

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

Dissolução de grãos minerais em colunas de solo

**Jean Braga Bueno Reis**

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

Piracicaba  
2022

Jean Braga Bueno Reis  
Bacharel em Geologia

## Dissolução de grãos minerais em colunas de solo

Versão revisada de acordo com a CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

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

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

Piracicaba  
2022

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

Reis, Jean Braga Bueno

Dissolução de grãos minerais em colunas de solo / Jean Braga Bueno  
Reis. - - versão revisada de acordo com a CoPGr de 2011 - - Piracicaba,  
2022.

46 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz  
de Queiroz".

1. Intemperismo 2. Dissolução 3. Pó de rocha 4. Espectroscopia de  
raios-X de energia dispersiva I. Título

## Dedicatória

À Maria Rodrigues Bueno, falecida em 12 de outubro de 2021, quem aguardou ansiosamente por este momento e vai contemplá-lo do reino dos céus,

Eu dedico.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Angela, por todo amor, carinho e apoio incondicional.

À minha irmã Larissa, pelo constante apoio e todas as palavras de encorajamento necessárias.

Ao meu pai Claudio, por todo o suporte mesmo à distância.

Ao meu orientador, professor Antonio Carlos de Azevedo, um verdadeiro exemplo de educador, por todos os ensinamentos, discussões, científicas ou não, todo o conhecimento transmitido e a confiança em mim depositada. Pela compreensão de nossas limitações e lutas individuais, além de toda a paciência.

À Betânia, pela amizade e por todas as conversas encorajadoras me lembrando da minha própria capacidade, além de todo o apoio, não apenas verbal, o qual me ajudou a por meu experimento em movimento assim como diversas análises.

À Beatriz, pela amizade e risadas entre palavras de encorajamento, enquanto discutíamos os mais diversos assuntos.

À Juliana Arthuso, parceira durante grande parte desta pandemia, um pilar que cuidou e me apoiou até nos meus piores momentos.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Mineralogia do Solo, Thairis, Jacqueline, Clênia, Luis, Raísa, Raissa, Monica, Juliana e Victória, pelo compartilhamento de conhecimentos e toda a diversão e acolhimento que este grupo proporciona.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” ESALQ – USP, o Departamento de Ciência do Solo e o Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

À professora Renata Alcarde Semarini pelo auxílio na estatística.

Aos funcionários do departamento, Marina Colzato, Leandro e Rossi pela ajuda nas análises.

Ao Gabriel que por quase três anos me atura como companheiro de apartamento.

Às amigas Aline Martins Alonso, Karen Stelzer e Raissa Rotolo, distantes mas sempre presentes em pensamento, as quais me acolhem nos momentos que me sinto mais perdido.

Aos amigos Diego, Raphael, Raphael, Rafael, Carlos, Fabrício, Luiz, Douglas, Geraldo, Caio e Maiara.

Eu agradeço.

Uma parte de mim  
é todo mundo:  
outra parte é ninguém:  
fundo sem fundo.

Uma parte de mim  
é multidão:  
outra parte estranheza  
e solidão.

Uma parte de mim  
pesa, pondera:  
outra parte  
delira.

Uma parte de mim  
almoça e janta:  
outra parte  
se espanta.

Uma parte de mim  
é permanente:  
outra parte  
se sabe de repente.

Uma parte de mim  
é só vertigem:  
outra parte,  
língua.

Traduzir uma parte  
na outra parte  
- que é uma questão  
de vida ou morte -  
será arte?

Traduzir-se - Ferreira Gullar

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>10</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1. DISSOLUÇÃO DE FELDSPATOS.....	11
1.2. ÁCIDOS ORGÂNICOS NO SOLO.....	13
1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	14
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>23</b>
4.1. FELDSPATO POTÁSSICO .....	23
4.2. GRÃOS DE ROCHA .....	30
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>43</b>

## RESUMO

### **Dissolução de grãos minerais em colunas de solo**

A espacialização das áreas de dissolução preferencial nos grãos dos pós de rocha possui grande potencial, tanto para o entendimento do seu mecanismo de ação no solo, quanto para a criação de tecnologias que permitam maior controle das taxas de dissolução dos grãos de rochas neste ambiente. Neste trabalho avaliamos o uso de metodologia que permite semi quantificar a dissolução “in situ” em escala micrométrica na superfície de um único grão de rocha ou mineral imerso no meio reativo, seja ele solo, água, rizosfera, ou qualquer outro tipo de experimento. Com este método é possível 1) recuperar o grão após exposição ao intemperismo, e 2) mapear semi-quantitativamente os elementos na superfície do grão exatamente no mesmo local, antes e depois de sua exposição ao meio. Para isso, grãos de basalto, fonolito, granito e do mineral feldspato, na fração AMG foram fixados em resina e imersos em colunas de solo por doze semanas. Durante este período, as colunas foram lixiviadas 1 (uma) vez por semana com diferentes soluções: água deionizada, ácido cítrico e ácido málico (ambos  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). As superfícies dos grãos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS), permitindo semi-quantificar os elementos nas mesmas áreas antes e após as doze semanas de experimento, além do teste pareado de Wilcoxon para analisar os resultados. As leituras por EDS para os grãos de feldspato apresentaram diferença significativa para ferro alumínio e sódio, explicadas pela estabilidade do alumínio na estrutura tetraedral dos feldspatos, a incorporação de ferro proveniente do meio reativo e a facilidade na remoção de sódio da estrutura. Foi estimado que os minerais mais reativos dos grãos de rocha foram nefelina, piroxênios e plagioclásios, os quais apresentaram reduções nas intensidades dos picos nos difratogramas, assim como a redução nas leituras por EDS de Ca, Na e Al. O meio reativo foi capaz de intemperizar os grãos, assim como a técnica de EDS capaz de identificar tais alterações na superfície dos minerais.

Palavras-chave: Intemperismo, Pó de rocha, Lixiviação, Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva



## ABSTRACT

### **Dissolution of mineral grains in soil columns**

The spatialization of preferential dissolution areas in rock powder grains has great potential, both for understanding its mechanism of action in the soil, and for the creation of technologies that allow greater control of the dissolution rates for rock grains in this environment. This work evaluates a methodology that allows semi-quantification of "in situ" dissolution on a micrometric scale on the surface of a single grain of rock or mineral immersed in reactive medium, be it soil, water, rhizosphere, or any other type of experiment. With this method it is possible to 1) recover the grain after exposure to weathering, and 2) semi-quantitatively map the elements on the grain surface in exactly the same place, before and after its exposure to the medium. For this purpose, basalt, phonolite, granite and feldspar mineral grains in very coarse sand fraction were fixed in resin and immersed in soil columns for twelve weeks. During this period, the columns were leached once a week with different solutions: deionized water, citric and malic acid (both  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Grain surfaces were analyzed by scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), allowing semi-quantification of elements in the same areas before and after the twelve weeks of the experiment, in addition to the Wilcoxon paired test to analyze the results. The EDS readings for feldspar grains showed a significant difference for aluminum, iron and sodium, explained by the stability of aluminum in the tetrahedral structure of feldspars, the incorporation of iron from the reactive medium and the ease in removing sodium from the structure. It was estimated that the most reactive minerals in the rock grains were nepheline, pyroxene and plagioclase, which showed reductions in peak intensities in diffractograms, as well as reductions in EDS readings of Ca, Na and Al. The reactive medium was able to weather the grains, as well as the EDS technique able to identify such alterations on the mineral surface.

Keywords: Weathering, Rock powder, Leaching, Energy dispersive X-ray spectroscopy

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura "cranckshaft" de feldspatos (superior), onde os tetraedros de silício se ligam a 3 (a), 2 (b), 1 (c) ou nenhum (d) tetraedro de alumínio (al-o-si). Retirado de (yang et al., 2013) .....	13
Figura 2. Exemplo de grão fixado em placa de resina.....	21
Figura 3. Exemplo de imagens da superfície dos grãos de feldspato potássico. Figuras a e c (antes da reação), b e d (depois da reação) de um cristal inserido em coluna lixiviada por água deionizada.....	25
Figura 4. Exemplo de imagens dos grãos de feldspato potássico. Figuras a (antes) e b (depois): mineral lixiviado com ácido cítrico. Figuras c (antes) e d (depois): mineral lixiviado com ácido málico. ....	26
Figura 5. Leituras de alumínio por sem-eds. O par de pontos em cada amostra representa as leituras de “antes” e “depois” .....	28
Figura 6. Leitura de ferro por sem-eds para os grãos de alcali feldspato. ....	29
Figura 7. Influência da solução lixiviante na liberação de alumínio, em diferentes configurações de solo + rocha utilizadas. Quanto mais próxima de 0, maior a influência da solução.....	29
Figura 8. Exemplos de pares imagens dos grãos e rocha. Figuras a (antes) e b (depois): lixiviação com água deionizada. Figuras c (antes) e d (depois): lixiviação com ácido cítrico. Figuras e (antes) e f (depois): lixiviação com ácido málico.....	32
Figura 9. Leituras de cálcio por eds nos grãos de rocha.....	33
Figura 10. Leituras de alumínio nos grãos de rocha.....	34
Figura 11. Leituras de sódio e ferro em grãos de rocha por eds. Destaque para o contraste entre os teores em amostras de granito que podem indicar uma dissolução preferencial de albita naquele grão.....	34
Figura 12. Concentração de cálcio lida por icp-ms nas amostras de lixiviado. Cada semana engloba todos os tratamentos juntos. É possível observar a do impacto das soluções de ácidos orgânicos na lixiviação, comparado à água. ....	35
Figura 13. Difratoograma do fonolito. Identificação dos minerais: bio – biotita, mont – montmorillonita, smc - smectita, san – sanidina, cor – corundum, leu – leucita, nph – nefelina.....	36
Figura 14. Difratoograma do basalto. Identificação dos minerais: cor – corundum, anor – anortita, alb – albita, dio – diopsídio, aug – augita, ilm – ilmenita, mgn - magnetita .....	37
Figura 15. Difratoograma do granito. Identificação dos minerais: msc – muscovita, cor – corundum, anor – anortita, alb – albita, qtz – quartzo, micr – microclina, dio – diopsídio, aug – augita, pig - pigeonita.....	38

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química total do pó de rocha aplicado às colunas/grãos de rocha .....	<b>19</b>
Tabela 2. Composição química total dos grãos de alcali-feldspato utilizados .....	<b>19</b>
Tabela 3. Composição química total do solo utilizado no experimento. ....	<b>19</b>
Tabela 4. Constantes de equilíbrio dos complexos ácido orgânico-metal, retiradas de SMITH; MARTELL (1989), assumindo 25 °C e zero força iônica. M:L:H representa a relação metal-ligante-próton do complexo, respectivamente.....	<b>20</b>
Tabela 5. pKa dos ácidos cítrico e málico à 20°C. ....	<b>20</b>
Tabela 6. Leituras por EDS para grãos de alcali feldspato antes e após reação com o meio reativo com diferentes soluções lixiviantes., em percentual (%). ....	<b>23</b>
Tabela 7. Química total do feldspato convertida de óxidos para percentual dos elementos, de modo a ser comparável às leituras por EDS.....	<b>23</b>
Tabela 8. Teste de sinal pareado ranqueado de Wilcoxon realizado para os grãos de alcali feldspato. ....	<b>25</b>
Tabela 9. Amplitude máxima de penetração do feixe seguindo a equação de (KANAYAT; OKAYAMA, 1972) e adaptada por (GOLDSTEIN et al., 2017; REED, 2005).....	<b>27</b>
Tabela 10. Leituras por EDS para os grãos de rocha, antes e após reação, em percentuais (%). ....	<b>30</b>
Tabela 11. Química total das rochas, convertidas para percentual dos elementos, de modo a compará-las com as leituras por EDS.....	<b>30</b>
Tabela 12. Teste de sinal pareado ranqueado de Wilcoxon realizado para os grãos de rocha. ....	<b>31</b>
Tabela 13. Compilação dos parâmetros para estimar as taxas de dissolução de diversos minerais. Dados de feldspatos e feldspatóides retirados de PALANDRI & KHARAKA (2004), piroxênios e anfibólios retirados de BRANTLEY & CHEN (1995) e muscovita e biotita de NAGY (1995) .....	<b>39</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de rochas pulverizadas aplicadas ao solo tem sido proposta em função de vários efeitos, como consumo de carbono atmosférico, fornecimento de nutrientes para plantas e neutralização de acidez. Todos estes efeitos dependem da solubilização das partículas. O aumento da área superficial específica (ASE) pela diminuição do tamanho das partículas é a estratégia geralmente adotada. No entanto, o gasto de energia para diminuição das partículas de rochas aumenta grandemente com a diminuição do tamanho da partícula resultante. No entanto, outras estratégias, como a modificação no formato da partícula, interferem na cinética de dissolução de partículas. Por exemplo, (HSU; WU, 2021) demonstraram que para fluxos lentos, como ocorrem nos poros do solo, as partículas esféricas possuem dissolução mais lenta. Portanto, a compreensão da dissolução da superfície de grãos minerais em um sistema complexo é essencial para avanço da tecnologia de uso de pós de rocha. Apesar de ser bem compreendida em laboratório para minerais puros (BRANTLEY; WHITE; KUBICKI, 2008; FISCHER; ARVIDSON; LÜTTGE, 2012; ZHANG et al., 2018), as reações de dissolução do pó de rocha em sistemas complexos como o solo ainda não são bem entendidas (SVERDRUP, 2009; VAN STRAATEN, 2006). A dificuldade em modelar tais taxas se provou um grande desafio devido à complexidade do sistema solo. Esta complexidade ocorre devido à vários fatores, dentre eles à constante alteração da atividade iônica da solução do solo e a alteração da superfície durante o processo de dissolução (PUTNIS; RUIZ-AGUDO, 2013).

É de extrema importância conhecer como essas reações ocorrem em sistemas mais simples e evoluir no entendimento da complexidade do sistema até que possamos compreender e modelar como ocorre a dissolução dos minerais após a aplicação de diferentes pós de rocha em sistemas agrícolas, com diferentes tipos de solos. Para isso, o grupo de pesquisa tem desenvolvido estudos de dissolução em diferentes sistemas, desde dissolução em vitro até aplicação em campo. Esta pesquisa visa semi quantificar “in situ” a dissolução de pós de rocha e mineral depositados em colunas de solo, com e sem a utilização de ácidos orgânicos.

