

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

RAMIRES VENTURA MACHADO

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS DE ROCHAS  
ORNAMENTAIS: EFEITO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS E  
TÉRMICOS**

ALEGRE - ES

2012

RAMIRES VENTURA MACHADO

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS DE ROCHAS  
ORNAMENTAIS: EFEITO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS E  
TÉRMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração Solos e Nutrição de Plantas.  
Orientador: Prof. Dsc. Felipe Vaz Andrade

ALEGRE-ES  
OUTUBRO/2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

M149I Machado, Ramires Ventura, 1980-  
Liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais: efeito de tratamentos químicos e térmicos / Ramires Ventura Machado. – 2012.  
79 f. : il.

Orientador: Felipe Vaz Andrade.

Coorientadores: Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Renato Ribeiro Passos.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias.

1. Rochas ornamentais. 2. Resíduos orgânicos. 3. Potássio. 4. Ácidos orgânicos. 5. Plantas - Nutrição. I. Andrade, Felipe Vaz. II. Ribeiro, Roberto Carlos da Conceição. III. Passos, Renato Ribeiro. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias. V. Título.

CDU: 63

---

RAMIRES VENTURA MACHADO

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS DE ROCHAS  
ORNAMENTAIS: EFEITO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS E  
TÉRMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração Solos e Nutrição de Plantas.

Aprovada em 26 de outubro de 2012.

---

Prof. Dr. Diego Lang Burak  
Centro de Ciências Agrárias – UFES

---

Pesq. Dr. Júlio Cesar Guedes Correia  
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

---

Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos  
Centro de Ciências Agrárias – UFES  
(Coorientador)

---

Pesq. Dr. Roberto Carlos da C. Ribeiro  
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM  
(Coorientador)

---

Prof. Felipe Vaz Andrade  
Centro de Ciências Agrárias – UFES  
(Orientador)

## **DEDICO**

Aos meus pais, Angela (in memorian) e Valdir,  
a quem dedico todos os dias de minha vida.

A minha tia Juracy pelas orações, apoio e dedicação.

Aos meus irmãos Ruam e Luciana por fazerem parte da minha vida

A minha esposa Lidiane, pelo amor, paciência, incentivo e por estar do meu lado durante todo esse caminho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus aquele que me guia, acompanha, protege e me abençoa.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da bolsa.

A Universidade Federal do Espírito Santo, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao professor e orientador Felipe Vaz Andrade, pela confiança em mim depositada desde a graduação, pela amizade construída, e pelo exemplo como profissional.

Aos professores e coorientadores Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Renato Ribeiro Passos pelos conselhos, opiniões, e pela convivência.

Ao Professor Hugo Alberto Ruiz pelos ensinamentos, pela ajuda com as estatísticas.

Aos Professores do Departamento de Produção Vegetal do CCAUFES, Eduardo de Sá Mendonça e Diego Lang Burak, pelas colaborações prestadas para a elaboração deste trabalho e pela amizade.

A todos do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM a quem agradeço nas pessoas dos pesquisadores Júlio César Guedes Correa e Nuria Fernández Castro pelas colaborações e por serem tão prestativos quando solicitados.

Aos amigos que muito contribuíram com esse trabalho, Luiz Felipe Mesquita e Maria Maiara Cazotti.

Aos técnicos do Laboratório de Solos do CCAUFES, Soninha, Marcelo e Maraboti pelo auxílio com os equipamentos, pelas dúvidas sanadas quanto às análises.

Aos amigos Acácio, Arieli, Danilo Andrade, Gabriel, Eduardo Kuster, Eduardo Stauffer, Elias, Elton, Ericka, Fernando Stocco, Laís, Leo, Lucas Contarato e Satiro, Paulinho, Paulo Alves, Paulo Henrique (PH), Victor Maurício, Wallas e tantos outros, que direta ou indiretamente me auxiliaram nessa jornada.

E a todos que, pararam para ler esse trabalho, muito obrigado.

## RESUMO GERAL

MACHADO, Ramires Ventura; Msc. Produção Vegetal, Universidade Federal do Espírito Santo, outubro de 2012. **Liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais: efeito de tratamentos químicos e térmicos.** Orientador: Prof. Dsc. Felipe Vaz Andrade. Coorientador: Prof. Dsc. Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Prof. Dsc. Renato Ribeiro Passos.

Este trabalho teve o objetivo de avaliar as quantidades de potássio extraídas de resíduos de rochas ornamentais, em função de diferentes tratamentos químicos (ácidos orgânicos, inorgânicos e bases), associados ou não a tratamentos térmicos (autoclave e mufla). Os resíduos de rochas ornamentais foram caracterizados química e mineralogicamente. O trabalho de dissertação foi dividido em três capítulos. No primeiro e no segundo capítulos, os experimentos foram conduzidos em laboratório, e no terceiro em ambiente controlado e em casa de vegetação. O primeiro capítulo discute sobre a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais, utilizando ácidos orgânicos. O experimento seguiu um esquema fatorial  $2 \times 3 \times 5$  com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido málico), três resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3) e cinco doses dos ácidos orgânicos (0; 5; 10; 20 e 40  $\text{mmol L}^{-1}$ ). No segundo capítulo foi avaliada a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais, utilizando tratamentos químicos com (ácido clorídrico - HCl, ácido nítrico -  $\text{HNO}_3$  e hidróxido de sódio - NaOH) variando ou não pressão e temperatura. Os experimentos seguiram esquema fatorial  $2 \times 3 \times 5$  com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2); três soluções extratoras (HCl,  $\text{HNO}_3$  e NaOH); e cinco doses das soluções extratoras (0; 0,6; 1,2; 2,4 e 4,8  $\text{mol L}^{-1}$ ). No terceiro capítulo avaliou-se a liberação de potássio durante o processo de incubação dos resíduos de rochas ornamentais associados a resíduos orgânicos e sua disponibilidade para o solo e planta. Foram realizados dois experimentos, um de incubação em ambiente controlado e outro em casa de vegetação. No experimento de incubação, foram produzidos 3 materiais: M1 - Testemunha (1200g de bagaço de cana + 400 g de palha de café + 400g de esterco bovino + 400g de cama de aviário); M2 - Testemunha + 400 g do resíduo de rocha ornamental - R1; e M3 - Testemunha + 400 g de resíduo de rocha ornamental - R2). Esses materiais foram aplicados ao solo, em diferentes doses, para realização do segundo experimento, conduzido em casa de vegetação, em esquema fatorial  $3 \times 6$  com 3 repetições, onde os fatores em estudo foram 3 materiais (M1, M2 e M3 produzidos a partir das incubações); 6 doses dos materiais (0, 5,

10, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>). Os materiais foram aplicados em vasos contendo 3 dm<sup>3</sup> de solo, onde cultivaram-se plantas de milho. Os dados foram submetidos à análise de variância sendo que, para os fatores qualitativos, foram desdobrados contrastes ortogonais, e para o fator quantitativo ajustaram-se modelos de regressão. Os resultados experimentais mostraram que os tratamentos químicos associados ou não aos tratamentos térmicos aumentaram a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais, influenciando de maneira significativa. O R1 foi superior aos demais resíduos na liberação de potássio. O ácido cítrico foi superior ao ácido málico na liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais. O experimento com o autoclave conseguiu extrair os maiores teores de potássio quando se utilizou a dose de 4,8 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, após 5 horas de permanência. O material incubado M1 que não recebeu resíduos de rochas ornamentais, foi superior aos outros materiais incubados na liberação de potássio, na produção de matéria seca e acúmulo de potássio da parte aérea de plantas de milho e no fornecimento de potássio para o solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Potássio; Solubilização; Resíduo de rocha.

## ABSTRACT

MACHADO, Ramires Ventura; M. Sc. Vegetable Production, Federal University of Espírito Santo, October, 2012. Potassium release in dimension stone residue: effects of chemical and thermal treatments. Adviser: Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade. Committer member: Prof. Dr. Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos.

The objective of this study was to evaluate the quantities of extracted potassium of dimension stone residue according to different types of chemical treatments (organic and inorganic acids and bases) associated or not with thermal treatments (autoclave and flask). Dimension stone residues were chemically and mineralogically characterized. This dissertation is divided into three chapters; in the first and second chapters, the experiments were conducted in a laboratory and in the third chapter in a controlled environment and in a greenhouse. The first chapter discusses about the potassium release in dimension stone residues using organic acids. The experiment was held in a factorial scheme of 2 x 3 x 5 with 3 replicates in which the factors studied were: two organic acids (citric acid and malic acid), three dimension stone residues (R1, R2 and R3) and five doses of organic acids (0; 5; 20 and 40 mmol L<sup>-1</sup>). The second chapter evaluated the potassium release of dimension stone residues using chemical treatments (chloridric acid – HCl, nitric acid – HNO<sub>3</sub> and sodium hydroxide- NaOH) varying or not pressure and temperature. The experiments were held in a factorial scheme of 2 x 3 x 5 with 3 replicates and the factors studied were: two dimension stone residues (R1 and R2); three extractant solutions (HCl, HNO<sub>3</sub> and NaOH); and five doses of extractant solutions (0; 0.6; 1.2; 2.4; and 4.8 mol L<sup>-1</sup>). In the third chapter, it was evaluated the potassium release during the process of incubation of the dimension stone residues associated with organic residues and its availability with soil and plant. Two experiments were held, in incubation in a controlled environment and the other in a greenhouse. In the incubation experiment three materials were produced: M1 – Control (1200g of sugarcane bagasse + 400g of coffee husk + 400g of manure + 400g of poultry litter); M2 – Control + 400g of dimension stone residue – R1 and M3 – Control + 400g of dimension stone residue – R2). These materials were applied to the soil in different doses. The second experiment was conducted in a greenhouse in 3 x 6 factorial scheme with 3 replicates, which were studied 3 materials (M1, M2 and M3 produced from incubations); 6 doses of materials ( 0, 5, 10, 20, 40 and 80 t ha<sup>-1</sup>). The materials were applied in vases containing 3 dm<sup>3</sup> of soil where corn plants were cultivated. The data were submitted to an

analysis of variance, where the qualitative factors were deployed in orthogonal contrasts and the quantitative factor were adjusted to regression models. The experimental results showed that the chemical treatments associated or not with thermal treatments increased the potassium release of dimension stones residues, therefore influencing in a significantly manner. The R1 was higher than the other residues in potassium release. The citric acid was higher than the malic acid in potassium release of dimension stone residue. The experiment with autoclave was able to extract higher content of potassium when using a dose of  $4.8 \text{ mol L}^{-1}$  of hydroxide sodium after 5 hours of permanence. The incubated material, M1, that didn't receive dimension stone residues, was higher than the other incubated materials in potassium release, in producing dry matter, accumulation of potassium in corn plant shoot and supply of potassium in the soil.

