada nesse trabalho condiz com os resultados publicados por Pinheiro e Barreto (1996) que destacam que esse pó de rocha é obtido pela mistura 1:1 de micaxisto e serpentinito.

Aliando a mineralogia, que é muito diversificada, e a distribuição granulométrica (predomínio de frações finas) do pó de rocha tem-se um cenário que sugere rápida dissolução dos minerais, principalmente a anortita, o talco e a dolomita por serem minerais facilmente intemperizados. Logo, espera-se uma liberação rápida e contínua de elementos por esses estarem presente em vários minerais estruturalmente diferentes.

3.4.2. Atributos químicos do experimento 1

Os altos valores de cálcio e magnésio disponíveis no solo determinados pela resina trocadora de íons após a aplicação do pó de rocha no experimento 1 foram superestimados por esta metodologia, o que será discutido adiante, na seção sobre CTC. A superestimação dos valores pode ser inferida a partir da própria composição do pó de rocha. Considerando-se que todo cálcio e magnésio contido no pó de rocha seja solubilizado, e que 1 ha até a profundidade de 0,1 m e com densidade do solo de 1 Mg m^{-3} possui 10^6 dm^3 , haveria no máximo um aumento de $0.8 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ de Ca^{2+} e $2.3 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ de Mg^{2+} . O aumento de Ca^{2+} trocável aos 60 dias, por exemplo, foi aproximadamente $5 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para cada Mg ha^{-1} de pó de rocha aplicado. É possível que o aumento do Ca^{2+} trocável tenha recebido contribuições de outros mecanismos, por exemplo, o aumento de atividade microbiana que costuma seguir-se à aplicação de pó de rocha poderia ter mineralizado reservas orgânicas de cálcio. No entanto, mesmo aos 180 dias, quando se espera que estas perturbações iniciais tenham diminuído, o aumento ainda foi entre 3 a $4,5 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ de Ca^{2+} por Mg ha^{-1} aplicado. Este efeito será discutido na próxima seção.

Apesar da superestimação dos valores, assumindo-se o pressuposto de que os valores extraídos são coerentes entre si, isto é, embora a metodologia extraia elementos que não estão na realidade trocáveis, a fração solubilizada representa sempre o mesmo pool de elementos. Por exemplo, a fração destes elementos que está ligada no pó de rocha com a mesma energia, a observação de que há um efeito significativo do período de coleta seria válida. Deste modo, houve uma diminuição na disponibilidade dos elementos com o avanço do período de avaliação.

No pó de rocha, cálcio está presente principalmente no plagioclásio e na dolomita, e o magnésio na dolomita e no talco. A liberação desses elementos da rede cristalina dos minerais está condicionada aos sítios reativos na estrutura, que reagem de forma diferenciada durante o processo de intemperismo, mas as reações de hidrólise, hidratação, troca iônica ocorrem de forma simultânea (Casey e Bunker, 1990). Essas reações afetam e são afetadas pela química e estrutura da superfície do sólido e envolvem transporte de soluções reativas entre os sítios reativos.

Talco e plagioclásio são silicatos, nos quais a maioria das reações de dissolução depende das interações dos íons na superfície mineral que envolvem grupos com H^+ e OH^- (superfície de protonação) e ligantes como ânions e ácidos fracos que dominam as reações de dissolução (Huang e Jackson, 1965; Dixon e Weed, 1989). O desprendimento de íons da superfície dos cristais é um dos mecanismos mais importantes de dissolução mineral (Berner, 1978), sendo que esse desprendimento ocorre mais rapidamente em sítios com excesso de energia livre (Lasaga e Blum, 1986) tais como defeitos cristalinos, deslocamentos e fraturas que podem ser produzidas ou intensificadas no processo de moagem das rochas para a produção do pó de rocha.

Dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio $-\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ muito abundante na natureza e largamente utilizado na agricultura, sendo um dos principais minerais presentes nos calcários utilizados na correção do solo. De

maneira geral, os carbonatos são muito solúveis nas condições de superfície, pois a solubilidade é favorecida com a elevação da concentração de H^+ e pressão parcial de CO_2 do meio, aumentando assim a dissolução desses minerais (Birkeland, 1974). Em locais como os sistemas agroecológicos, esses fatores são geralmente aumentados devido à alta atividade biológica que promove aumento na concentração de H^+ pela absorção de íons do meio, exsudação de ácidos orgânicos, reações redox com metais e produção de CO_2 através da respiração dos microrganismos e das raízes (Richter et al., 2007).

O pH e acidez potencial (H^+Al) do solo foram alterados pelas doses aplicadas de pó de rocha, havendo um efeito inverso e proporcional entre essas variáveis, aumento do pH e redução da acidez potencial. Souza et al. (2017) também observaram redução nos valores de H^+Al em função do aumento da dose de pó de rocha, destacando-se que uma dose de 8 Mg ha^{-1} proporcionou uma queda de $5,3 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ após 110 dias da aplicação, valor bem superior ao encontrado neste trabalho, onde a dose de 16 Mg ha^{-1} reduziu apenas $0,53 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Melo et al. (2012) constataram uma redução de $10 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na acidez potencial com a aplicação de 96 Mg ha^{-1} de pó de rocha.

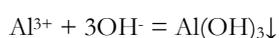
Aumento do pH do solo tem sido amplamente relatado por diversos estudos após aplicação de pó de rocha (Melo et al, 2012, Lopes et al, 2013; Souza et al., 2017). Isto ocorre devido ao aumento das bases na solução do solo solubilizadas a partir dos minerais, as quais passam a ocupar as cargas de superfície dos coloides anteriormente ocupadas pelo hidrogênio (H). Quando o H^+ está na solução do solo liga-se ao OH^- , havendo uma neutralização da acidez. Esse processo foi favorecido ainda pelo mecanismo do carbonato de magnésio liberar OH^- quando dissolvido. O aumento de pH do solo promove também aumento na CTC pela manifestação de cargas variáveis na superfície mineral promovida pela dissociação do H^+ .

A dissolução de minerais silicatados interfere na acidez do meio porque são fonte de silício e, em alguns casos, alumínio em solução. O silício solúvel pode neutralizar a acidez do solo pois o ácido silícico (H_4SiO_4) é um ácido fraco que tende a tamponar o pH da solução em 9.7 ($pK=9.71$ do primeiro próton, Lindsay, 1979). Já o alumínio é um ácido de Lewis (Sposito, 1989).

3.4.3. Atributos químicos do experimento 2

Após sete anos da aplicação de $4,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ do pó de rocha observou-se um aumento na disponibilidade de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SB no solo do experimento 2 determinados pela resina trocadora de íons. Considerando estes resultados vê-se a potencialidade do material em solubilizar cálcio e magnésio de forma gradual ao solo, diminuindo os custos com aquisição de fontes solúveis para este fim, mesmo após um longo período da aplicação. Isso evidencia a ideia de efeito residual dos pós de rochas que tem sido amplamente relatada (Brassioli et al., 2009; Martins et al., 2010; Souza et al., 2013; Toscani e Campos, 2017).

A aplicação de $4,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ do pó de rocha também promoveu uma redução nos teores de Al trocável, a reação de neutralização do Al trocável (Al^{3+}) ocorre pela ligação feita com hidroxilas (OH^-) que são liberadas pela dissolução do carbonato (dolomita) presente no pó de rocha. Isto implica na precipitação de hidróxido de Al, deixando-o indisponível na solução do solo:



Redução de $5,4 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no Al trocável foi relatada por Melo et al. (2012), entretanto com uma dose de 96 Mg ha^{-1} de basalto após seis meses de incubação.

3.4.4. Efeitos na capacidade de troca de cátions - CTC

A determinação da CTC do solo pelo método da resina (Raij et al., 2001) mostrou aumento dessa medida após aplicação do pó de rocha no experimento 1 após 60, 120 e 180 dias da aplicação. Nesse método não há uso de solução ácida para deslocar os cátions do solo (como ocorre no método de Mehlich, por exemplo), entretanto a extração dos cátions da resina para posterior determinação é realizada com solução ácida de HCl ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).