A partir do conceito de observações microscópicas da reatividade das superfícies em tempo real (NOIRIEL et al., 2019; NOIRIEL; OURSIN; DAVAL, 2020), um experimento foi idealizado para abordar observações temporais da dissolução em sistemas complexos (solo-rocha-planta), mas sem a presença de técnicas de análise avançadas. Embora existam metodologias mais poderosas como as de luz síncrotron, escolhemos a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS), já bem estabelecida, para que o experimento como um todo possa ser acessível e reproduzível como um todo. Além disto, o tamanho do grão na SEM é grande o bastante para permitir a recuperação visual por catação.

### 1.1. DISSOLUÇÃO DE FELDSPATOS

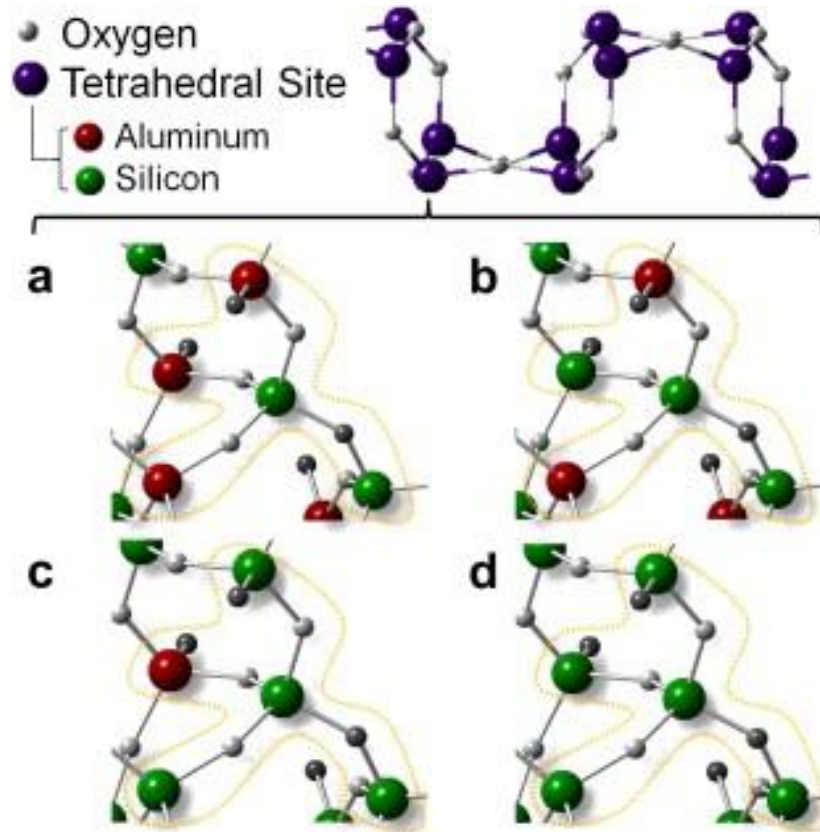
Feldspatos são os minerais mais abundantes da litosfera. Tais minerais fazem parte da mineralogia de uma vasta quantidade de rochas e suas características e propriedades ainda são amplamente estudadas por diversos autores. Os seus mecanismos de dissolução continuam sendo alvo de diversas pesquisas devido ao seu papel como fonte de nutrientes para sistemas agrícolas e plantas de forma geral (BAKKEN; GAUTNEB; MYHR, 1997; CICERI et al., 2017; CICERI; MANNING; ALLANORE, 2015; MANNING, 2010; MANNING; THEODORO, 2018; TANVAR; DHAWAN, 2020; WALLANDER et al., 1999; ZHAI et al., 2021), seu potencial de sequestro e armazenamento de CO<sub>2</sub> (LU et al., 2013; YANG; MIN; JUN, 2013) e a compreensão de cinética de dissolução de

minerais em processos naturais e de laboratório, de forma geral (BRANTLEY; WHITE; KUBICKI, 2008; BUSENBERG; CLEMENCY, 1976; HELLMANN et al., 2012; HELLMANN; TISSERAND, 2006; LANGE et al., 2021; PARRY et al., 2014; QIN; BECKINGHAM, 2020; YANG et al., 2013; YANG; MIN; JUN, 2014).

Sua estrutura foi definida inicialmente para a sanidina, por TAYLOR (1933), como cadeias de tetraedros de silício ou alumínio que se estendem pelo eixo x, ligadas à outros 4 tetraedros, formando os “cantos” da estrutura, por um átomo de oxigênio, representado de forma simplificada por T-O-T onde T representa um tetraedro e O, um oxigênio. Tal estrutura ficou conhecida como “crankshaft”, ilustrada na figura 1.

As ligações T-O-T são consideradas as mais relevantes para a cinética de dissolução de feldspatos pois o ataque aos oxigênios desfaz a malha estrutural. Tetraedros de Si formam ligações mais estáveis com oxigênio devido à menor quantidade de cargas negativas na estrutura, quando comparado às ligações Al-O. Dessa forma, a quantidade das ligações Si-O hidrolisadas define a taxa de dissolução de feldspatos tanto em condições ácidas ou básicas, assim como a razão da taxa de liberação de alumínio e silício reflete a diferença de sítios reativos de Si-O-Si na estrutura do cristal. Em álcali-feldspatos, a sua razão 1:3 Al:Si é constante, diferente de plagioclásios, limitando a influência da composição na dissolução à substituição de K por Na. No entanto, as ligações fracas feitas por ambos os cátions são mais facilmente quebradas e não causam a imediata destruição da malha estrutural (LANGE et al., 2021; YANG et al., 2013).

YANG et al. (2014) observam, ao comparar a dissolução de microclina, sanidina e albita por espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que microclina e albita, apesar de diferença significativa em suas composições, possuem um ordenamento Al/Si semelhante, resultando em incongruências semelhantes de dissolução. Enquanto sanidina, com composição semelhante à microclina, mas com estrutura mais desordenada, possui grau maior de incongruência na dissolução.



**Figura 1.** Estrutura "Cranckshaft" de feldspatos (superior), onde os tetraedros de silício se ligam a 3 (a), 2 (b), 1 (c) ou nenhum (d) tetraedro de alumínio (Al-O-Si). Retirado de (YANG et al., 2013)

## 1.2. ÁCIDOS ORGÂNICOS NO SOLO

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são compostos contendo um ou mais radicais carboxílicos. Tais ácidos fazem parte de diversos processos que ocorrem no solo, como a complexação de metais tóxicos para as plantas, mobilização de cátions e nutrientes, o desenvolvimento microbiano na rizosfera e a dissolução de minerais do solo. (JONES, 1998)

Estudos sobre a exsudação de ácidos orgânicos, apesar de usar culturas que facilitem a coleta e análise de dados, podem não representar de forma adequada as condições reais dos processos no solo. Um dos argumentos criticando a eficácia de tais experimentos é o fato de o crescimento de raízes em condições de experimento são morfologicamente e fisiologicamente muito diferentes daquelas desenvolvidas em condições reais. Por exemplo, a falta de impedância mecânica, stress hídrico e padrões de ramificação diferentes. (JONES, 1998)

A fase sólida possui alta capacidade e afinidade de adsorção de ácidos orgânicos, como por exemplo, citrato e malato. (JONES et al., 2003)

Estudos mostram que há uma predominância de ácido oxálico, cítrico e málico em tecido vegetal, classificados como ácidos alifáticos de baixo peso molecular. Sua concentração depende do tipo de fixação que ocorre nas plantas. A concentração destes ácidos no citosol varia entre 10 e 20 mmol, com a possibilidade de aumentar se houver deficiência nutricional ou concentração de Al em níveis tóxicos. No entanto, a concentração média para esses ácidos na solução do solo varia entre 1-100  $\mu\text{m}$ . (DAKORA; PHILLIPS, 2002; JONES, 1998; JONES et al., 2003; SOKOLOVA, 2020)

O grau de complexação com metais, tal como a carga total é dependente de pH. JONES; BRASSINGTON (1998) argumentam que a adsorção de ácidos orgânicos à fase sólida do solo não é dependente do pH, assim como não tem relação com a sua CTC. No entanto, a diminuição do pH de fato provoca um aumento na quantidade de sítios de adsorção dependentes de pH, aumentando a adsorção da fase sólida. Os ânions fosfatos comumente adsorvidos ao solo podem ser induzidos à dessorção pelos ânions de ácidos orgânicos, que competem pelos sítios de adsorção do solo. (EARL; SYERS; MCLAUGHLIN, 1972; JONES; DARRAH, 1994; SOKOLOVA, 2020)

A concentração de ácidos orgânicos é considerada fator fundamental na dissolução mineral em solos ácidos. As ligações na superfície do mineral são polarizadas e enfraquecidas quando complexadas por ligantes orgânicos, liberando íons metálicos cercados por moléculas de água. Diversos estudos em laboratório registraram aumento da dissolução de minerais formadores de rocha na presença de ácidos orgânicos (0,01M), com valores que podem chegar a uma ordem de magnitude maior. (HUANG; KELLER, 1970)

Foi observado o aumento na liberação de potássio na presença de ácidos cítrico e oxálico 0,01M, em biotita, k-feldspatos e muscovita. Cátions octaédricos foram liberados de filossilicatos em maior grau, potássio menor grau e sílica em grau ainda menor. (SONG; HUANG, 1988)

Estudos demonstram que a dissolução de micas trioctaédricas é intensificada de forma significativa por fungos ectomicorrízicos e bactérias na presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. (BALOGH-BRUNSTAD et al., 2008; WANG et al., 2016)

### **1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA**

Como já abordado anteriormente, a complexidade do sistema solo dificulta a compreensão de como ocorre a dissolução de pós de rocha e minerais e em qual proporção. A utilização de técnicas laboratoriais com maior sensibilidade pode auxiliar na compreensão da dissolução em diferentes escalas.

Técnicas de espectroscopia e raios-x, utilizadas em análises mineralógicas (REED, 2005) podem auxiliar na determinação de taxas de dissolução de materiais rochosos aplicados ao solo, o que pode ser comparado, posteriormente, com modelos de dissolução mineral pré-existentes. A microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (SEM/EDS), é uma técnica comumente utilizada no mapeamento qualitativo dos elementos presentes em dada superfície, sendo utilizada para fins diversos, desde caracterização de rochas para geologia e agricultura (ALSMADI; FOX, 2001; KELLAND et al., 2020; MORETTI et al., 2020; REED, 2005) até biomedicina e engenharia (MICULESCU et al., 2020; SCIMECA et al., 2018; WOLFGONG, 2016).

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma técnica que cria imagens ampliadas que fornecem informações de escala microscópica sobre a forma, tamanho, composição e outras propriedades de um objeto. Esta técnica utiliza um feixe de elétrons acelerados na faixa de até 30 keV. O feixe tem o seu diâmetro reduzido por aberturas para focá-lo em um padrão raster onde se encontra o objeto a ser visualizado. A incidência do feixe no objeto produz elétrons retroespalhados e elétrons secundários, cada um com o seu detector dedicado a medir a intensidade do sinal recebido naquele local, criando uma imagem digital observada no software (GOLDSTEIN et al., 2017; REED, 2005).

Já a técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS) utiliza um semicondutor de lítio e silício acoplado no qual o fóton de raios-x é absorvido pelo cristal de silício, lançando elétrons da camada de valência para a faixa condutora do semicondutor, enquanto sua energia é perdida por espalhamento inelástico, deixando uma vacância positivamente carregada na camada de valência. A quantidade de vacâncias carregadas é diretamente proporcional a energia fotoelétrica absorvida. Desta forma a técnica identifica diferentes elementos de acordo com a energia absorvida e o número de vacâncias. (GOLDSTEIN et al., 2017). Apesar de muito utilizada em mapeamentos elementais, a técnica de EDS não é considerada ideal para análises quantitativas, apenas qualitativas.

A espectroscopia de comprimento de onda dispersivo (WDS), por sua vez, é considerada adequada devido à melhor relação pico-ruído, menor tempo morto e sua capacidade de lidar com linhas espectrais sobrepostas. A resolução da WDS pode chegar a 10 vezes maior do que na EDS. No entanto, a introdução do detector de desvio de silício (SDD) à técnica de EDS apresenta potencial para ser utilizada como uma técnica quantitativa de mesmo nível que a WDS, quando utilizada nas condições apropriadas (NEWBURY; RITCHIE, 2013; REED, 2005; RITCHIE; NEWBURY; DAVIS, 2012).

Trabalhos recentes utilizam SEM-EDS ou técnicas similares como FEM-EDS e SEM-EDX para caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos, como biominerais de ferro e alumínio formados nas interfaces das raízes de grãos de arroz tratados com biochar, deposições de alumínio e silício na superfície de estruvitas em solos ou caracterizar produtos de tratamento hidrotermal de grãos de feldspato potássico (CHEN et al., 2021; GU et al., 2021; ZHAI et al., 2021).





## 2. OBJETIVOS

Estabelecer e avaliar uma nova metodologia de fixação de grãos minerais e de rocha, para que uma de suas superfícies ficasse exposta, reagindo com o meio, além de facilitar a sua recuperação.

Recuperar os grãos de dentro do meio reativo após o tempo do experimento para re-analisá-los.

Realizar o mapeamento elementar da superfície exposta, por (SEM/EDS), antes e depois de sua exposição em meio reativo, exatamente na mesma superfície.

E a partir deste mapeamento da composição química na superfície dos grãos, apoiado pelos dados de elementos dissolvidos na solução lixiviada e pela difração de raios-x, descrever a dissolução dos materiais avaliados.



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Colunas de PVC com 30 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro foram preenchidas com 1 kg de solo e 8 g de um pó de rocha, equivalente a uma dose de 21 t ha<sup>-1</sup>. O solo utilizado classificado como Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico, coletado na camada superficial 0-20 cm, 21°42'32.0" S, 46°51'42.0" W em São José do Rio Pardo/SP, sob clima subtropical úmido Cwa (Classificação de Köppen, (ALVARES et al., 2013)).