**Keywords:** Potassium, Solubilization, Stone residue.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

- Figura 1. Difractogramas de raios-X dos resíduos de rocha (R1, R2, R3)..... 19
- Figura 2. Potássio extraído dos resíduos (R1, R2, R3), em seis tempos de coleta (COL1, COL2, COL3, COL4, COL5, COL6), com a aplicação de diferentes doses de ácido cítrico (AC)..... 25
- Figura 3. Potássio extraído dos resíduos (R1, R2, R3), em seis tempos de coleta (COL1, COL2, COL3, COL4, COL5, COL6), com a aplicação de diferentes doses de ácido málico (AM)..... 26

### CAPÍTULO 2

- Figura 1. Difractogramas de raios-X dos resíduos de rocha (R1, R2)..... 38
- Figura 2. Potássio extraído dos resíduos (R1 e R2), em quatro tempos de ataque químico (6h, 12h, 24h, 48h), com a aplicação de diferentes doses de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH)..... 43
- Figura 3. Potássio extraído dos resíduos (R1 e R2), em três tempos de autoclave (1h, 3h, 5h), com a aplicação de diferentes doses de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH)..... 44
- Figura 4. Potássio extraído dos resíduos (R1 e R2), em quatro temperaturas de mufla (400 °C, 600 °C, 800 °C), com a aplicação de diferentes doses de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH)..... 49

### CAPÍTULO 3

- Figura 1. Matéria seca da parte aérea (MS), teor e acúmulo potássio (K) na planta, potássio (K) no solo, e pH do solo, após 40 dias de experimento, em função da aplicação de diferentes doses dos materiais estudados..... 68

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

Tabela 1. Composição química dos resíduos de rochas ornamentais .....	18
Tabela 2. Médias das concentrações de potássio extraído dos resíduos de rochas (R), em função da aplicação de ácidos orgânicos (AC - ácido cítrico e AM - ácido málico), extraídos em diferentes tempos de coleta .....	21
Tabela 3. Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio extraído considerando os resíduos (R) e os ácido orgânicos, para cada tempo de coleta.....	22

### CAPÍTULO 2

Tabela 1. Composição química dos resíduos de rochas ornamentais.....	36
Tabela 2. Médias das concentrações de potássio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) extraído dos resíduos de rochas (R1 e R2), em função da aplicação de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH), em diferentes tempos e temperaturas.....	40
Tabela 3. Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio extraído considerando os resíduos (R) e soluções (HCl, $\text{HNO}_3$ , NaOH), para cada tratamento.....	41

### CAPÍTULO 3

Tabela 1. Composição química dos resíduos orgânicos.....	59
Tabela 2. Composição química dos resíduos de rochas ornamentais.....	60
Tabela 3. Características físicas e químicas do solo.....	61
Tabela 4. Médias das concentrações de potássio extraído com $\text{H}_2\text{O}$ e Mehlich-1, em diferentes tempos de coleta, dos materiais incubados.....	62
Tabela 5. Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio, extraído com $\text{H}_2\text{O}$ e Mehlich-1, em diferentes tempos de coleta, dos materiais incubados.....	63
Tabela 6. Médias da produção de matéria seca da parte aérea (MS), teor e acúmulo de potássio (K) na planta, pH do solo e potássio (K) no solo, após 40 dias de experimento, em função da aplicação de diferentes doses dos materiais estudados.....	65
Tabela 7. Contrastes ortogonais (C) das médias de produção de matéria seca da parte aérea, teor e acúmulo de potássio (K) na planta, potássio (K) no solo e pH do solo, em função da aplicação dos diferentes materiais incubados....	66

## LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS: EFEITO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS

### SUMÁRIO

RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	viii
 INTRODUÇÃO GERAL .....	 11
 <b>CAPÍTULO 1 - LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS POR ÁCIDOS ORGÂNICOS</b>	
RESUMO .....	13
ABSTRACT .....	14
1. INTRODUÇÃO .....	15
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	16
2.1 – Coleta e caracterização dos resíduos .....	16
2.2 – Difração de Raios .....	16
2.3 – Ensaio de dissolução .....	16
2.4 – Análises químicas .....	17
2.5 – Análises estatísticas .....	17
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	17
3.1 – Composição química e mineralogia dos resíduos de rochas ornamentais .....	17
3.2 – Potássio .....	20
4. CONCLUSÕES .....	27
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	27
 <b>CAPÍTULO 2 - POTÁSSIO EM RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS E SUA LIBERAÇÃO POR TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS</b>	
RESUMO .....	31
ABSTRACT .....	32
1. INTRODUÇÃO .....	33
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	34
2.1 – Coleta e caracterização dos resíduos .....	34
2.2 – Difração de Raios-X .....	34
2.3 – Condução dos ensaios .....	34
2.4 – Ensaio de dissolução com ataque químico .....	35
2.5 – Ensaio de dissolução em autoclave .....	35
2.6 – Ensaio de dissolução por calcinação .....	35
2.7 – Análises estatísticas .....	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36

3.1 – Composição química e mineralogia dos resíduos de rochas ornamentais .....	36
3.2 – Ensaio de dissolução com ataque químico .....	39
3.3 – Ensaio de dissolução em autoclave .....	44
3.4 – Ensaio de dissolução por calcinação .....	47
4. CONCLUSÕES .....	51
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51

### **CAPÍTULO 3 - ASSOCIAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA DISPONIBILIDADE DE POTÁSSIO**

RESUMO .....	56
ABSTRACT .....	57
1. INTRODUÇÃO .....	58
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	59
2.1 – Coleta e caracterização dos resíduos orgânicos .....	59
2.2 – Coleta e caracterização dos resíduos de rochas ornamentais .....	59
2.3 – Coleta e caracterização do solo .....	60
2.4 – Experimento de incubação .....	60
2.5 – Experimento em casa de vegetação .....	61
2.6 – Análise estatística .....	62
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
3.1 – Experimento de incubação .....	62
3.2 – Experimento em casa de vegetação .....	64
4. CONCLUSÕES .....	70
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
CONCLUSÃO GERAL .....	74

#### APÊNDICES

Apêndice 1. Análise de variância do potássio extraído dos resíduos (RES), em função da aplicação dos ácidos orgânicos (AO) e doses nos diferentes tempos de coleta .....	75
Apêndice 2. Análise de variância do potássio extraído dos resíduos (RES), em função das soluções extratoras (SOL) e doses nos diferentes tempos e temperaturas .....	76
Apêndice 3. Análise de variância do potássio extraído dos materiais incubados, em função dos extratores utilizados nos diferentes tempos de coleta .....	77
Apêndice 4. Análise de variância da produção de matéria seca (M. seca), potássio na parte aérea e acumulado na planta (K na planta e K acumulado), pH e potássio no solo (K solo) em função da aplicação dos compostos nas diferentes doses .....	77

## INTRODUÇÃO GERAL

A cadeia produtiva da indústria de rochas ornamentais tem grande importância econômica no estado do Espírito Santo, principalmente para a cidade de Cachoeiro do Itapemirim, considerado polo produtor e beneficiador dessas rochas. O setor de rochas ornamentais gera uma grande quantidade de resíduos, como fragmentos e pó de rochas, nas pedreiras e serrarias além da lama abrasiva. O que mais preocupa o setor e os órgãos ambientais é a lama abrasiva, pois provocam impactos consideráveis ao meio ambiente, como contaminação dos corpos hídricos e selamento do solo.