A recuperação da resina a partir da suspensão com o solo remineralizado se dá por peneiramento, utilizando uma peneira de malha 0,4 mm. Portanto, a fração do pó de rocha maior que 0,4 mm fica retida na peneira junto com a resina. Ao entrar em contato com a solução ácida, os minerais, principalmente os carbonatos e silicatos facilmente intemperizáveis, podem ser dissolvidos, solubilizando os elementos e superestimando a CTC. Este fato explica a elevada CTC após a aplicação do pó de rocha, pois grande parte do Ca^{2+} e Mg^{2+} podem ser solubilizados diretamente do pó de rocha, porém contabilizados como cátions ligados às cargas de superfície dos coloides. Portanto, fariam parte da estrutura dos minerais da rocha e foram dissolvidos durante a extração dos cátions da resina pelo ácido clorídrico.

A diminuição na CTC determinada pela resina com o avanço do período de avaliação pode ser explicada pela diminuição da quantidade de grãos do pó de rocha que ficaram retidos nas peneiras, devido à diminuição do tamanho dos grãos pelo intemperismo, a medida em que o tempo avança. Porém, a duração do período avaliado não foi suficiente para eliminar este efeito de retenção de grãos na peneira por completo. Isto pode ser evidenciado pelos valores semelhantes de CTC determinados pelos demais métodos ao longo das avaliações, os quais têm fundamentação teórica e operacional diferente da resina trocadora de íons para determinar as cargas do solo.

Outros trabalhos têm usado a metodologia da resina trocadora de íons para determinar a CTC ou utilizado métodos nos quais utilizam-se soluções ácidas para extrair os cátions do solo. E igualmente, têm constatado aumento da CTC em solo remineralizado. Entretanto, este trabalho demonstra a necessidade de conhecimento das características do pó de rocha e do método utilizado, pois a elevação da CTC pode ser decorrente de um artefato metodológico durante o processo analítico. Como os pós de rochas não podem ser padronizados em sua composição granulométrica e mineralógica, bem como os métodos oficiais de análise de solos variam de um estado para outro no Brasil, apenas o conhecimento da composição do pó de rocha e do procedimento do método pode assegurar uma interpretação correta.

A CTC determinada pela troca compulsiva apresentou valores inferiores à CTC determinada pela resina. Os valores de CTC encontrados no solo remineralizado com 16 Mg ha^{-1} foram inferiores ao solo sem pó de rocha em todas as avaliações por este método. Dois aspectos a se considerar, o primeiro é o efeito de diluição da massa do solo com a aplicação do pó de rocha. O segundo, e muito importante, é considerar as peculiaridades do método. Nesse método emprega-se o Mg^{2+} como o cátion índice para determinar a CTC e como o pó de rocha estudado é composto por uma alta concentração de MgO, pode ter ocorrido liberação de Mg^{2+} após a saturação do solo com BaCl_2 . Isso implicaria em uma concentração de Mg maior daquela que é adicionada posteriormente. Dessa forma, seria utilizado um volume menor de solução de MgSO_4 para equilibrar a condutividade elétrica da solução e como no cálculo da CTC considera-se esse volume e a concentração final de Mg^{2+} , este mecanismo acarretaria em uma relativa diminuição da CTC. Novamente neste caso, o conhecimento da composição do pó de rocha e do fundamento do método é essencial para correta interpretação dos resultados. O método da troca compulsiva para determinar a CTC é realizado a partir da saturação das cargas do solo com bário (Ba^{2+}) e posterior troca com o íon Mg^{2+} , ou seja, através de um cátion índice e não pela estimativa da soma dos cátions em solução. Além disto, sua determinação é feita ao pH do solo e com concentrações eletrolíticas próximas às encontradas em condições de campo, por isso considera-se uma determinação direta da CTC. Como pH e força iônica da solução são as variáveis que afetam as cargas do solo (Tessense e