Tal solo tem como material de origem o embasamento cristalino da Bacia do Mogi-Pardo, mais especificamente a unidade composta por biotita gnaisses, às vezes migmatizados, granodioríticos a tonalíticos, localmente graníticos, equigranulares. (LOPES JR., 2001)

Os pós de rocha utilizados foram provenientes de três rochas moídas, um fonolito, um basalto e um granito, e preparados de forma a se constituírem em 4g de fração areia muito fina (AMF, 0,10 mm - 0,05 mm), 2g de fração areia média (AM, 0,5 mm – 0,25 mm) e 2g de fração areia muito grossa (AMG, 2 mm – 1 mm). A escolha das rochas moídas levou em conta dois fatores, serem rochas mais comumente extraídas no estado de São Paulo, a presença significativa de minerais com potássio e a sua semelhança ou diferença composicional e mineralógica, em relação ao material de origem do solo utilizado. De modo a observar se rochas semelhantes ao material de origem do solo são mais facilmente intemperizadas pelos microorganismos deste mesmo solo.

**Tabela 1.** Composição química total do pó de rocha aplicado às colunas/grãos de rocha

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	SrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Basalto	50,60	12,15	15,10	7,59	2,66	1,50	3,82	3,74	0,21	0,61	0,06	0,06	<0,01	1,45	99,55
Fonolito	56,40	20,90	3,87	1,76	6,74	8,05	0,32	0,59	0,25	0,07	0,01	0,18	0,01	2,83	101,98
Granito	76,70	13,80	1,14	0,43	4,68	3,87	<0,01	0,02	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,51	101,31

**Tabela 2.** Composição química total dos grãos de alcali-feldspato utilizados

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
K-Feldspar	66,43	16,70	0,07	0,11	2,03	12,79	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	98,13

**Tabela 3.** Composição química total do solo utilizado no experimento.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Solo	69,36	14,10	5,14	0,34	0,02	0,33	0,08	0,97	0,05	0,09	<0,01	8,47	98,93

As colunas com solo + pó de rocha foram lixiviadas com três soluções: água deionizada, ácido cítrico 0,01mol L<sup>-1</sup> e ácido málico 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Dessa forma, o experimento foi composto por 12 tratamentos, isto é, Controle, Fonolito, Basalto e Granito, e 3 soluções lixiviantes, com 4 repetições, totalizando 48 colunas. A lixiviação foi semanal, durante 12 semanas.

Os dois ácidos foram escolhidos para simular a presença de raízes no sistema solo-coluna, visto a ausência de plantas no experimento. Os ácidos cítrico e málico são considerados ácidos de baixo peso molecular e

representam ácidos comumente encontrados na solução do solo quanto pela sua capacidade complexante de cátions metálicos, principalmente ferro e alumínio, cumprindo também papel essencial no intemperismo de minerais no solo. (DREVER, 1994; DREVER; STILLINGS, 1997; JONES, 1998; JONES et al., 2003; RENFORTH; MANNING; LOPEZ-CAPEL, 2009; SOKOLOVA, 2020)

**Tabela 4.** Constantes de equilíbrio dos complexos ácido orgânico-metal, retiradas de SMITH; MARTELL (1989), assumindo 25 °C e zero força iônica. M:L:H representa a relação metal-ligante-próton do complexo, respectivamente.

Metal	M:L:H	Malato*	Citrato*
H <sup>+</sup>	01:01	5.10	6.40
	02:01	3.46	4.76
	03:01	-	3.13
K <sup>+</sup>	01:01	0.40	0.56
Mg <sup>2+</sup>	01:01	1.55	4.84
	01:01:01	0.77	2.59
Ca <sup>2+</sup>	01:01	2.72	4.85
	01:01:01	1.39	2.93
Fe <sup>3+</sup>	01:01	7.1	11.50
	02:02	12.85	-
Al <sup>3+</sup>	01:01	6.00	7.87
	01:02	-	11.70

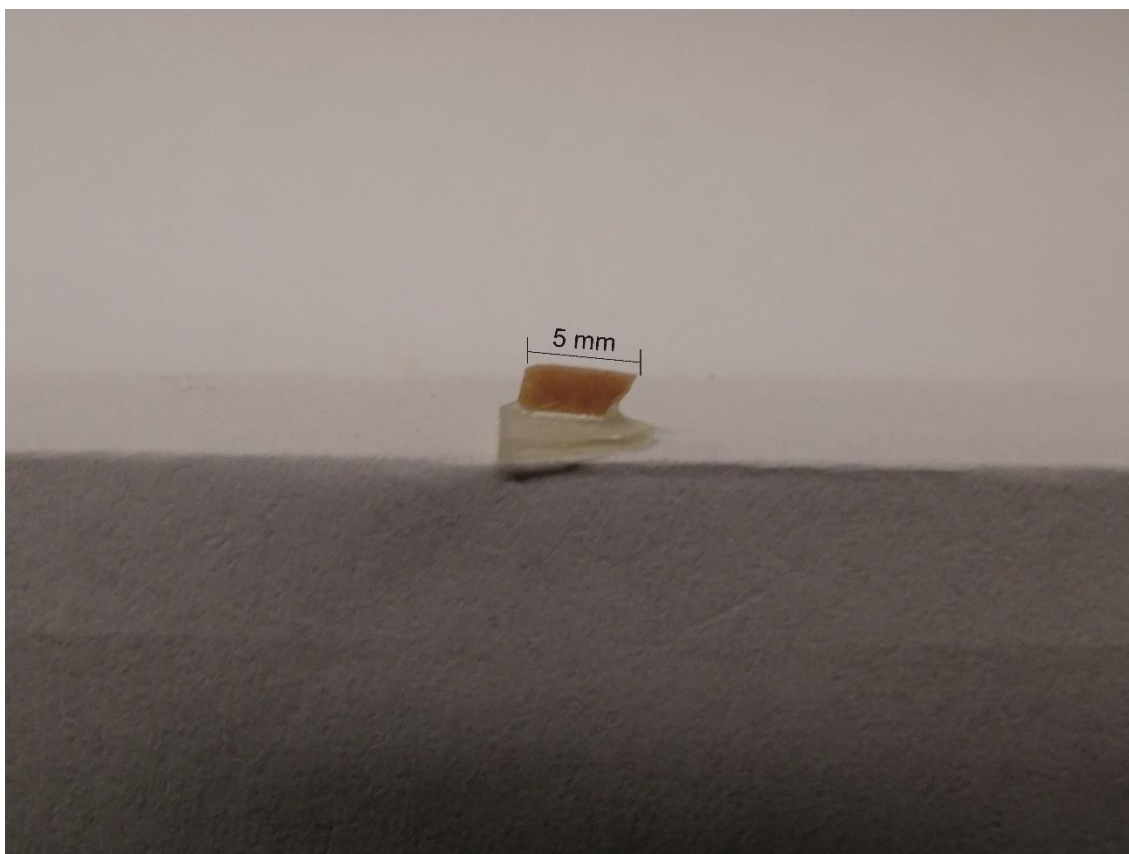
\*constantes em log K.

**Tabela 5.** pKa dos ácidos cítrico e málico à 20°C.

	pK1	ΔG1	pK2	ΔG2	pK3	ΔG3
Citric acid	3.142	17.63	4.769	26.76	6.388	35.84
Malic acid	3.458	-	5.097	-	-	-

As constantes de ácido cítrico retiradas de APELBLAT (2014) foram calculadas a partir de BATES; PINCHING (1949). As de ácido málico, retiradas de MILLER; SMITH MAGOWAN (1990). A precisão de constantes de dissociação do ácido cítrico não é igual entre valores encontrados por diversos autores, porém há um consenso positivo sobre determinações por potenciometria sistemática de BATES; PINCHING (1949). Os seus valores para pK1, pK2 e pK3 ainda são comumente usados em literatura. (APELBLAT, 2014).

Para o mapeamento elementar da superfície por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), doze (12) grãos de um cristal de feldspato potássico moído e três (3) grãos de cada uma das rochas, na fração areia grossa (0,6-2 mm), foram fixados em placas de resina epóxi (Figura 2). Antes de cada imageamento, as superfícies foram lavadas com solução pH 8 de bicarbonato de cálcio e posteriormente com água deionizada, para remover impurezas.



**Figura 2.** Exemplo de grão fixado em placa de resina

O microscópio eletrônico de varredura (JSM IT-300 InTouchScope™, Jeol com detector de silício) foi operado com feixe de elétrons a 20 keV e aumento de x330 para os grãos de feldspato e x200 para os grãos de rocha. Os elementos analisados nos grãos de feldspato foram: O, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe; e nos grãos de rocha: O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe.

Imagens da superfície dos grãos foram produzidas antes de sua imersão nas colunas e após o término do experimento (12 semanas). O posicionamento da amostra no interior da câmara do microscópio e as coordenadas da superfície foram registradas para poder mapear a mesma superfície após a exposição nas colunas. Os resultados, em porcentagem de massa de cada elemento analisado foram obtidos através do software AZtecLive® - Oxford Instruments.

Estes resultados foram submetidos ao teste de sinal pareado de Wilcoxon (SIEGEL, 1956). No qual os dados obtidos para os grãos de feldspato e de rocha foram separados e analisados entre si. Todas as leituras para um certo elemento foram agrupadas em “Antes” e “Depois” e comparadas, observando se houve diferença significativa entre os resultados. Medidas de elementos diferentes não foram comparadas entre si.

O teste usa sinais de “positivo” e “negativo” para classificar pares de valores relativos uns aos outros, mas diferente de um teste de sinal comum, o teste ranqueado de Wilcoxon leva em consideração a magnitude e direção das diferenças analisadas, atribuindo peso maior a um par que apresenta uma diferença maior entre seus valores. É feita uma análise de quantos pares são “positivos” e “negativos” ( $X_{\text{antes}} > X_{\text{depois}}$  ou vice-versa). A hipótese nula é aceita quando a quantidade de “positivos” e “negativos” é igual ou muito próximas entre si e também pode ser lida como a diferença das medianas ser igual a zero (SIEGEL, 1956).

A hipótese nula é de que não há diferença entre a concentração do elemento “antes” e “depois” da exposição dentro da coluna de solo e soluções lixiviantes.

Para a análise do lixiviado coletado, um modelo foi ajustado e selecionado fazendo uso do teste de razão de verossimilhanças. O teste aplicado para verificar a significância dos efeitos fixos foi o teste de Wald. Os valores preditos foram calculados sob as suposições do modelo selecionado e os intervalos de confiança, construídos. O nível de significância adotado foi 5%. Todas as análises foram realizadas no R (R Core Team, 2021), por meio das bibliotecas *asreml* (BUTLER, 2018), *asremlPlus* (BRIEN, 2021).

Como uma análise de apoio a leitura por EDS, grãos da fração areia muito grossa foram recuperados de dentro da coluna ao final do experimento, lavados em solução de bicarbonato de sódio em pH 8 para remover partículas de argila da superfície e moídos até areia muito fina para montagem de lâminas para difração de raios-x. Antes da leitura, as amostras tiveram sua massa adicionada em córindon moído (totalizando 50% do total) para servir como padrão interno. Foi usado um difratômetro Rigaku Miniflex II de bancada, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com monocromador de grafite e amostrador giratório, com irradiação de 3 a  $60^\circ 2\theta$ . Os resultados foram processados no programa Match!<sup>®</sup> (BRANDENBURG; PUTZ, 2019) e seus picos identificados com auxílio da base de dados COD (Crystallographic Open Database) e as tabelas de espaçamentos de Chen (1977).

A lâminas irradiadas por raios-x foram montadas a partir de grãos tamanho AMG recuperados de dentro das colunas após o experimento, logo as intensidades dos picos observada é representativa do tamanho de fração semelhante ao dos grãos fixados e levados ao EDS e não de frações menores, as quais estavam presentes nas colunas e são mais reativas devido ao aumento da área superficial dos grãos, mas não recuperáveis por catação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. FELDSPATO POTÁSSICO

O teste de Wilcoxon realizado comparando as respostas para cada elemento mostra que, no caso do feldspato, apenas Na, Fe e Al registraram diferenças significativas (Tabela 6).

**Tabela 6.** Leituras por EDS para grãos de alcali feldspato antes e após reação com o meio reativo com diferentes soluções lixiviantes., em percentual (%).

Solução	Amostra	Antes							Depois						
		O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca
Água deionizada	1	47.19	29.54	9.96	0.06	11.94	1.17	0.07	46.22 ↓	29.98 ↑	10.14 ↑	0.26 ↑	12.12 ↑	1.13 ↓	0.07 —
	6	51.01	27.93	9.35	0.00	8.85	2.65	0.17	51.39 ↑	27.54 ↓	9.59 ↑	0.12 ↑	8.78 ↓	2.45 ↓	0.05 ↓
	7	52.01	27.45	9.30	0.04	8.43	2.60	0.12	52.62 ↑	26.68 ↓	9.62 ↑	0.16 ↑	8.19 ↓	2.61 ↑	0.07 ↓
	12	56.73	24.65	8.73	0.02	8.49	1.26	0.07	57.55 ↑	24.18 ↓	8.82 ↑	0.11 ↑	8.07 ↓	1.17 ↓	0.03 ↓
	13	57.63	24.31	8.60	0.05	8.29	1.12	0.01	58.41 ↑	23.79 ↓	8.50 ↓	0.10 ↑	8.00 ↓	1.12 —	0.06 ↑
Ácido cítrico	2	51.38	27.57	9.39	0.10	10.22	1.28	0.04	51.72 ↑	27.21 ↓	9.54 ↑	0.17 ↑	9.94 ↓	1.26 ↓	0.03 ↓
	4	51.45	27.54	9.37	0.01	9.92	1.64	0.04	51.15 ↓	27.54 —	9.50 ↑	0.16 ↑	10.03 ↑	1.51 ↓	0.08 ↑
	5	48.05	29.09	9.64	0.09	11.99	1.08	0.03	47.83 ↓	29.18 ↑	9.77 ↑	0.03 ↓	12.16 ↑	0.95 ↓	0.04 ↑
	8	48.01	29.85	9.85	0.05	9.35	2.73	0.10	49.34 ↑	29.05 ↓	9.68 ↓	0.02 ↓	9.08 ↓	2.66 ↓	0.17 ↑
	9	52.39	27.30	9.26	0.06	8.11	2.76	0.06	53.71 ↑	26.38 ↓	9.36 ↑	0.10 ↑	7.73 ↓	2.65 ↓	0.02 ↓
	14	48.48	29.07	9.82	0.10	11.86	0.57	0.07	49.88 ↑	28.17 ↓	9.85 ↑	0.12 ↑	11.28 ↓	0.62 ↑	0.07 —
Ácido málico	3	48.09	29.28	9.77	0.07	11.73	1.02	0.03	47.22 ↓	29.42 ↑	10.12 ↑	0.19 ↑	11.87 ↑	1.06 ↑	0.07 ↑
	10	48.63	28.98	9.63	0.04	11.74	0.92	0.00	48.78 ↑	28.46 ↓	9.84 ↑	0.15 ↑	11.77 ↑	0.88 ↓	0.09 ↑
	11	46.26	30.18	10.00	0.26	11.94	1.33	0.02	46.83 ↑	29.85 ↓	10.22 ↑	0.32 ↑	11.27 ↓	1.42 ↑	0.07 ↑
	15	51.63	27.04	9.40	0.12	10.86	0.89	0.00	50.31 ↓	27.88 ↑	9.53 ↑	0.05 ↓	11.33 ↑	0.90 ↑	0.00 —
	16	49.59	28.59	9.73	0.18	8.08	3.54	0.29	48.26 ↓	29.35 ↑	10.32 ↑	0.20 ↑	8.47 ↑	3.06 ↓	0.26 ↓

\*As setas verdes marcam leituras “Depois” com menores valores que leituras “Antes”. Setas vermelhas marcam leituras “Depois” maiores.