O desafio atualmente enfrentado é desenvolver ações que resultem em menor impacto ambiental e uma maior sustentabilidade no setor, sem reduzir a produtividade. Do ponto de vista geológico o granito engloba um amplo conjunto de rochas silicáticas como granito, sienitos, charnoquitos, diabásios, basaltos e gnaisses. Essas rochas são compostas predominantemente por quartzo, feldspatos e micas. Os feldspatos e micas são considerados as principais fontes de potássio para o solo.

Uma das possibilidades de utilização desses resíduos é incorporá-los ao setor agrícola como fonte de nutrientes para o solo e conseqüentemente para as plantas. Apesar da lenta solubilização desses minerais quando aplicados "*in natura*", este processo de liberação dos nutrientes pode ser intensificado simulando condições de intemperismo mais intensas.

Os minerais estão sujeitos a condições ambientais que alteram progressivamente a sua forma física (desintegração), permitindo assim, a circulação de água e agentes químicos, podendo também sofrer alterações de sua composição química (decomposição).

Devido a isso, surgiu o interesse em se pesquisar formas que ajudem a uma maior, e mais rápida disponibilização dos nutrientes provenientes desses resíduos. Uma possibilidade seria combinando tratamentos de ácidos orgânicos, inorgânicos e bases, variando pressão e temperatura em processos de calcinação e autoclavagem. Esses tratamentos podem alterar a estrutura do resíduo mineral e disponibilizar maiores teores de nutrientes, quando comparados com a aplicação do resíduo *in natura*.

A intenção nos processos já citados é de acelerar e simular, com o aumento de pressão e temperatura, condições para alteração na estrutura cristalina dos minerais liberando nutrientes, principalmente potássio. Em regiões tropicais e equatoriais, a ação mais intensiva dos processos de intemperismo (químico, físico e biológico), aumenta a velocidade dos processos de alteração das rochas em comparação com a de climas frios e temperados. Entretanto, estes processos que naturalmente ocorrem de forma lenta, o que inviabiliza o aproveitamento de nutrientes pela cultura dentro de um determinado ciclo.

Diante do exposto, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar as quantidades de potássio extraídas de resíduos de rochas ornamentais, em função da

aplicação de tratamentos químicos (ácidos orgânicos, inorgânicos e bases), associados ou não a tratamentos térmicos (autoclave e mufla).

## CAPÍTULO 1

### LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS POR ÁCIDOS ORGÂNICOS

**RESUMO** – Os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica e, ou exudados pelos microrganismos e plantas, podem facilitar o intemperismo dos minerais, liberando nutrientes, pela acidificação do meio, pela liberação de  $H^+$  e, ou pela formação de complexos orgânico-metálicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de ácidos orgânicos (cítrico e málico) na liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais. O experimento foi conduzido em laboratório e seguiu um esquema fatorial  $2 \times 3 \times 5$  com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido málico), três resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3) e cinco doses dos ácidos orgânicos (0; 5; 10; 20 e 40  $mmol L^{-1}$ ). Foram realizadas análises de difração de raios-X para identificação mineralógica dos resíduos. Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (resíduos, ácidos orgânicos e as interações entre os resíduos dentro de cada ácido orgânico) foram desdobrados em contrastes ortogonais e para o fator quantitativo (doses de ácidos orgânicos) foram ajustados modelos de regressão. Os resultados mostraram que os ácidos orgânicos (cítrico e málico) aumentaram a liberação de potássio dos resíduos, sendo o ácido cítrico superior ao ácido málico na extração de potássio dos resíduos de rochas ornamentais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Potássio; Ácido cítrico; Rochas silicáticas.

## CHAPTER 1

### POTASSIUM RELEASE IN DIMENSION STONE RESIDUES BY ORGANIC ACIDS

**ABSTRACT** – The organic acids present in organic matter and/or exudates by microorganisms and plants can facilitate the mineral weathering, releasing nutrients, by acidification, by H<sup>+</sup> release and/or by formation of complex organic-metallic. The objective of this study was to evaluate the application of acid organic (citric and malic) in potassium release in dimension stone residues. The experiment was conducted in a laboratory in a factorial scheme of 2 x 3 x 5 with 3 replicates, in which the factors studied were: two organic acids (citric acid and malic acid), three dimension stone residue (R1, R2 and R3) and five doses of organic acids (0; 5; 10; 20 and 40 mmol L<sup>-1</sup>). Analysis of x-ray diffraction was held to indentify mineralogic in residues. The data were submitted to an analysis of variance, where the effects within the qualitative factors (residues, organic acids and interactions between the residue within each organic acid) were deployed in orthogonal contrast and for the quantitative factor (doses of organic acids) were adjusted to regression models. The results showed that the organic acids (citric and malic) increased the potassium release of the residues being that the citric acid is higher than the malic acid in the extraction of potassium in dimension stone residues.

**KEYWORDS:** Potassium, Citric acid, Silicate stones

## 1. INTRODUÇÃO

Resíduos finos de rochas (ou pó de rocha) podem conter macro e micronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, em quantidades e disponibilidades, que podem variar em função das características dos constituintes mineralógicos presentes e a natureza da rocha (van STRAATEN, 2007). Por essa razão, essas rochas têm sido objeto de estudos visando avaliar seu potencial como fontes alternativas de nutrientes, visando o suprimento nutricional às plantas (VASCONCELOS et al., 2003a, 2003b; ROSEN, 2002; MACHADO et al. 2009, 2010).