Shamshuddin, 1987), o método da troca compulsiva tem sido recomendado porque não altera tais condições (Fauziah et al., 1997), além de ser uma medida precisa, direta e repetível da CTC do solo (Summer e Miller, 1996; Ross e Ketterings, 2011). Este método é amplamente reconhecido, porém é utilizado geralmente em pesquisas, pois é trabalhoso e segundo Gillman (1979) é inadequado para trabalho de rotina por ser possível determinar apenas poucas amostras por semana.

Em solos tropicais altamente intemperizados, o tipo de argila dominante são minerais 1:1, predominantemente caulinita, e óxidos de ferro e alumínio, que são coloides de carga variável. Portanto, alterações no pH e na concentração eletrolítica da solução afetam primordialmente as cargas desses solos, aumentando-as onde o pH da solução extratora for elevado. Este fato intensifica a ideia de uma superestimativa da CTC determinada pela resina trocadora de íons, onde há mudanças nas condições originais da solução do solo. E em comparação, explica os valores mais baixos de CTC determinados pelo método da troca compulsiva.

Solos extraídos com soluções não tamponadas representam os verdadeiros valores de CTC (Bache, 1979; Gillman, 1979). E ainda, métodos que estimam a CTC do solo a partir da soma de cátions podem representar valores irreais, principalmente se foram fertilizados ou receberam calcário recentemente, a menos que os cátions não trocáveis possam ser separados dos cátions trocáveis (Fauziah et al. 1997).

A determinação da CTC pelo método da adsorção de céσιο (Cs) apresentou valores inferiores àqueles determinados pela resina e mais próximos do método da troca compulsiva, e também sem alteração após aplicação do pó de rocha. A avaliação da capacidade de troca de cátions pela adsorção de Cs permite determinar as cargas permanente e variável do solo. O método está fundamentado na alta seletividade do íon Cs^+ com o complexo de esfera interna nos poros ditrigonais das superfícies siloxanas dos filossilicatos 2:1.

A seletividade do Cs é ainda aumentada quando o lítio (Li^+) é o cátion trocador seguido de uma secagem do material adsorvente, havendo uma troca iônica de Li para extrair o Cs dos grupos funcionais hidroxila. Logo após, troca-se o Cs adsorvido com o íon amônio (NH_4^+) que consegue penetrar a cavidade siloxana (Weber et al., 2005).

Apesar do ajuste no pH (para 6) da solução extratora da metodologia da adsorção de Cs, esse método mostra semelhança com a troca compulsiva por não fazer uso de soluções ácidas e basear-se na determinação da CTC por um cátion índice. Em solos brasileiros, embora pouco utilizado, este método tem apresentado resultados satisfatórios em trabalhos que demonstram a importância da determinação da origem das cargas elétricas do solo (Chorover e Sposito, 1995; Fontes e Sposito, 1995; Peixoto et al., 1995; Weber et al., 2005; Cunha et al., 2014).

Os valores de CTC determinados pela adsorção de Cs estão de acordo com os resultados encontrados por Weber et al. (2005) e Cunha et al. (2014) que também avaliaram Latossolos com assembleia mineralógica semelhante ao solo desse trabalho.

No método do KCl 1 mol L^{-1} , igualmente ao método da adsorção de céσιο, não houve alteração na CTC do solo com a aplicação de 16 Mg ha^{-1} , sendo que os valores entre essas metodologias foram semelhantes.

O extrato de KCl passou a ter interesse na análise de solo por permitir a determinação direta do alumínio trocável, através de uma simples titulação acidimétrica, quando essa determinação se tornou referência para recomendação de calagem de solos tropicais. A solução de KCl é também eficaz para extrair cálcio e magnésio trocáveis do solo, e no Estado de São Paulo os teores desses elementos obtidos com a extração de KCl 1 mol L^{-1} são semelhantes aos determinados em extratos de NH_4Cl e aqueles da resina de troca iônica (Raij et al., 2001).