**Tabela 7.** Química total do feldspato convertida de óxidos para percentual dos elementos, de modo a ser comparável às leituras por EDS.

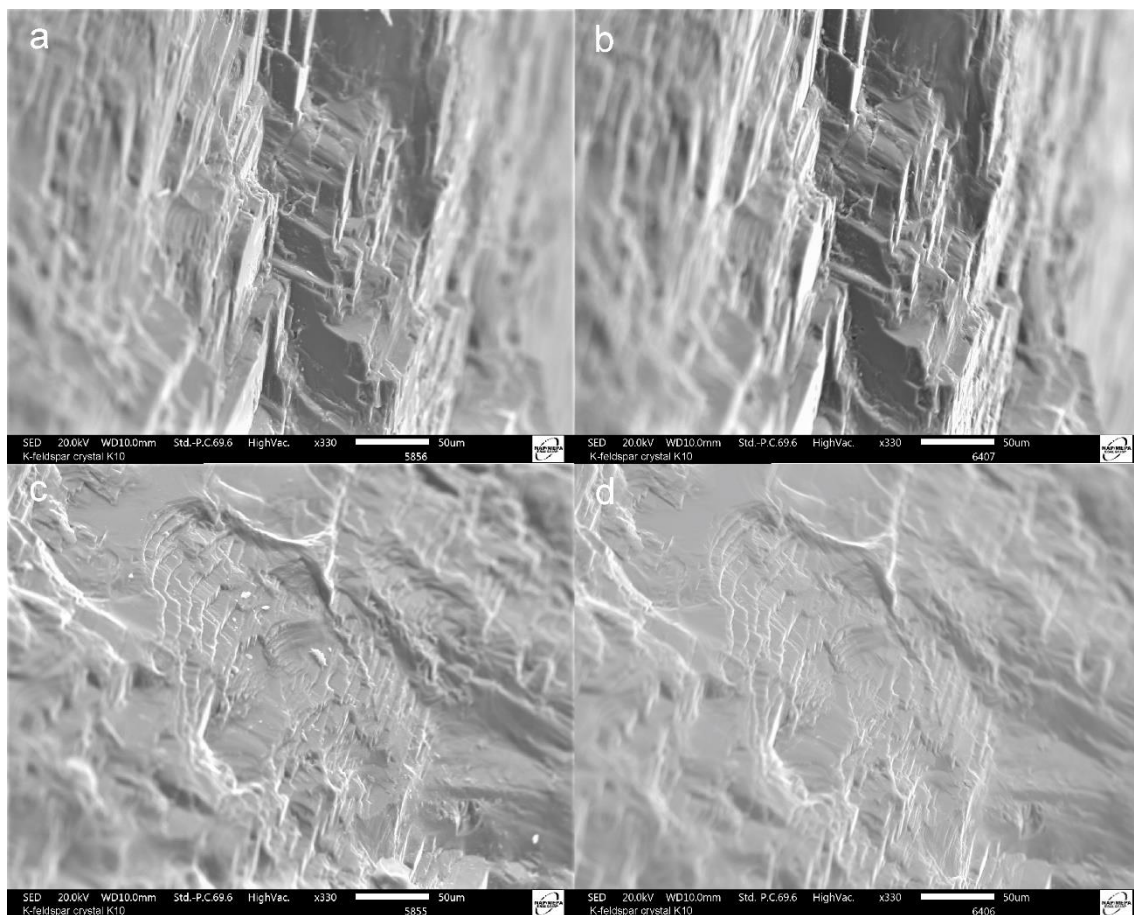
	O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
Alcali Feldspato	47,86	31,05	8,84	0,05	10,62	1,50	0,08





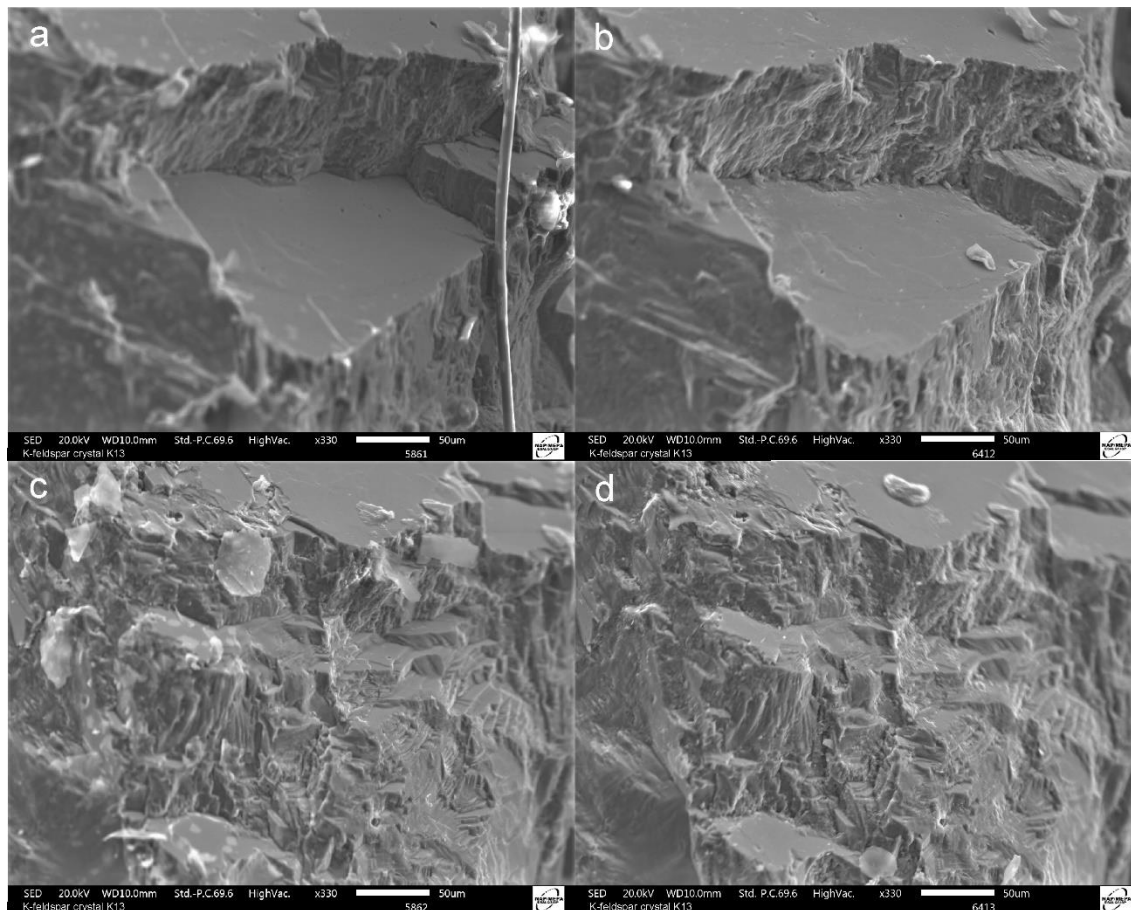
**Tabela 8.** Teste de sinal pareado ranqueado de Wilcoxon realizado para os grãos de alcali feldspato.

Variáveis	p-value	Resultados
O	0,4532	Não rejeita $H_0$
Na	0,0436	Rejeita $H_0$
Al	0,0044*	Rejeita $H_0$
Si	0,1182	Não rejeita $H_0$
K	0,2522	Não rejeita $H_0$
Ca	0,5291	Não rejeita $H_0$
Fe	0,0096*	Rejeita $H_0$

\*Significativo ( $p\text{-value} < 0.05$ )**Figura 3.** Exemplo de Imagens da superfície dos grãos de feldspato potássico. Figuras a e c (antes da reação), b e d (depois da reação) de um cristal inserido em coluna lixiviada por água deionizada

Os pares de imagens antes e depois do tempo em meio reativo (Figuras 3 e 4) evidenciam que não houve alteração visível na superfície na escala da imagem. O período de exposição das superfícies à dissolução ou a reatividade do meio nas colunas não foi suficiente para causar alteração topográfica perceptível. Apesar de o grão ter um tamanho maior do que o ideal (areia muito grossa), tal fator não deve apresentar uma significativa no resultado final pois o imageamento foi realizado em superfícies específicas do grão, selecionadas por apresentarem mais vértices, bordas e degraus, feições que apresentam maior susceptibilidade

à dissolução na estrutura cristalina, devido à fraqueza nas ligações tetraedro-oxigênio (NOIRIEL; OURSIN; DAVAL, 2020)



**Figura 4.** Exemplo de Imagens dos grãos de feldspato potássico. Figuras A (antes) e B (depois): Mineral lixiviado com ácido cítrico. Figuras C (antes) e D (depois): Mineral lixiviado com ácido málico.

A força das soluções ácidas (ácidos orgânicos fracos), assim como o tempo de exposição, pode não ter sido suficientes para promover reação significativa com o grão de feldspato potássico, visto que este não é considerado um mineral de alta solubilidade. (MANNING, 2018).

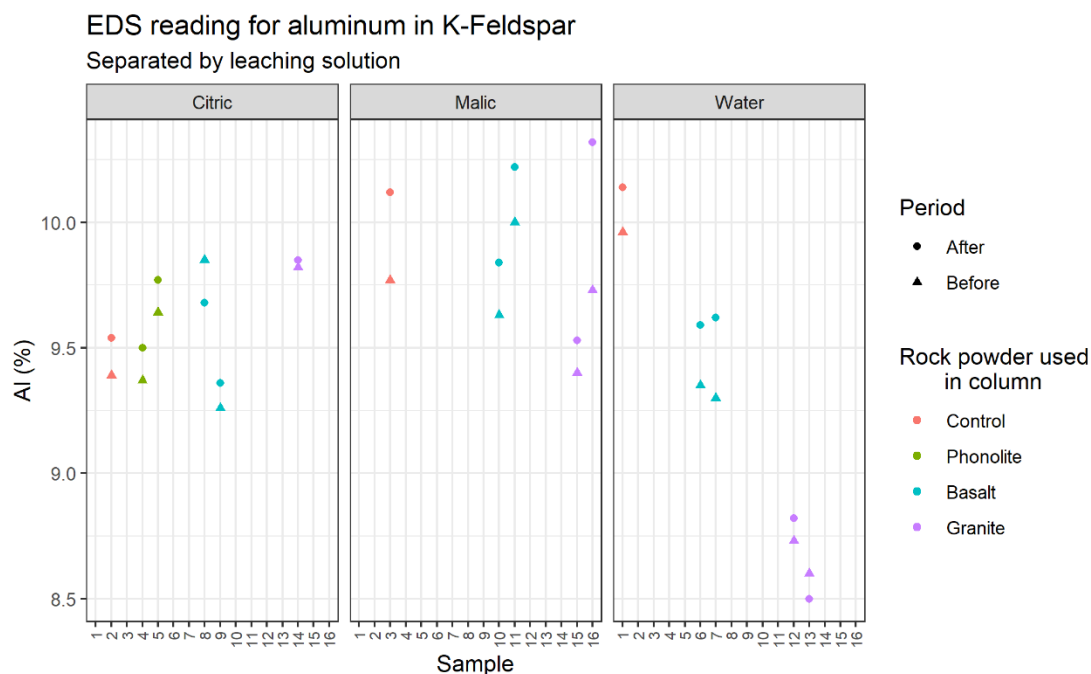
A tendência de diminuição das leituras de metais alcalinos e alcalino-terrosos por EDS podem ser um reflexo da sua remoção facilitada da estrutura do cristal, como apontado por (YANG et al., 2013). (YANG et al., 2013). A análise dos elementos dissolvidos no lixiviado mostram, no entanto, que para o caso do sódio apenas as colunas que carregaram o pó de fonolito demonstraram liberação acima do limite de detecção do ICP-MS, indicando que o sódio presente na assembléia mineralógica de granitos e basaltos não foi mobilizado para solução. Tal diminuição nas leituras por EDS, significativa para sódio, mas não para cálcio, pelo teste ranqueado de Wilcoxon, pode ter causado um aumento residual de alumínio nas leituras, visto que tal elemento faz parte de uma malha mais estável da estrutura do cristal, a qual deve ter sido minimamente danificada durante o tempo de experimento. Um modelo bastante aceito de dissolução do feldspato é que os metais alcalinos migram para solução mais rapidamente, deixando uma camada nanométrica de alumínio e silício amorfos, próximo à superfície do cristal. Esta camada possui espessura até aproximadamente 10 nm (LEE et al., 2008).

A penetração do feixe do microscópio sobre a amostra, no entanto, alcança profundidades maiores, da ordem de micrômetros, como mostra a tabela 9, com os valores de penetração máxima do feixe para alguns elementos.