Rochas silicáticas contêm nutrientes em quantidades e disponibilidades que variam em função dos minerais presentes nas rochas (RIBEIRO et al., 2010). Minerais como feldspatos, os feldspatóides e as micas, presentes nas rochas silicáticas, são considerados potenciais fontes alternativas de potássio para a fabricação de fertilizantes para aplicação direta ao solo (COX et al., 1996). Segundo Duarte (2010), as micas são minerais primários abundantes nas rochas (granitos, xistos, filitos, gnaisses e outros) que liberam potássio com facilidade quando moídas.

A transformação química das rochas (ou dos minerais) é um dos principais processos que resultam na liberação dos nutrientes para a solução do solo. A taxa e a natureza do desgaste químico são regidas por muitas variáveis, tais como tipo de material de origem, tamanho de partícula, topografia, condições de lixiviação e atividade biológica (MARTINS et al., 2004).

O conhecimento das taxas e dos mecanismos de dissolução dessas rochas (ou resíduos de rochas, ou pós de rochas) contribui para um melhor conhecimento da liberação de nutrientes que, uma vez liberados afetam a dinâmica do elemento no solo (KALINOWSKI, 1997), e conseqüentemente, sua absorção pela planta.

A atividade biológica, exercida pelas plantas e microrganismos, influencia fortemente as condições químicas e físicas do solo, podendo ser estas condições muito diferentes, (MARSCHNER, 1995) e conseqüentemente, modificar as taxas de transformação dos minerais presentes no solo. Mudanças no pH da rizosfera podem ter importantes implicações para a dissolução de minerais. A presença de ions  $H^+$  aumenta a protonação na superfície mineral e enfraquece as ligações de metal-oxigênio da estrutura do mineral. Espera-se que um decréscimo no pH aumente a taxa de dissolução de minerais silicatados (HARLEY e GILKES, 2000). Os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica e, ou exudados por microrganismos e plantas, podem facilitar a intemperização de minerais pela formação de complexos orgânico-metálicos (TAM, 1986), ou pela liberação de  $H^+$  (HARLEY e GILKES, 2000).

O uso da matéria orgânica como fonte de ácidos orgânicos em extrações sucessivas apresenta a vantagem de serem encontrados em exsudatos radiculares de plantas, envolvidos na liberação do potássio dos solos (SILVA et al., 1998). Trabalhos têm demonstrado a ação destes ácidos na dinâmica de liberação de potássio de minerais (SONG & HUANG, 1988), e pela acidificação do meio (DREVER, 1994; STILLINGS & BRANTLEY, 1995). O objetivo deste trabalho foi caracterizar os resíduos de rochas ornamentais e avaliar a aplicação de ácidos orgânicos (cítrico e málico) na liberação de potássio desses resíduos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 – Coleta e caracterização dos resíduos

Foram coletadas três amostras representativas de lama abrasiva oriunda do corte de rochas ornamentais em três empresas diferentes, coletadas em filtros prensa, que foram denominados de resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3), na cidade de Cachoeiro do Itapemirim - ES. Os resíduos de rochas coletados foram secos em estufa (70 °C), passados em peneiras de 48 mesh (0,297 mm) e caracterizados quimicamente.

### 2.2 – Difração de Raios-X

O difratograma de Raios-X (DRX) das amostras de resíduos de rocha foi obtido pelo método do pó, analisado em equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 50° 2 $\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### 2.3 – Ensaio de dissolução

O experimento foi conduzido em laboratório e seguiu um esquema fatorial 2x3x5 com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido málico, ambos P.A.), três resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3) e cinco doses dos ácidos orgânicos (0; 5; 10; 20 e 40 mmol L<sup>-1</sup>). Amostras dos resíduos de rochas foram passadas em peneira de 48 mesh (0,297mm); pesadas (25g) e acondicionadas em garrafas plásticas de 500 mL, sendo colocadas em contato com 250 mL da solução de ácido orgânico, isoladamente, nas diferentes concentrações. Foram realizadas extrações sucessivas em períodos de 1, 5, 10, 15, 30 e 60 dias, sendo que, após cada extração as soluções de ácidos orgânicos eram novamente preparadas e adicionadas nas garrafas,

Após esta etapa as garrafas eram agitadas em um agitador orbital por um período de 10 minutos a 175 r.p.m.

#### 2.4 – Análises químicas

A partir de uma alíquota dos extratos, foram determinados os teores de potássio extraídos dos resíduos de rochas ornamentais, em fotômetro de chama segundo procedimento estabelecido pela Embrapa (1997).

#### 2.5 – Análises estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (resíduos, ácidos orgânicos e as interações entre os resíduos dentro de cada ácido orgânico) foram desdobrados em contrastes ortogonais e para o fator quantitativo (doses de ácidos orgânicos) foram ajustados modelos de regressão.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 – Composição química e mineralogia dos resíduos de rochas ornamentais

Ao analisar a composição química dos resíduos de rochas ornamentais (Tabela 1), notam-se diferenças entre os teores de óxidos principalmente de silício, alumínio, ferro, potássio e cálcio, associados à mineralogia dos resíduos e as quantidades de cal e granalha utilizada durante o beneficiamento.

Nos difratogramas de raios-X das amostras de resíduos (Figura 1), são apresentados os diferentes picos identificados que correspondem às fases cristalinas dos minerais presentes nas amostras. Observa-se picos característicos de quartzo e feldspatos, que corroboram com os altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sua composição química (Tabela 1), caracterizando-os como rochas silicáticas, possivelmente resíduos de granitos.