A determinação da CTC pelo método do KCl 1 mol L^{-1} mostra-se interessante para solos remineralizados por utilizar um sal neutro como extrator, o que representa uma possibilidade muito menor de dissolução dos minerais do pó de rocha e ainda, pela simplicidade de aparelhos e reagentes utilizados, é uma análise possível de ser realizada

em muitos laboratórios. Segundo Embrapa (1997) a pequena solubilidade dos carbonatos alcalino-terrosos no KCl 1 mol L⁻¹ possibilita seu emprego mesmo em solos onde foi aplicado calcário. Contudo, para isto a solução extratora de KCl 1 mol L⁻¹ deve estar com pH > 5,5; pois uma solução acima desse valor indica a presença de carbonatos que reduz a extração de alumínio (Cantarella et al., 1981).

Apenas para ilustrar a necessidade de conhecimento dos métodos de determinação de elementos trocáveis em solos e a natureza do solo em análise para que ocorra uma interpretação correta, autores brasileiros demonstram que o método do KCl pode superestimar o teor de Al trocável em solos com presença apreciável de filossilicatos 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (EHE ou VHE), pois deslocaria o Al dos polímeros entrecamadas (Cunha et al., 2014); Marques et al, 2016).

A CTC do solo que recebeu aplicação de pó de rocha há sete anos com 4,5 Mg ha⁻¹ (experimento 2) não mostrou alteração em nenhum dos métodos utilizados para a sua determinação, sendo que, diferente do que foi observado no experimento 1, os valores de CTC obtidos pelo método da troca compulsiva foram superiores àqueles obtidos pelos demais métodos, e estes últimos apresentaram valores semelhantes. Estes resultados corroboram a ideia de que um artefato metodológico seja responsável pelo aumento de CTC determinada pela resina trocadora de íons. Para que o mesmo artefato ocorresse nestas amostras, seria preciso que houvesse uma certa quantidade de grãos minerais do pó de rocha presente na amostra com tamanho suficiente para ficarem retidos na peneira de recuperação da resina. Como a aplicação do pó de rocha ocorreu há tempo suficiente para que grande parte dos grãos já tenham sido dissolvidos e ainda, pela dose pequena aplicada (4,5 Mg ha⁻¹), a geração deste artefato metodológico não foi constatada.

Ainda sobre os valores de CTC determinados pela troca compulsiva serem superiores aos demais, Gillman e Sumpter (1986) relataram que em solos tropicais úmidos a adição de SO₄²⁻ pode aumentar o pH do solo. Como também, em determinados solos, a somatória dos cátions trocáveis com cloreto de bário é maior que em extratores a pH 7, como em acetato de amônio, por causa do aumento de cargas negativas com este extrator, elevando o pH relativamente ao pH da solução de BaCl₂ e adsorção específica do íon Cl⁻ (Camargo et al., 2009). O que pode explicar os resultados encontrados neste trabalho, pois quando considerou a CTC total [SB + (Al+H)] nas metodologias da resina e do extrator KCl os valores chegaram a 36,9 mmolc dm⁻³ (0 t ha⁻¹) e 36,6 mmolc dm⁻³ (4,5 t ha⁻¹); e 50,3 mmolc dm⁻³ (0 t ha⁻¹) e 45,7 mmolc dm⁻³ (4,5 t ha⁻¹), respectivamente. Valores esses que são mais próximos aos determinados pela troca compulsiva. Dessa forma, acredita-se que, embora o método seja preconizado por determinar a CTC nas condições de pH do solo, para esse caso específico, ou seja, um solo arenoso altamente intemperizado, ácido e com predominância de cargas variáveis, parece que houve aumento na densidade de cargas pela elevação do pH durante o procedimento pelas possíveis razões apontadas acima, já relatadas por outros autores.