**Tabela 9.** Amplitude máxima de penetração do feixe seguindo a equação de (KANAYA; OKAYAMA, 1972) e adaptada por (GOLDSTEIN et al., 2017; REED, 2005).

	Distância ( $\mu\text{m}$ )
Si	1,268
Al	1,054
Fe	0,378
K	3,49
Na	2,866
Ca	1,984
Mg	1,657

O experimento de LANGE et al. (2021) chega a uma conclusão diferente ao utilizar um cristal puro de alcali-feldspato perítico, imerso em epóxi incorporada em vácuo. A amostra foi cortada, polida e inserida em um reator de fluxo contínuo de solução alcalina. Sua análise por Interferometria de varredura vertical com Raman acoplado (Rc-VSI) distingue claramente uma lamela albitica se dissolvendo mais lentamente e de forma mais homogênea do que a matriz potássica, a qual se dissolve mais rápido. Porém seu experimento usa uma solução alcalina (pH 11,3), enquanto o meio reativo utilizado para as leituras por EDS foi ácido, o que traz a questão da dependência do pH para a dissolução e sua ligação com a razão Al:Si do cristal, o que pode alterar drasticamente a amplitude de influência do pH, caso a caso. (YANG; MIN; JUN, 2014)



**Figura 5.** Leituras de alumínio por SEM-EDS. O par de pontos em cada amostra representa as leituras de “antes” e “depois”

Os teores de ferro e alumínio lidos por EDS (Fig. 5 e 6) não foram diferentes em função da solução utilizada na lixiviação, nem com o pó de rocha utilizado no experimento, como demonstrado nas figuras. No entanto, as leituras de elementos dissolvidos no lixiviado demonstram que as soluções utilizadas tiveram grande impacto nas concentrações lidas para diversos elementos, principalmente ferro e alumínio, devido à capacidade complexante dos ácidos orgânicos utilizados (Fig. 7).

O aumento de ferro (Fig. 6) pode ser proveniente da liberação de  $\text{Fe}^{2+}$  do meio lixiviado (rochas + solo), o quais se ligam em aberturas e defeitos de escala nanométrica na superfície do feldspato.

A presença de ferro em feldspatos é comum em pequenas concentrações, entre 0.08 até 0.98%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  nos cristais analisados por diversos autores (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2013; GÜLGÖNÜL; KARAGÜZEL; ÇELİK, 2008; TANVAR; DHAWAN, 2020). Gülgönül (2008) comparou as técnicas de ICP-MS e ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), com os teores obtidos por SEM-EDS ao analisar microclinas, justificando a presença de ferro na superfície da amostra em buracos de escala nanométrica, formados pela quebra de ligações mais fracas da estrutura cristalina, onde íons metálicos podem se ligar. Os teores de Fe encontrados pelo autor, na superfície das microclinas, foi de 0,01% a 0,15%.

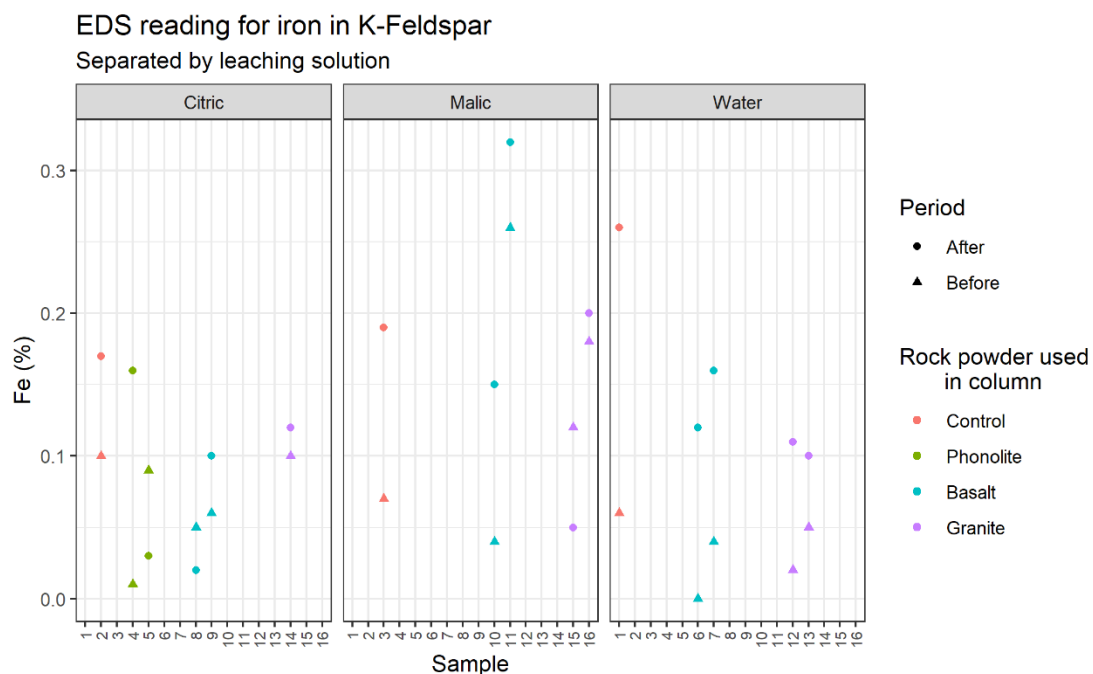


Figura 6. Leitura de ferro por SEM-EDS para os grãos de alcali feldspato.

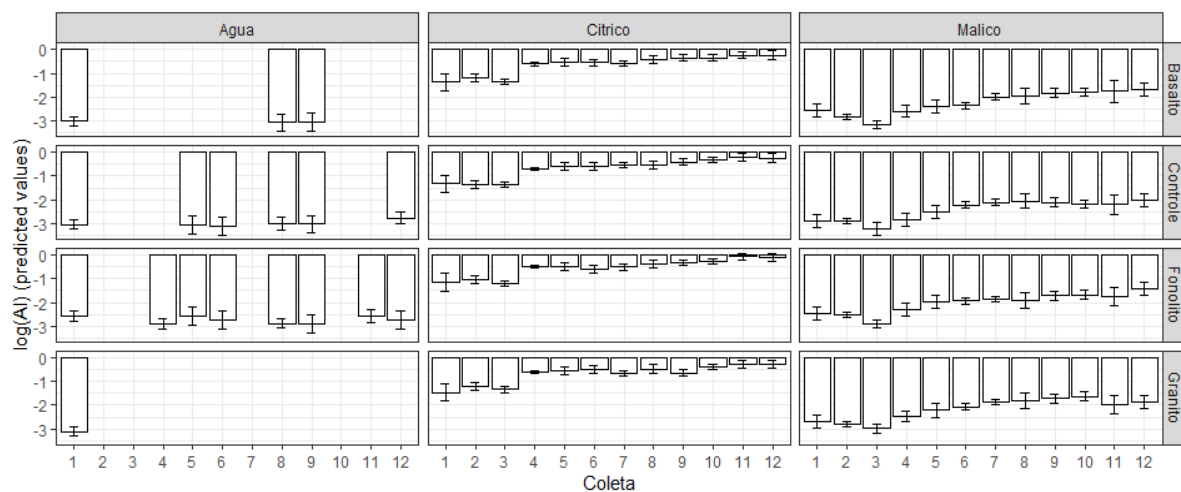


Figura 7. Influência da solução lixiviante na liberação de alumínio, em diferentes configurações de solo + rocha utilizadas. Quanto mais próxima de 0, maior a influência da solução.

Regiões muito alteradas na superfície de albitas são muito semelhantes ao espectro Raman de sílicas amorfas, pois a determinação precisa de espessura em camadas descontínuas depende de técnicas que identifiquem diferenças de composição em escala micrométrica. (GOUT et al., 1997)

## 4.2. GRÃOS DE ROCHA

**Tabela 10.** Leituras por EDS para os grãos de rocha, antes e após reação, em percentuais (%).

Solução	Rocha	Amostra	Antes									Depois																	
			O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	Ti	O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	Ti									
Água deionizada	Fonolito	27	48,6	22,2	10,5	4,5	6,1	5,0	0,5	0,1	0,1	50	↑	22,4	↑	11	↑	4,5	-	5,6	↓	4,7	↓	0,3	↓	0,2	↑	0,2	↑
	Fonolito	28	51,1	23,8	11,1	1,5	6,8	4,8	0,3	0,1	0,2	51	↓	24	↑	12	↑	1,4	↓	6,5	↓	4,6	↓	0,2	↓	0,1	-	0,1	↓
	Basalto	32	52,1	21,9	7,4	6,8	1,3	3,0	4,0	1,6	1,2	53	↑	21,3	↑	7,7	↑	6,9	↑	1,3	-	2,6	↓	3,7	↓	1,6	-	1,2	-
	Basalto	33	51,3	21,9	7,2	7,5	1,4	2,8	4,0	1,8	1,4	55	↑	20,2	↓	7,8	↑	7	↓	1,2	↓	2,3	↓	3,4	↓	1,5	↓	1,3	↓
	Basalto	37	52,0	22,6	11,3	5,7	6,3	1,5	0,1	0,1	0,2	54	↑	21,8	↓	11	↓	5,1	↓	5,6	↓	1,6	↑	0,1	-	0,1	-	0,1	↓
Ácido cítrico	Fonolito	29	53,0	23,6	10,1	2,5	5,0	4,1	0,9	0,1	0,4	53	-	24,1	↑	10	↓	2,5	-	5	-	4,0	↓	0,3	↓	0,2	↑	0,4	-
	Basalto	34	52,6	20,2	6,0	9,3	1,5	1,8	4,1	2,7	1,4	54	↑	19,7	↓	6,5	↑	8,6	↓	1,5	-	1,5	↓	3,6	↓	2,8	↑	1,3	↓
	Granito	38	54,3	27,5	8,9	0,6	1,1	7,3	0,2	0,0	0,0	54	↓	27,2	↓	9,5	↑	0,7	↑	1,1	-	7,0	↓	0,1	↓	0	-	0,1	↑
Ácido málico	Fonolito	31	55,2	20,7	10,5	2,0	3,1	7,0	0,8	0,1	0,1	56	↑	20,4	↓	11	↑	2,3	↑	3,1	-	6,0	↓	0,4	↓	0,2	↑	0,2	↑
	Basalto	35	49,5	22,6	6,9	8,4	1,3	2,6	4,3	1,9	1,8	49	↓	23	↑	7,4	↑	8,7	↑	1,4	↑	2,5	↓	3,9	↓	1,8	↓	1,7	↓
	Basalto	36	49,2	22,8	7,7	7,9	1,3	2,7	4,7	1,7	1,6	49	↓	23,1	↑	8	↑	7,9	-	1,2	↓	2,6	↓	4,5	↓	1,7	-	1,7	↑
	Granito	39	51,0	28,8	9,5	0,4	2,2	7,2	0,4	0,0	0,0	50	↓	29,8	↑	10	↑	0,5	↑	2	↓	7,0	↓	0,3	↓	0	-	0	-

\* As setas verdes marcam leituras “Depois” com menores valores que leituras “Antes”. Setas vermelhas marcam leituras “Depois” maiores

**Tabela 11.** Química total das rochas, convertidas para percentual dos elementos, de modo a compará-las com as leituras por EDS.

	O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	Ti	Mn	P	Ba	Sr	Cr
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Basalto	45,6	23,7	6,4	10,6	1,2	2,0	5,4	2,3	2,2	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,01
Fonolito	46,0	26,4	11,1	2,7	6,7	5,0	1,3	0,2	0,4	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0
Granito	48,9	35,9	7,3	0,8	3,2	3,5	0,3	<0,01	0,0	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

**Tabela 12.** Teste de sinal pareado ranqueado de Wilcoxon realizado para os grãos de rocha.

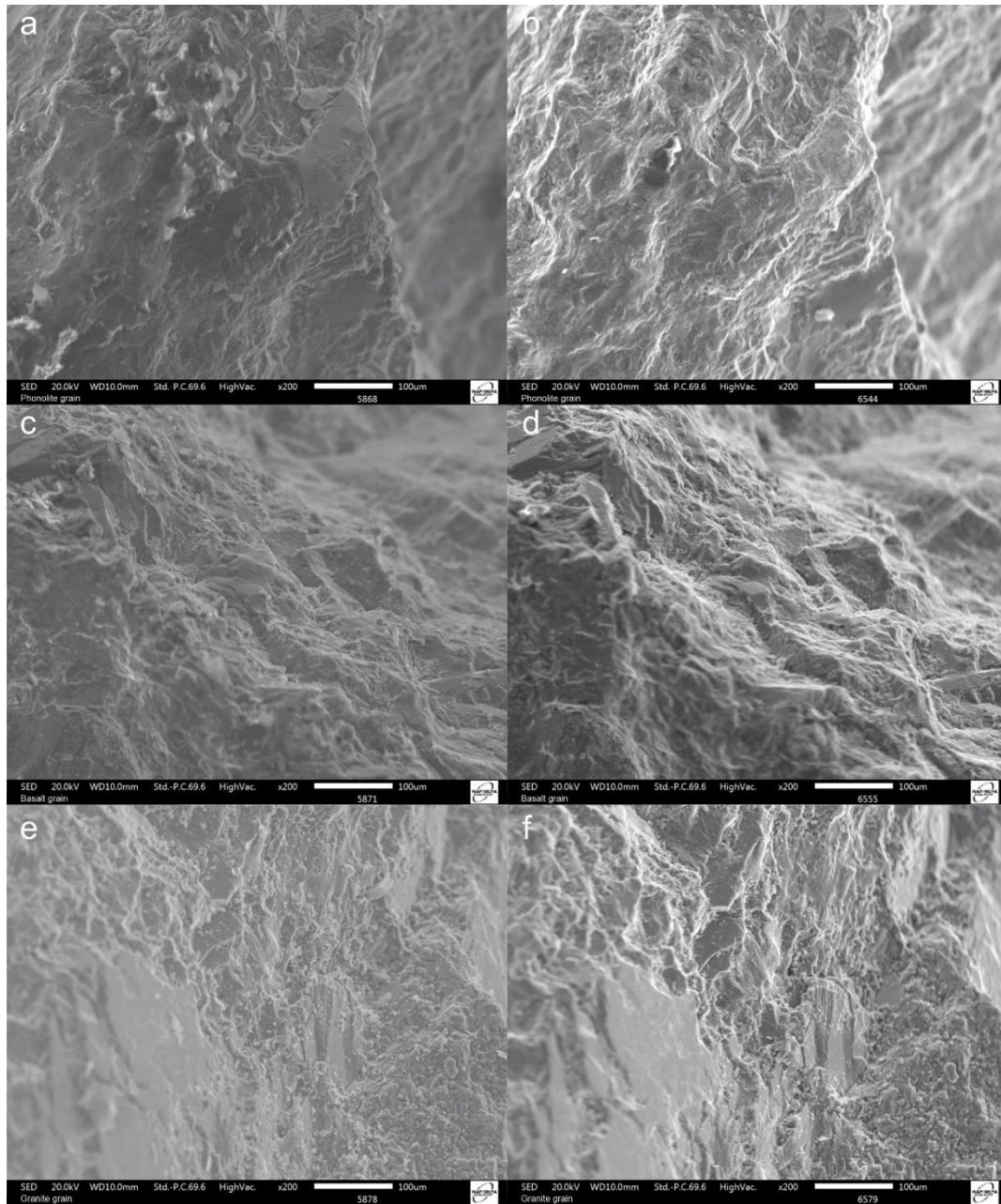
Variáveis	p-value	Resultados
O	0,1763	Não rejeita H <sub>0</sub>
<b>Na</b>	<b>0,0034*</b>	<b>Rejeita H<sub>0</sub></b>
Mg	0,5633	Não rejeita H <sub>0</sub>
<b>Al</b>	<b>0,0004*</b>	<b>Rejeita H<sub>0</sub></b>
Si	0,6772	Não rejeita H <sub>0</sub>
K	0,0559	Não rejeita H <sub>0</sub>
<b>Ca</b>	<b>0,0004*</b>	<b>Rejeita H<sub>0</sub></b>
Ti	0,722	Não rejeita H <sub>0</sub>
Fe	1	Não rejeita H <sub>0</sub>