Os difratogramas de raios-X demonstram que a composição mineralógica dos resíduos estudados é bastante semelhante, o que os difere, é a largura a meia altura dos picos desses minerais identificados a partir das intensidades dos picos (Figura 1).

O resíduo 1 (R1) apresenta de acordo com a análise de raios-X os minerais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); as micas dickita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{HCONH}_2)$ ), e illita ( $((\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2)$ ); os feldspatos plagioclásios albita ( $(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$ ) e anortita ( $((\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8)$ ); e os feldspatos alcalinos ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Ao compararmos R1 em relação ao R2 e R3, observam-se maiores intensidades de picos para os minerais quartzo, ortoclásio e microclínio presentes em R1 (Figura 1).

Tabela 1. Composição química dos resíduos de rochas ornamentais

Composição	Resíduo 1	Resíduo 2	Resíduo 3
	----- dag kg <sup>-1</sup> -----		
SiO <sub>2</sub> <sup>1/</sup>	68,7	55,0	60,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2/</sup>	10,8	14,3	12,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3/</sup>	5,2	6,9	7,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4/</sup>	0,15	0,36	0,33
TiO <sub>2</sub> <sup>4/</sup>	0,18	1,00	0,76
Na <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>	2,3	3,9	3,2
K <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>	3,4	3,0	2,6
CaO <sup>2/</sup>	1,8	3,8	3,7
MgO <sup>3/</sup>	0,29	1,4	1,2

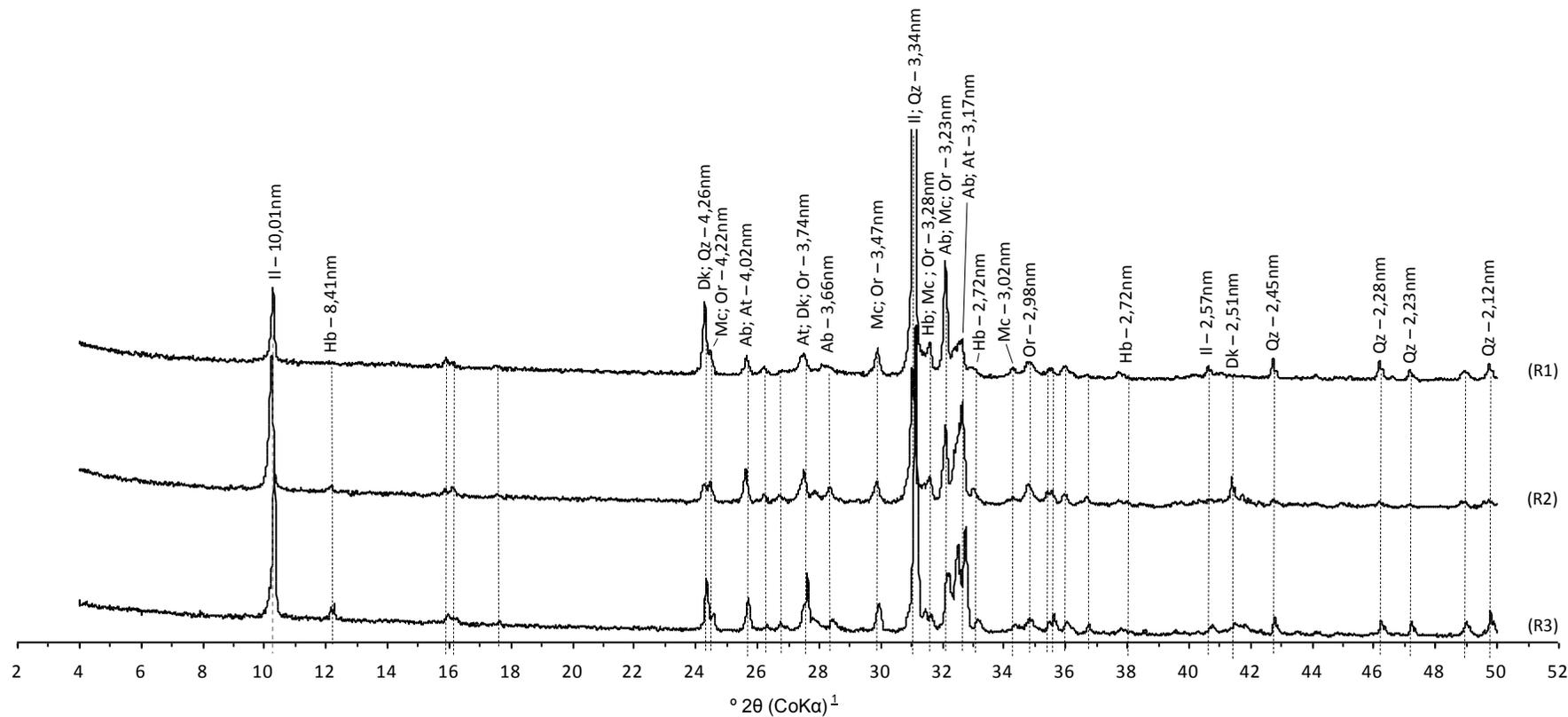
<sup>1/</sup> Gravimetria; <sup>2/</sup> Absorção Atômica com chama com C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/ar – CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>3/</sup> Absorção Atômica com chama com C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ar;

<sup>4/</sup> Absorção Molecular-UV visível.

O microclínio e o ortoclásio são feldspatos quimicamente idênticos, mas com estrutura cristalina diferente (polimorfismo). Ambos possuem potássio em sua estrutura cristalina, intensificando o teor de K<sub>2</sub>O presente na composição química de R1 (Tabela 1).

O mineral hornblenda (K<sub>3</sub>Na<sub>5</sub>Ca<sub>1,7</sub>Mg<sub>3,6</sub>Fe<sub>1,1</sub>Fe<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>1,9</sub>Si<sub>5,4</sub>O<sub>22</sub>(OH)) do grupo dos anfibólios foi identificado na difração de raios-X apenas para R2 e R3. Este mineral possui em sua estrutura cristalina magnésio, o que corrobora com os maiores teores de magnésio, para este resíduo (Tabela 1). A hornblenda possui potássio em sua estrutura, podendo ser importante fonte desse elemento em alguns tipos de rochas (MELO & ALLEONI, 2009).