3.4.5. Efeitos na mineralogia do solo

A análise mineralógica do solo após aplicação de 16 Mg ha⁻¹ realizada por DRX em todos os períodos de avaliação mostra minerais oriundos do pó de rocha nas frações areia e silte, que representam a maior parte da massa desse material. Não há reflexo do carbonato de magnésio (dolomita) em nenhuma das coletas, sendo possível que esse mineral tenha sido dissolvido completamente, ou ainda, que a quantidade destes minerais presente na amostra de solo tenha sido menor que o mínimo para detecção por este método (5% da massa da amostra).

A difratometria de raios X de rotina permite identificar apenas sólidos cristalinos. Possíveis alterações mineralógicas no solo que tenham ocorrido em curto período seriam manifestadas como fase amorfa, que apresenta

reflexos bem irregulares. Assim, como destacado por Schwertmann (1973), a identificação de óxidos não cristalino por DRX é limitada.

Silva (2016) avaliando alterações mineralógicas no solo após 1 ano da aplicação de basalto utilizando-se de extração seletiva de Fe e Al, observou incremento nesses teores quando extraídos por oxalato de amônio, que indica a presença de minerais de baixa cristalinidade (Schwertmann et al., 1982). Mas, igualmente a esse trabalho, não identificou através do DRX a neoformação de coloides, apenas alterações na intensidade dos reflexos dos minerais.

No DRX do solo que recebeu pó de rocha após 7 anos com 4,5 Mg ha⁻¹ não foi possível identificar minerais do pó de rocha na camada de 0,2-0,4 m em nenhuma das frações do solo. Isso pode ter ocorrido pela dissolução dos minerais no solo e/ou tais minerais estão presentes no solo, mas em quantidade menor a detectada pelo difratômetro (< 5% da massa total da amostra). Assim como no experimento 1, não foi identificada através do DRX alterações mineralógicas no solo que recebeu pó de rocha.

3.5. Conclusões

A aplicação do pó de rocha causou elevação do pH e da soma de bases do solo e redução da acidez potencial no solo sob manejo agroecológico em menos de 180 dias após a aplicação. O aumento na capacidade de troca de cátions desse solo após aplicação do pó de rocha foi verificado apenas quando a metodologia da resina trocadora de íons foi utilizada para sua determinação. Os métodos da troca compulsiva, adsorção de Cs e extrator KCl 1 mol L⁻¹, que não utilizam soluções ácidas, não demonstraram variação expressiva na CTC.

Em solo que recebeu aplicação de pó de rocha há sete anos, não se verificou alterações na CTC em nenhuma das metodologias.

O desenvolvimento de artefato metodológico durante o processo analítico na determinação da CTC pela resina trocadora de íons promove uma superestimativa. Esta é a hipótese mais evidente para o aumento da CTC observada nesse trabalho.

Não foi identificada alterações mineralógicas pelo DRX nos solos que receberam o pó de rocha.

Referências

- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., De Moraes Gonçalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*. 22, 711-728.
- Anderson, S.J., Sposito, G. 1991. Cesium adsorption methods for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society of America Journal*, Madison. 55, 1569-1576.
- Bache, B.W. 1976. The measurement of cation exchange capacity of soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 27, 273-280.
- Beerling, D.F., Leake, J.R., Long, S.P., Scholes, J.D., Ton, J., Nelson, P.N., Bird, M.I., Kantzas, E., Taylor, L.L., Sarkar, B., Kelland, M., DeLucia, E., Kantola, I., Müller, C., Rau, G.H., Hansen, J. 2018. Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security *Nat. Plants*. 4, 138-147.
- Berner, R.A. 1978. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *American Journal of Science*. 278, 1235-1252.

Birkeland, P.W. 1974. *Pedology, weathering and geomorphological research*. New York, Oxford: Oxford University Press. 285p.

BRASIL. Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. *Diário Oficial da União, Brasília-DF. Seção 1 – 11 de Dez. de 2013, 1p. (Publicação Original)*.

Brassioli, F.B., Prado, R.M., Fernandes, F.M. 2009. Avaliação agronômica da escória de siderurgia na cana-de-açúcar durante cinco ciclos de produção. *Bragantia*. 68, 381-387.