**\*Significativo (p-value<0.05)**

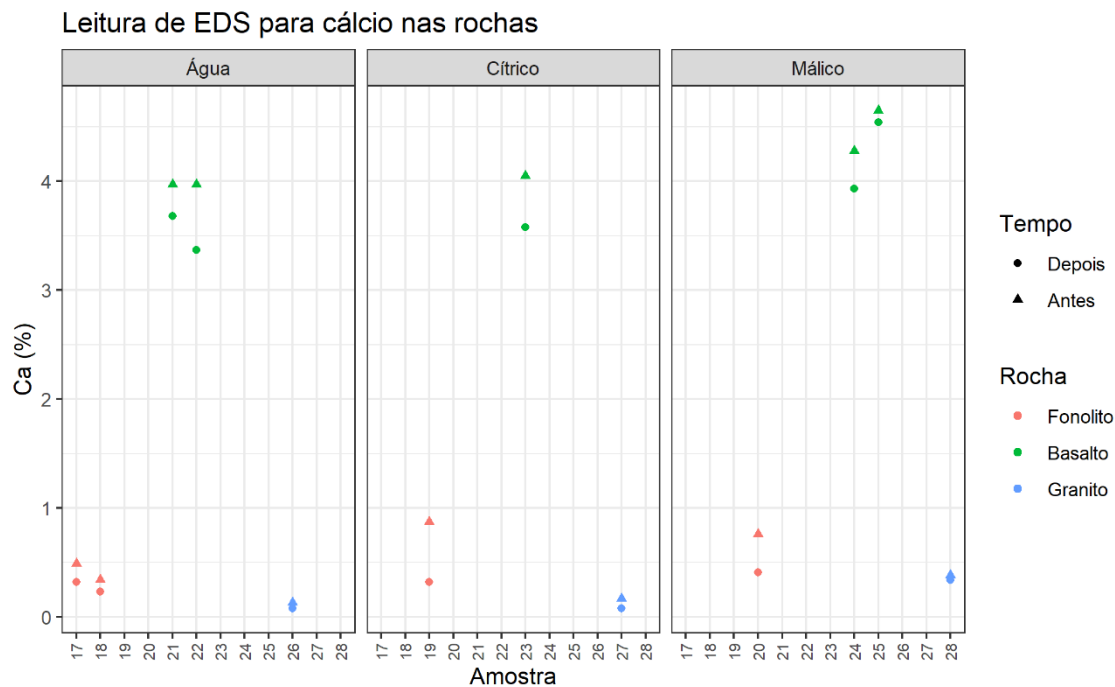
Os grãos de rocha apresentaram uma resposta visual ligeiramente mais contrastante do que o alcali feldspato, após o tempo no meio reativo. Há um pequeno aumento na rugosidade da superfície nas regiões analisadas, como mostra a Figura 8. Tal resposta não dependeu da solução lixiviante utilizada, pois grãos lixiviados com diferentes soluções apresentaram a mesma resposta visual. No entanto, a leitura por ICP-MS do lixiviado coletado na parte inferior das colunas demonstra que os ácidos orgânicos utilizados impactaram a dissolução dos grãos de rocha, como mostra a leitura de cálcio na Figura 9.

No caso, se tratando de grãos de três diferentes rochas, com um leque maior de minerais reagindo na superfície, Na, Al e Ca apresentaram diferenças significativas pelo este ranqueado de Wilcoxon.



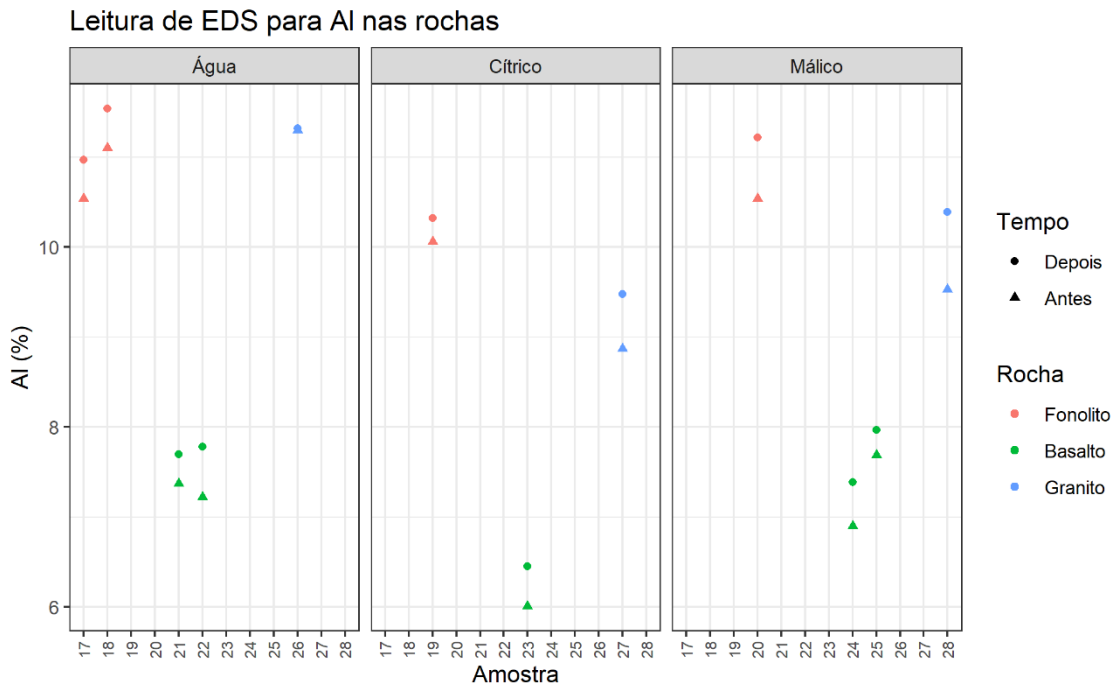


**Figura 8.** Exemplos de pares imagens dos grãos e rocha. Figuras A (antes) e B (depois): lixiviação com água deionizada. Figuras C (antes) e D (depois): lixiviação com ácido cítrico. Figuras E (antes) e F (depois): lixiviação com ácido málico.



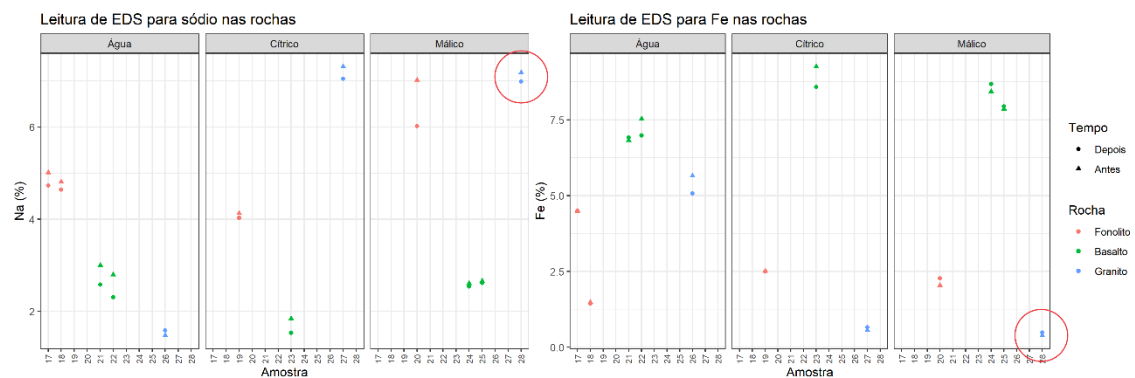
**Figura 9.** Leituras de cálcio por EDS nos grãos de rocha.

Apesar das soluções lixiviantes mostrarem efeito significativo da lixiviação de Ca (Figura 13), a leitura por EDS na composição da superfície não capturou este efeito das diferentes soluções lixiviantes (Figura 9), visto os teores similares para amostras lixiviadas com diferentes soluções. O tipo de rocha, no entanto, corresponde de forma geral, a química total e assembléia mineralógica de cada rocha, com teores maiores de cálcio em basaltos, provenientes de plagiocásios e piroxênios. O cálcio apresenta de forma consistente uma diminuição do seu teor nas leituras após o tempo em meio reativo, indicando a saída do elemento da estrutura de plagioclásios e piroxênios nas amostras de basalto e granito, além de possíveis substituições em feldspatóides presentes nas amostras de fonolito.



**Figura 10.** Leituras de alumínio nos grãos de rocha

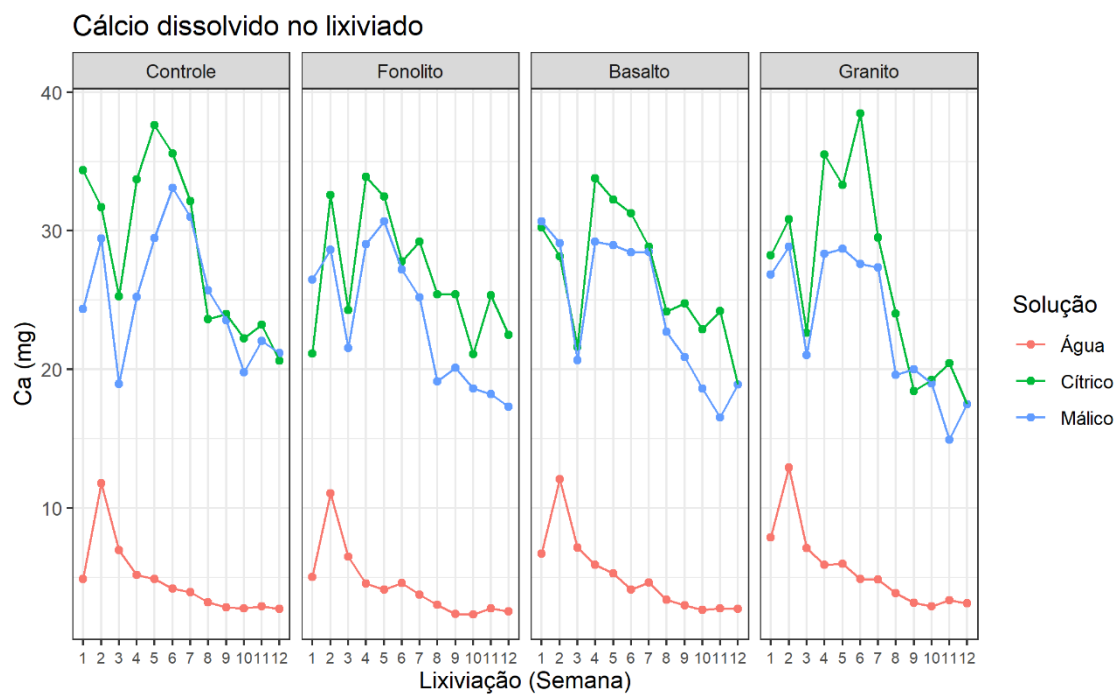
O sódio lido também apresenta uma tendência de diminuição do seu teor após o tempo em meio reativo, além de uma clara separação entre os tipos de rocha analisados. As leituras de granito, no entanto apresentam um teor mais alto do que o de fonolito, rocha que carrega feldspatóides ricos em sódio e com alta reatividade. Os altos teores nas amostras de granito podem ter sido áreas cujo mineral era preferencialmente albita, o que pode estar relacionado aos baixos teores de ferro lidos nas mesmas (Figura 12), devido às baixas concentrações do mesmo em plagioclásios como anteriormente discutido (3.1).