Os maiores teores de cálcio para R2 e R3 quando comparados a R1 (Tabela 1), corroboram com os resultados da difração de raios-X, onde é notado que R2 e R3 possuem picos com maiores intensidades para a anortita (Figura 1), que é um dos minerais com maior teor de cálcio da série dos plagioclásios, cuja fórmula química é CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.



Mineral	Composição química	Distância Interplanar – d (nm) <sup>2</sup>					Sistema Cristalino	Dens. (kg dm <sup>-3</sup> )
Quartzo (Qz)	$\alpha - \text{SiO}_2$	4,26	3,34	2,45	2,28	2,23	Romboédrico	2,65
Ilita (Il)	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{AlSi}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	3,35	10,1	4,99	4,48		Monoclínico	2,6 – 2,9
Hornblenda (Hb)	$\text{K}_3\text{Na}_5\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{3,6}\text{Fe}_{1,1}\text{Fe}_5\text{Ti}_2\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{6,4}\text{O}_{22}(\text{OH})$	3,10	8,41	3,29	2,72		Monoclínico	3,2
Dickita (DK)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4,27	3,74	7,15	2,51		Monoclínico	2,6
Anortita (At)	$\text{Na}_{0,1-0,0}\text{Ca}_{0,9-1,0}\text{Al}_{1,9-2,0}\text{Si}_{2,1-2,0}\text{O}_8$	3,74	4,02	3,17			Triclínico	2,76
Microclínio (Mc)	$\text{KAISi}_3\text{O}_8$	3,24	4,22	3,80	3,29	3,02	Triclínico	2,54 – 2,57
Ortoclásio (Or)	$\text{KAISi}_3\text{O}_8$	3,31	4,22	3,77	3,29	2,98	Monoclínico	2,57
Albita (Ab)	$\text{Na}_{1,0-0,9}\text{Ca}_{0,0-0,1}\text{Al}_{1,0-1,1}\text{Si}_{3,0-2,9}\text{O}_8$	3,19	4,02	3,66	3,22	3,15	Triclínico	2,62

<sup>1</sup> Cobalto –  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ); <sup>2</sup> Equação de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ )

Figura 1. Difratoformas de raios-X dos resíduos de rocha (R1, R2 e R3).

### 3.2 – Potássio

As médias das concentrações de potássio extraído dos resíduos de rochas ornamentais, em função da aplicação das diferentes doses dos ácidos orgânicos, para os diferentes tempos de coleta são apresentadas na tabela 2.

Maior quantidade de potássio liberada foi observada para o resíduo 1 ( $R1 = 1023,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) quando comparado ao resíduo 2 ( $R2 = 813,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e resíduo 3 ( $R3 = 626,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) independente do ácido orgânico e da dose utilizada (Tabela 2). Este resultado é confirmando pelos valores significativos e positivos nos contrastes testados (C1 e C2, Tabela 3).

No contraste C1 ( $R1 + R2$  vs  $R3$ , Tabela 3), nota-se valores positivos e significativos, demonstrando que a concentração de potássio extraída foi superior em ( $R1+R2$ ) em todas as coletas. No contraste C2 ( $R1$  vs  $R2$ , Tabela 3), pode-se observar que de maneira geral, o  $R1$  foi estatisticamente superior ao  $R2$  para a concentração de potássio extraída. Estes resultados podem ser explicados pela concentração de  $K_2O$  ( $R1= 3,4 \text{ dag kg}^{-1}$  e  $R2 = 2,4 \text{ dag kg}^{-1}$ ) presente nos resíduos de rochas ornamentais (Tabela 1), e pelo tipo de mineral presente nesses resíduos, influenciando as taxas de liberação de potássio (Figura 1).

Para Rao & Khera (1994), o potencial de liberação do potássio contido em rochas, solos e resíduos, depende da quantidade de minerais primários e secundários fontes de potássio, bem como do seu grau de intemperização. Além disso, a velocidade com que o potássio é liberado depende também do tamanho das partículas. Alguns trabalhos têm quantificado a liberação de potássio de diferentes frações granulométricas (Simard et al., 1992; Datta & Sastry, 1993; Castilhos & Meurer, 2001).

Os minerais primários, como os feldspatos e as micas, tendem a concentrar-se nas frações mais grosseiras ( $> 0,053\text{mm}$ ), enquanto os minerais secundários na fração coloidal ( $< 0,002\text{mm}$ ). Simard et al. (1992) estudaram a dinâmica de liberação de potássio das frações silte fino, médio e grosso e da fração argila de quatro solos do Canadá, num período de 3.200 h, por meio de 15 extrações sequenciais com ácido cítrico  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . As maiores quantidades e taxas de liberação de potássio foram obtidas na fração silte, que continham vários minerais fontes de potássio (feldspatos, micas e vermiculitas). Allen & Hajek (1989) relatam que a concentração de mica decresce com a diminuição do tamanho da fração granulométrica e, normalmente, as micas trioctedrais (biotita e flogopita) são intemperizadas mais rapidamente do que as dioctedrais (muscovita), tornando possível a ocorrência desta última na fração argila de solos altamente intemperizados.

A difração de raios-X de  $R1$  proporcionou a observação das fases cristalinas de minerais que são fontes de potássio, como micas e os feldspatos-K (microclínio e ortoclásio), demonstrando picos com maiores intensidades para esses minerais (Figura 1).