Brindley, G.W., Brown, G. 1980. X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In: Brindley, G.W., Brown, G. Eds. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, 305-356.

Casey, W.H., Bunker, B. 1990. Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: Hochella, M.F., White, A.F. (Eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Mineral. Sot. Am., Rev. Mineral. 23, 391-426.

Cantarella, H., Dechen, A.R., RAIJ, B. van. 1981. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. *Bragantia*. 10,189-192.

Chen, Pei-Yuan. 1977. *Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Mineral in Clays and Associated Rocks*. Front Cover. Geological Survey. 67p.

Chorover, J., Sposito, G. 1995. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59, 875-884.

Cunha, J.C., Ruiz, H.A., Freire, M.B.G dos S., Alvarez V., V.H., Fernandes, R.B.A. 2014. Quantification of permanent and variable charges in reference soils of the state of Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 38, 1162-1169.

Dixon, J.B., Weed, S.B. 1989. *Minerals in soil environments (2.ed)*. Madison, Soil Science Society of America Published. 1224p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. *Manual de métodos de análises de solo (2.ed)*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 212p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2018. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 5.ed. revisada e ampliada, Brasília, e-book.

Fauziah, C.I., Jamilah, I., Syed Omar, S.R. 1997. An evaluation of cation exchange capacity methods for acid tropical soils. *Pertanika Journal of tropical agricultural science*. 20, 113-119.

Fontes, M.P.F., Sposito, G. 1995. Medição da densidade de carga estrutural acessível em Latossolos brasileiros com diferentes mineralogias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Anais... Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa/Sociedade Brasileira de Ciência do Solo .292-294.

Gillman, G.P. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Australian Journal Soil Research*. 17, 129-139.

Gillman, G.P. 1980. The effect of crushed basalt scoria on the cation exchange properties of highly weathered soil. *Soil Science Society of American Journal*. 44, 465-468.

Gillman, G.P., Sumpter, E.A. 1986. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Australian Journal of Soil Research, Melbourne*. 24, 61-66.

Gillman, G.P., Burkett, D.C., Coventry, R.J. 2002. Amending highly weathered soils with finely ground basalt rock. *Applied Geochem*. 17, 987-1001.

Grayston, S.J., Vaughan, D., Jones, D. 1997. Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: The importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Applied Soil Ecology*. 5, 29-56.

Harley, A.D., Gilkes, R.J. 2000. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 56, 11–36.

Huang, P.M., Jackson, M.L. 1965. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. 29, 661-665.

Lasaga, A. C., Blum, A. E. 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 50, 2363-2379.

Leonardos, O.H., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I. 1987. The use of ground rocks in laterite systems: an improvement to the use of conventional soluble fertilizers. *Chemical Geology*. 60, 361-370.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: Wiley Interscience. 449p.

Lopes, O.M.M., Costa, L.G., Lopes-Assad, M.L. 2013. Solubilização de pó de basalto por meio de vinhaça: variação de pH e nutrientes disponíveis. *Engenharia Ambiental*. 10, 175-188.

Martins, E.S., Resende, A.V., Oliveira, C.G., Furtini Neto, A.E. 2010. Materiais Silicáticos como Fontes Regionais de Nutrientes e Condicionadores de Solos. In: Fernandes, F.R.C, Luz, A.B. da, Castilhos, Z.C. (Org.). *Agrominerais para o Brasil*. 1ed. Rio de Janeiro, RJ: CETEM. 1, 89-104.

Martins, V., Gonçalves, A.S.F., Marchi, G., Guilherme, L.R.G., Martins, É. de S. 2015. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. *Pesquisa Agropecuária Tropical*. 45, 66-72.

Manning, D.A.C., Baptista, J., Limon, M.S., Brandt, K. 2017. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. *Science of the Total Environment*. 574, 476-481.

Match! - Phase Identification from Powder Diffraction, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match>

Mehra, O.P., Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Minerals*. 7, 317-327.