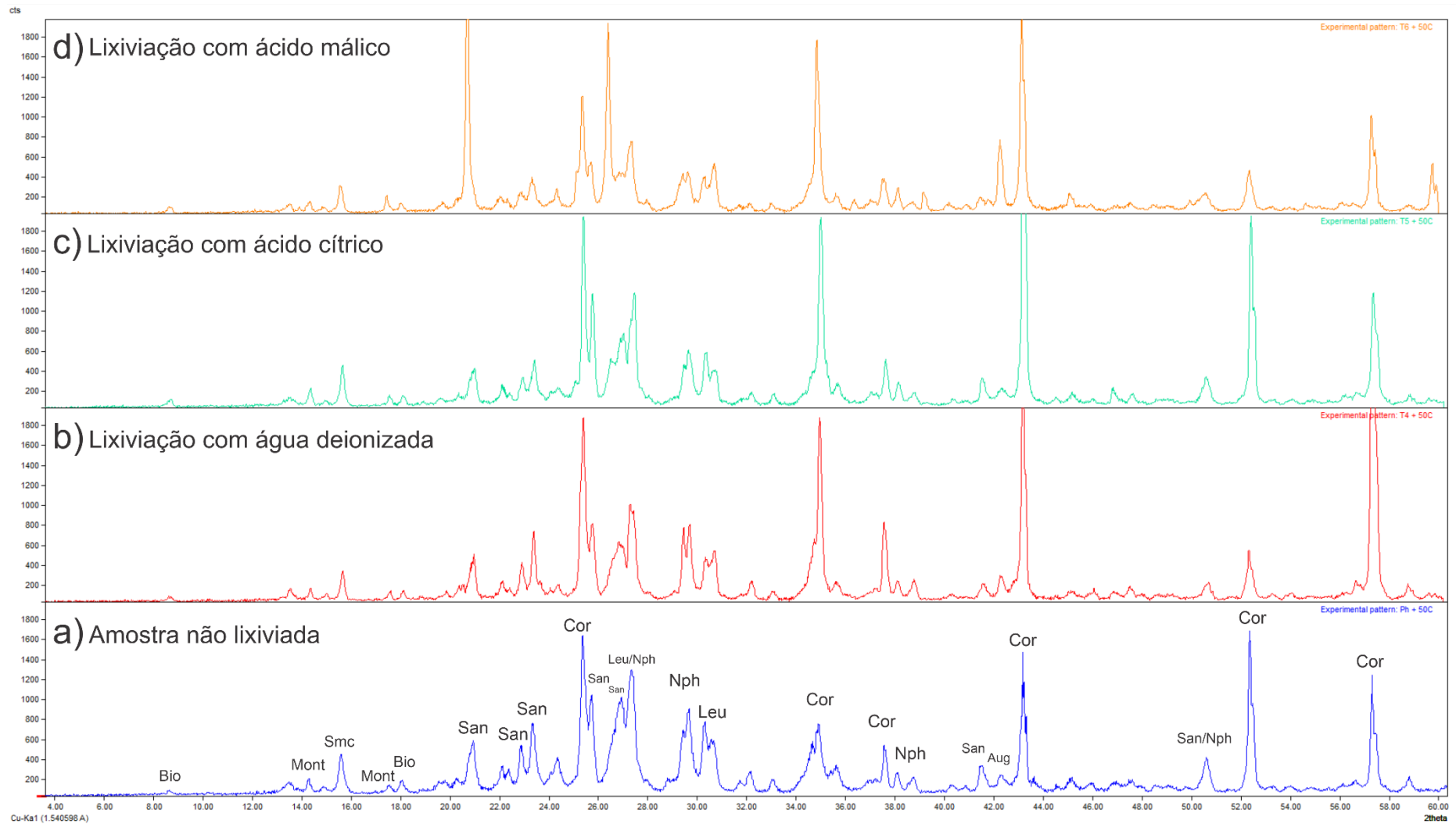
**Figura 11.** Leituras de sódio e ferro em grãos de rocha por EDS. Destaque para o contraste entre os teores em amostras de granito que podem indicar uma dissolução preferencial de albita naquele grão.

O alumínio lido apresenta a tendência inversa, de aumento em leituras posteriores ao tempo em meio reativo, de forma similar aos grãos de feldspato do item anterior (3.1). O aumento também pode ser uma resposta proporcional à diminuição dos teores de sódio e cálcio da amostra, devido a sua maior estabilidade na estrutura dos minerais, no entanto, o aumento pode ter sido causado pela formação de fases secundárias amorfas de alumínio na superfície do cristal.

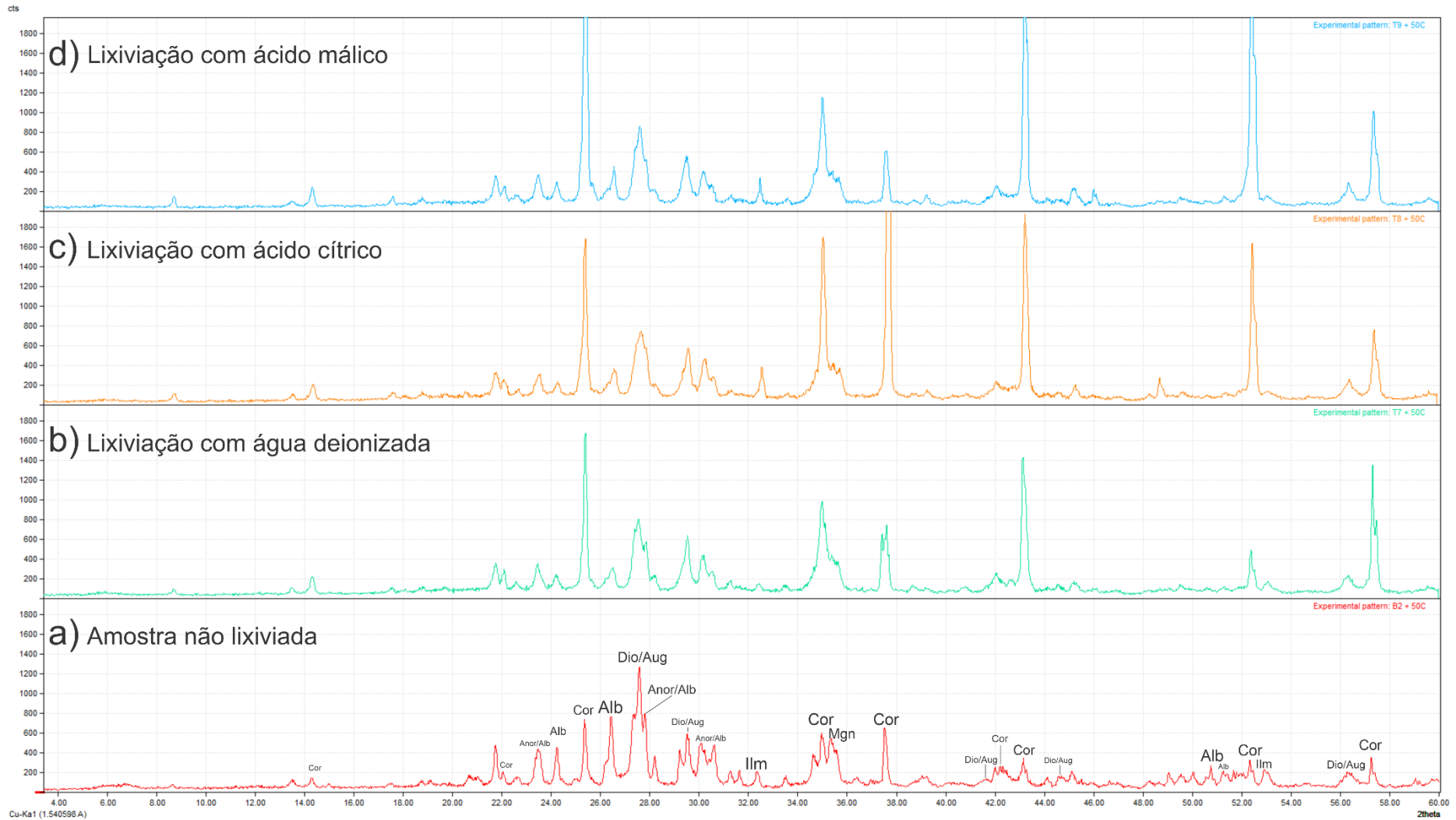
O aumento do teor de alumínio no lixiviado ao longo das semanas pode ser, no entanto, uma evidência para o argumento de que fases secundárias não se formaram na superfície dos cristais, visto que tais fases cobrem os sítios reativos de podem estabilizar a dissolução dos minerais.



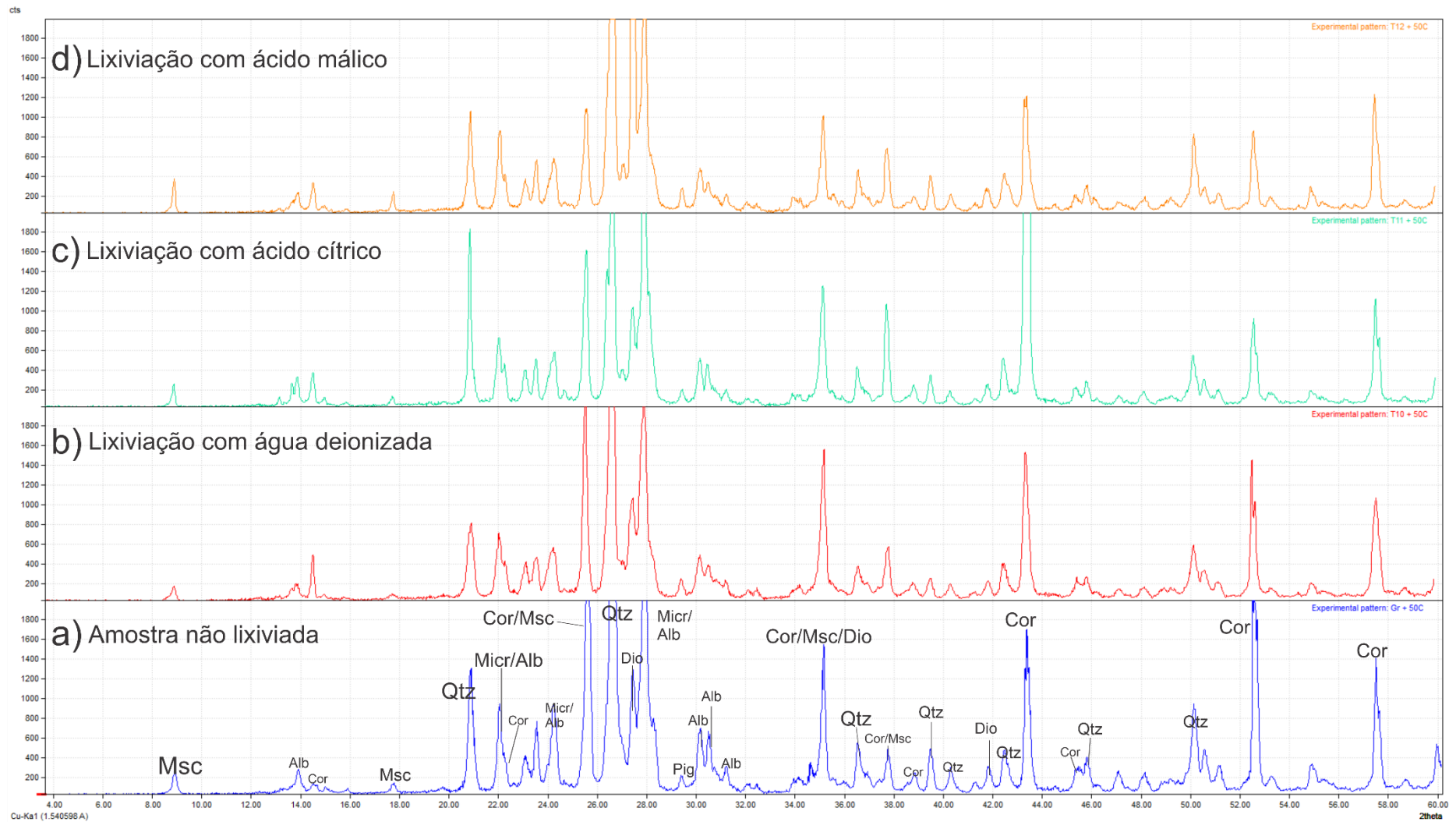
**Figura 12.** Cálcio lido por ICP-MS nas amostras de lixiviado. Cada semana engloba todos os tratamentos juntos. É possível observar o impacto das soluções de ácidos orgânicos na lixiviação, comparado à água.



**Figura 13.** Difratoograma do fonolito. Identificação dos minerais: Bio – Biotita, Mont – Montmorillonita, Smc - Smectita, San – Sanidina, Cor – Corundum, Leu – Leucita, Nph – Nefelina.



**Figura 14.** Difratoograma do basalto. Identificação dos minerais: Cor – Corundum, Anor – Anortita, Alb – Albia, Dio – Diopsídio, Aug – Augita, Ilm – Ilmenita, Mgn - Magnetita



**Figura 15.** Difratoograma do granito. Identificação dos minerais: Msc – Muscovita, Cor – Corundum, Anor – Anortita, Alb – Albia, Qtz – Quartzo, Micr – Microclina, Dio – Diopsídio, Aug – Augita, Pig - Pigeonita.

Com o apoio das taxas de dissolução para diversos minerais compilada por PALANDRI; KHARAKA (2004) e através das leituras por EDS e os difratogramas é possível estimar quais minerais sofreram dissolução preferencial durante o tempo em meio reativo.

**Tabela 13.** Compilação dos parâmetros para estimar as taxas de dissolução de diversos minerais. Dados de feldspatos e feldspatóides retirados de PALANDRI & KHARAKA (2004), piroxênios e anfibólios retirados de BRANTLEY & CHEN (1995) e muscovita e biotita de NAGY (1995)

	Mecanismo Ácido			Mecanismo Neutro	
	log k <sup>a</sup>	E <sup>b</sup>	n <sup>c</sup>	log k <sup>a</sup>	E <sup>b</sup>
Albita	-10,16	65,0	0,457	-12,56	69,8
Anortita	-3,50	16,6	1,411	-9,12	17,8
K-Feldspato	-10,60	51,7	0,500	-12,41	38,0
Nefelina	-2,73	62,9	1,130	-8,56	65,4
Augita	-6,82	78,0	0,700	-11,97	78,0
Hornblenda	-7,00	75,5	0,600	-10,30	94,4
Biotita	-9,84	22,0	0,525	-12,55	22,0
Muscovita	-11,85	22,0	0,370	-13,55	22,0

<sup>a</sup>Constante k baseada no fator de Arrhenius A, na energia de ativação de Arrhenius E, 25°C e pH = 0. Em mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>b</sup>Energia de ativação de Arrhenius, kJ mol<sup>-1</sup>

<sup>c</sup>Ordem de reação relativa à atividade de H<sup>+</sup>

A maior liberação de sódio em fonolitos e de cálcio e ferro em basalto, assim como a redução dos picos desses minerais nas leituras por DRX sugerem que nefelina e piroxênios (augita/pigeonita/diopsídio) foram os minerais mais intemperizados das respectivas rochas após o tempo no meio reativo.

Estes resultados exploratórios são referência para novos trabalhos, para os quais sugere-se: utilização de sensores WDS ou Rc-VSI, além do uso de feixes de elétrons menos energéticos (10-15 keV), possibilitando análises de volumes mais restritas à superfície do grão e com maior sensibilidade. O tempo de exposição do grão ao meio intempérico também deve ser maior nas mesmas condições deste experimento, para que uma alteração visível na superfície dos cristais e rochas seja detectada, além do uso de meios que forneçam reações mais fortes à exemplo da lixiviação com ácidos fortes.





## 5. CONCLUSÕES

A metodologia de fixação dos grãos com resina, para análise da mesma face se provou eficiente ao permitir recuperar grãos de um meio intemperizante e analisar exatamente a mesma superfície. No entanto, as condições experimentais não detectaram diferenças que possivelmente devem estar acometendo estas superfícies. Assim, o método apresenta grande potencial para estudo da dissolução em condições de campo, fornecendo as bases para seu aprimoramento no que tange aos limites de detecção.

Os resultados obtidos para os grãos de feldspato evidenciam que, apesar da técnica SEM-EDS ser considerada qualitativa e de baixa precisão para amostras de baixo número atômico, as leituras foram capazes de detectar alterações na composição da superfície do mineral de forma coerente com estudos previamente realizados. Leituras em grãos de diferentes naturezas (feldspato e rochas) apresentaram valores em escalas diferentes para os mesmos elementos, novamente evidenciando a sensibilidade da técnica para a leitura dos grãos.

Além disso, o aprimoramento dos parâmetros de leitura do microscópio pode fornecer leituras ainda mais precisas, ao realizar o mapeamento elementar da superfície. A penetração do feixe pode ser reduzida ao utilizar acelerações menores do feixe, entre 5 e 10 keV. Padrões externos também podem ser usados para elevar a qualidade da análise a níveis próximos da técnica de WDS.

Não foi possível observar, através deste experimento, se a escolha de superfícies que favorecem a dissolução foram responsáveis por qualquer influência nos resultados.

Os grãos de rochas apontam a maior solubilidade de nefelina, piroxênios e plagioclásios nas amostras, através das leituras de Ca, Na e Al por EDS. Tal informação pode ser utilizada posteriormente para considerar tais minerais ao fazer um balanço de massa do experimento em colunas como um todo. Os resultados também ressaltam a importância e, simultaneamente, a dificuldade, de estabelecer modelos de dissolução de grãos de rocha no ambiente do solo, para fins de recomendação e manejo agrônomico da remineralização de solo. A fixação de grãos por resina e posterior leitura em EDS também pode ser reproduzida em diversos aparelhos, assim como utilizada para observar a resposta de um material sujeito à diversas condições do meio, como, por exemplo, em contato com a rizosfera, e outras condições de biointemperismo.



## REFERÊNCIAS

- ALSMADI, B. M.; FOX, P. Semi-quantitative analysis of changes in soil coatings by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray mapping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 194, n. 1–3, p. 249–261, 2001.
- ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013.
- APELBLAT, A. **Citric Acid**. 1. ed. Beer Sheva: Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2014.
- BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; MYHR, K. The potential of crushed rocks and mine tailings as slow-releasing K fertilizers assessed by intensive cropping with Italian ryegrass in different soil types Anne Kjersti Bakken 1, H vard Gautneb 2 & Kristen Myhr 1. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 47, p. 41–48, 1997.
- BALOGH-BRUNSTAD, Z. et al. Biotite weathering and nutrient uptake by ectomycorrhizal fungus, *Suillus tomentosus*, in liquid-culture experiments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 11, p. 2601–2618, 2008.
- BATES, R. G.; PINCHING, G. D. Resolution of the Dissociation Constants of Citric Acid at 0 to 50 ° and Determination of Certain Related Thermodynamic Functions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 12, p. 4165, 1949.
- BRANDENBURG, K.; PUTZ, H. **Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction** Bonn, Germany Crystal Impact GbR, , 2019.
- BRANTLEY, S. L.; CHEN, Y. Chemical Weathering Rates of Pyroxenes and Amphiboles. In: **Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals**. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1995. p. 119–172.
- BRANTLEY, S. L.; WHITE, A. F.; KUBICKI, J. D. **Kinetics of water-rock interaction**. [s.l.] Springer, 2008.
- BRIEN, C. **Augments “ASReml-R” in Fitting Mixed Models and Packages Generally in Exploring Prediction Differences**, 2021. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/web/packages/asremPlus/index.html>>
- BUSENBERG, E.; CLEMENCY, C. V. The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 41–49, 1976.
- BUTLER, D. **Package ‘asreml’** VSN International Ltd, , 2018.
- CHEN, G. et al. Advanced characterization of biomineralization at plaque layer and inside rice roots amended with iron-and silica-enhanced biochar. **Scientific Reports**, v. 11, n. 159, 2021.
- CHEN, P.-Y. **Table of Key lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks**. Bloomington, Indiana: Geological Survey, Department of Natural Resources, 1977.
- CICERI, D. et al. Characterization of potassium agrominerals: Correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. **Minerals Engineering**, v. 102, p. 42–57, 2017.
- CICERI, D.; MANNING, D. A. C.; ALLANORE, A. Historical and technical developments of potassium resources. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 590–601, 2015.
- DAKORA, F. D.; PHILLIPS, D. A. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. **Plant and Soil**, v. 245, p. 35–47, 2002.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **A Introduction to the Rock-Forming Minerals**. 3rd. ed. London, UK: The Mineralogical Society, 2013.
- DREVER, J. I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 10, p. 2325–2332, 1994.
- DREVER, J. I.; STILLINGS, L. L. The role of organic acids in mineral weathering. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 120, n. 1–3, p. 167–181, fev. 1997.
- EARL, K. D.; SYERS, J. K.; MCLAUGHLIN, J. R. Origin of the Effects of Citrate, Tartrate, and Acetate on Phosphate Sorption by Soils and Synthetic Gels. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 674–678, 1972.
- FISCHER, C.; ARVIDSON, R. S.; LÜTTGE, A. How predictable are dissolution rates of crystalline material? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2012.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. [s.l.: s.n.].
- GOUT, R. et al. The surface chemistry and structure of acid-leached albite: New insights on the dissolution mechanism of the alkali feldspars. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 14, p. 3013–3018, 1997.

- GU, C. et al. Evaluating agronomic soil phosphorus tests for soils amended with struvite. **Geoderma**, v. 399, p. 115093, 2021.
- GÜLGÖNÜL, I.; KARAGÜZEL, C.; ÇELİK, M. S. Surface vs. bulk analyses of various feldspars and their significance to flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 86, n. 1–4, p. 68–74, 2008.
- HELLMANN, R. et al. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces. **Chemical Geology**, v. 294–295, p. 203–216, 2012.
- HELLMANN, R.; TISSERAND, D. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 2, p. 364–383, jan. 2006.
- HSU, S. Y.; WU, C. W. Effects of particle shape in mass-diffusion-controlled dissolution process. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 125, p. 105321, 2021.
- HUANG, W. H.; KELLER, W. D. Dissolution of Rock-Forming Silicate Minerals in Organic Acids: Simulated First-Stage Weathering of Fresh Mineral Surfaces. **The American Mineralogist**, v. 55, 1970.
- JONES, D. L. **Organic acids in the rhizosphere-a critical review** *Plant and Soil*. [s.l: s.n.].
- JONES, D. L. et al. **Organic acid behavior in soils-misconceptions and knowledge gaps** *Plant and Soil*. [s.l: s.n.].
- JONES, D. L.; BRASSINGTON, D. S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. **European Journal of Soil Science**, v. 49, n. 3, p. 447–455, 1998.
- JONES, D. L.; DARRAH, P. R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. **Plant and Soil**, v. 166, n. 2, p. 247–257, 1994.
- KANAYA, K.; OKAYAMA, S. **Related content Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets**. **Phys. D: Appl. Phys.** [s.l: s.n.].
- KELLAND, M. E. et al. Increased yield and CO<sub>2</sub> sequestration potential with the C<sub>4</sub> cereal Sorghum bicolor cultivated in basaltic rock dust-amended agricultural soil. **Global Change Biology**, v. 26, n. 6, p. 3658–3676, 2020.
- LANGE, I. et al. The role of crystal heterogeneity in alkali feldspar dissolution kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n. 309, p. 329–351, 2021.
- LEE, M. R. et al. The composition and crystallinity of the near-surface regions of weathered alkali feldspars. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 20, p. 4962–4975, 2008.
- LOPES JR., I. **Projeto Mogi - Guaçu / Pardo. Levantamento Geoquímico das Bacias dos Rios Mogi - Guaçu e Pardo, SP. São Paulo**. São Paulo: [s.n.].
- LU, P. et al. Coupled alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems - 2: New experiments with supercritical CO<sub>2</sub> and implications for carbon sequestration. **Applied Geochemistry**, v. 30, p. 75–90, 2013.
- MANNING, D. A. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition . A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, p. 281–294, 2010.
- MANNING, D. A. C. Innovation in Resourcing Geological Materials as Crop Nutrients. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 217–227, 2018.
- MANNING, D. A. C.; THEODORO, S. H. Enabling food security through use of local rocks and minerals. **Extractive Industries and Society**, n. June, p. 1–8, 2018.
- MICULESCU, F. et al. Considerations and Influencing Parameters in EDS Microanalysis of Biogenic Hydroxyapatite. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 11, n. 82, 2020.
- MILLER, S. L.; SMITH MAGOWAN, D. The Thermodynamics of the Krebs Cycle and Related Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 19, n. 4, p. 1049–1073, 1990.
- MORETTI, L. et al. Proposal for a methodology based on xrd and sem-eds to monitor effects of lime-treatment on clayey soils. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 7, 2020.
- NAGY, K. L. Dissolution and Precipitation Kinetics of Sheet Silicates. In: **Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals**. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1995. p. 173–234.
- NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? **Scanning**, v. 35, n. 3, p. 141–168, 2013.
- NOIRIEL, C. et al. Direct Determination of Dissolution Rates at Crystal Surfaces Using 3D X-ray Microtomography. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 3, p. 100–108, 2019.

- NOIRIEL, C.; OURSIN, M.; DAVAL, D. Examination of crystal dissolution in 3D: a way to reconcile dissolution rates in the laboratory? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, jan. 2020.
- PALANDRI, J. L.; KHARAKA, Y. K. **A compilation of rate parameters of water–mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling Report 2004-1068**. Washington, DC: [s.n.].
- PARRY, S. A. et al. The surface area and reactivity of granitic soils: I. Dissolution rates of primary minerals as a function of depth and age deduced from field observations. 2014.
- PUTNIS, C. V.; RUIZ-AGUDO, E. The mineral-water interface: Where minerals react with the environment. **Elements**, v. 9, n. 3, p. 177–182, 2013.
- QIN, F.; BECKINGHAM, L. E. The impact of mineral reactive surface area variation on simulated mineral reactions and reaction rates. 2020.
- REED, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. 2. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2005.
- RENFORTH, P.; MANNING, D. A. C.; LOPEZ-CAPEL, E. Carbonate precipitation in artificial soils as a sink for atmospheric carbon dioxide. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 9, p. 1757–1764, 2009.
- RITCHIE, N. W. M.; NEWBURY, D. E.; DAVIS, J. M. EDS Measurements of X-Ray Intensity at WDS Precision and Accuracy Using a Silicon Drift Detector. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, p. 892–904, 2012.
- SCIMECA, M. et al. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. **European Journal of Histochemistry**, v. 62, n. 2841, 2018.
- SIEGEL, S. The Case of Two Related Samples. In: **Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences**. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1956. p. 75–82.
- SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. **Critical Stability Constants**. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1989. v. 6
- SOKOLOVA, T. A. Low-Molecular-Weight Organic Acids in Soils: Sources, Composition, Concentrations, and Functions: A Review. **Eurasian Soil Science**, v. 53, n. 5, p. 559–575, 2020.
- SONG, S. K.; HUANG, P. M. Dynamics of Potassium Release from Potassium-Bearing Minerals as Influenced by Oxalic and Citric Acids. **Soil Scienc**, v. 52, 1988.
- SVERDRUP, H. **Chemical weathering of soil minerals and the role of biological processes** **Fungal Biology Reviews**, 2009.
- TANVAR, H.; DHAWAN, N. Recovery of potash values from feldspar. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 55, n. 7, p. 1398–1406, 2020.
- TAYLOR, W. H. The Structure of Sanidine and Other Felspars. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 85, n. 1–6, p. 425–442, 1933.
- VAN STRAATEN, P. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 74, n. 4, 2006.
- WALLANDER, H. et al. **Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal Pinus sylvestris seedlings** **Mycorrhiza**. [s.l.] Springer-Verlag, 1999.
- WANG, W. et al. Biotite weathering by *Aspergillus niger* and its potential utilisation. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 7, p. 1901–1910, 1 jul. 2016.
- WOLFGONG, W. J. Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries**, p. 279–307, 2016.
- YANG, Y. et al. Effects of Al/Si ordering on feldspar dissolution: Part I. Crystallographic control on the stoichiometry of dissolution reaction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 126, p. 574–594, 2013.
- YANG, Y.; MIN, Y.; JUN, Y. S. A mechanistic understanding of plagioclase dissolution based on Al occupancy and T-O bond length: From geologic carbon sequestration to ambient conditions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 42, p. 18491–18501, 2013.
- YANG, Y.; MIN, Y.; JUN, Y. S. Effects of Al/Si ordering on feldspar dissolution: Part II. The pH dependence of plagioclases' dissolution rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 126, p. 595–613, 2014.
- ZHAI, Y. et al. Fertilizer derived from alkaline hydrothermal alteration of K-feldspar: A micrometer to nanometer-scale investigation of K in secondary reaction products and the feldspar interface. **Applied Geochemistry**, v. 126, p. 104828, 2021.

ZHANG, G. et al. Review and outlook for agromineral research in agriculture and climate mitigation. **Soil Research**, v. 56, n. 2, p. 113–122, 2018.