Melo, V.F., Uchôa, S.C.P., Dias, F.O., Barbosa, G.F. 2012. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. *Acta Amazonica*. 42, 471-476.

Mendes, J.S., Chaves, L.H.G., Fernandes, J.D., Chaves, I.B. 2015. Using MB-4 rock powder, poultry litter biochar, silicate and calcium carbonate to amend different soil types. *Australian Journal of Crop Science*. 10, 987-995.

Peixoto, R.T.G. 1995. Surface chemical properties of Oxisols derived from Paraná basalt (Brazil). Thesis (Ph.D.) - Graduate School of the Ohio State University, Ohio. 188p.

Pinheiro, S., Barreto, S.B. 1996. MB-4: Agricultura sustentável, trofobiose e biofertilizantes. Fundação Juquira Candiru, 273p.

R Core Team. 2017. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Available in <https://www.R-project.org/>. Access 29, September, 2019.

Raij, B. Van, Andrade, J.C., Cantarella, H., Quaggio, J. A. 2001. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico. 285p.

Richter, D.B., Neung-Whan, O., Fimmen, R., Jackson, J. 2007. The rhizosphere and soil formation. Cap. 8, 179-200p. In Gardon, Z.G.; Whitbeck, J.L. *The rhizosphere: an ecological perspective*. Elsevier Academic Press, Burlington.

Robarge, W.P. 2006. Minerals: solubility. *Encyclopedia of Soil Science*. 1092-1095.

- Ross, D.S., Ketterings, Q. 2011. Recommended methods for determining soil cation exchange capacity - Chapter 9. Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States. Cooperative Bulletin No. 493.
- Santos, R.D. dos, Lemos, R.C. de, Santos, H.G. dos, Ker, J.C., Anjos, L.H.C. dos, Shimizu, S.H. 2013. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 6.ed. revisada e ampliada. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 100p.
- Schwertmann, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soil. Canadian Journal of Soil. Science. 53, 244-248.
- Schwertmann, U., Schulze, D.G., Murad, E. 1982. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction and mössbauer spectroscopy. Soil Science Society of America Journal. 46, 869-875.
- Souza, M.E.P., Carvalho, A.M.X., Deribelari, D.C., Jucksch, I., Brown, G.G., Mendonça, E.S., Cardoso, I.M. 2013. Vermicomposting with rock powder increases plant growth. Applied soil ecology. 69, 56-60.
- Souza, F.N.S., Oliveira, C.G. de, Martins, E. de S., Alves, J. M. 2017. Efeito condicionador e nutricional de um remineralizador de solos obtido de resíduo de mineração. Revista Agri-Environmental Sciences. 3, 1-13.
- Sposito, G. 1989. The Chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 277p.
- Summer, M.E., Miller, W.P. 1996. Cation Exchange Capacity and Exchange coefficient. pp 1201-1229. In: Sparks, D.L. (Ed) Methods of soil analysis, part 3. ASA, SSSA, Madison, Wisconsin, USA.
- Tessense, E., Shamshuddin, J. 1982. Characteristics related to charges in Oxisols of Peninsular of Malaysia. Pedologie. 32, 85-106.
- Tito, G.A., Chaves, L.H.G., Carvalho, H.O., Azevedo, N.C. 1997. Aplicação de bentonita em um Regossolo eutrófico. II - Efeitos sobre as propriedades químicas do solo. Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental. 1, 25-27.
- Toscani, R.G.S., Campos, J.E.G. 2017. Uso de pó de basalto e rocha fosfatada como remineralizadores em solos intensamente intemperizados. Geociências. 36, 259-274.
- Van Straaten, P. 2006. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. Anais da Academia Brasileira de Ciências. 78, 731-747.
- Webe, O.L.S., Chitolina, J.C, Camargo, O.A., Alleoni, L.R.F. 2005. Método da adsorção de céσιο para determinação da carga estrutural em solos altamente intemperizados. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 64, 109-113.