Tabela 2. Médias das concentrações de potássio extraído dos resíduos de rochas (R), em função da aplicação de ácidos orgânicos (AC - ácido cítrico e AM - ácido málico), extraídos em diferentes tempos de coleta

Ácido	Dose (mmol L <sup>-1</sup> )	Coletas (mg kg <sup>-1</sup> )						Total (% R)
		1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	
----- Resíduo 1 -----								
AC	0	129,0	258,3	135,7	76,3	54,0	39,3	692,7 (2,46)
	5	280,7	322,3	174,0	111,0	70,3	58,0	1016,3 (3,60)
	10	295,3	364,0	187,7	107,7	61,0	41,7	1057,3 (3,75)
	20	270,0	396,7	198,0	106,3	69,3	48,3	1088,7 (3,86)
	40	339,7	478,3	238,7	133,3	76,0	103,3	1369,3 (4,86)
	<b>Média</b>	<b>262,9</b>	<b>363,9</b>	<b>186,8</b>	<b>106,9</b>	<b>66,1</b>	<b>58,1</b>	<b>1044,9 (3,71)</b>
AM	0	148,3	255,7	117,0	78,3	58,0	39,7	697,0 (2,47)
	5	250,0	331,7	152,7	93,3	78,3	72,3	978,3 (3,47)
	10	261,3	366,0	188,3	106,0	74,7	46,3	1042,7 (3,70)
	20	285,7	399,3	199,0	88,7	61,7	38,7	1073,0 (3,80)
	40	344,0	451,7	220,7	93,0	63,7	50,7	1223,7 (4,34)
	<b>Média</b>	<b>257,9</b>	<b>360,9</b>	<b>175,5</b>	<b>91,9</b>	<b>67,3</b>	<b>49,5</b>	<b>1002,9 (3,56)</b>
	$\bar{x}$ R1	<b>260,4</b>	<b>362,4</b>	<b>181,2</b>	<b>99,4</b>	<b>66,7</b>	<b>53,8</b>	<b>1023,9 (3,63)</b>
----- Resíduo 2 -----								
AC	0	81,0	214,0	110,0	51,0	39,0	28,0	523,0 (2,10)
	5	183,7	257,0	140,0	82,0	71,0	63,3	797,0 (3,20)
	10	192,7	298,0	164,7	93,7	69,7	59,3	878,0 (3,53)
	20	211,0	327,0	159,7	93,7	78,0	76,7	946,0 (3,80)
	40	266,7	342,7	160,7	99,7	100,3	138,3	1108,3 (4,45)
	<b>Média</b>	<b>187,0</b>	<b>287,7</b>	<b>147,0</b>	<b>84,0</b>	<b>71,6</b>	<b>73,1</b>	<b>850,5 (3,42)</b>
AM	0	86,7	207,3	104,0	51,3	36,0	27,7	513,0 (2,06)
	5	134,7	251,3	145,3	73,3	64,7	80,7	750,0 (3,01)
	10	143,3	273,3	142,3	84,3	69,3	67,7	780,3 (3,13)
	20	209,0	295,0	151,3	84,3	68,3	63,0	871,0 (3,50)
	40	247,7	324,3	143,7	81,3	82,3	93,3	972,7 (3,91)
	<b>Média</b>	<b>164,3</b>	<b>270,3</b>	<b>137,3</b>	<b>74,9</b>	<b>64,1</b>	<b>66,5</b>	<b>777,4 (3,12)</b>
	$\bar{x}$ R2	<b>175,6</b>	<b>279,0</b>	<b>142,2</b>	<b>79,5</b>	<b>67,9</b>	<b>69,8</b>	<b>813,9 (3,27)</b>
----- Resíduo 3 -----								
AC	0	71,7	178,0	94,3	44,0	30,3	21,0	439,3 (2,04)
	5	172,7	214,7	106,7	64,7	45,3	34,3	638,3 (2,97)
	10	166,0	233,0	109,0	64,7	41,7	34,3	648,7 (3,02)
	20	172,0	245,3	108,0	63,3	49,3	39,7	677,7 (3,15)
	40	195,7	267,3	128,7	73,3	63,3	76,7	805,0 (3,74)
	<b>Média</b>	<b>155,6</b>	<b>227,7</b>	<b>109,3</b>	<b>62,0</b>	<b>46,0</b>	<b>41,2</b>	<b>641,8 (2,99)</b>
AM	0	91,7	182,3	90,7	44,7	28,3	21,0	458,7 (2,13)
	5	173,3	209,7	92,0	53,7	40,0	39,0	607,7 (2,83)
	10	156,3	229,7	108,3	55,0	40,0	35,7	625,0 (2,91)
	20	135,0	241,0	120,7	58,0	37,7	35,0	627,3 (2,92)
	40	196,7	263,7	121,3	59,3	44,7	47,0	732,7 (3,41)
	<b>Média</b>	<b>150,6</b>	<b>225,3</b>	<b>106,6</b>	<b>54,1</b>	<b>38,1</b>	<b>35,5</b>	<b>610,3 (2,84)</b>
	$\bar{x}$ R3	<b>153,1</b>	<b>226,5</b>	<b>108,0</b>	<b>58,1</b>	<b>42,1</b>	<b>38,4</b>	<b>626,0 (2,91)</b>

Tabela 3. Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio extraído considerando os resíduos (R) e os ácido orgânicos, para cada tempo de coleta

Resíduo	Ácido Orgânico	C1	C2	C3	C4	C5
R1	Ácido cítrico	1	1	1	0	0
	Ácido málico	1	1	-1	0	0
R2	Ácido cítrico	1	-1	0	1	0
	Ácido málico	1	-1	0	-1	0
R3	Ácido cítrico	-2	0	0	0	1
	Ácido málico	-2	0	0	0	-1

Contrastes Analisados						
	----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----					
Coleta 1	259,7**	169,5**	5,1	22,7**	5,0	
Coleta 2	376,9**	166,8**	3,1	17,5**	2,4	
Coleta 3	214,8**	78,0**	11,3**	9,7**	2,7	
Coleta 4	125,5**	39,9**	15,1**	9,1**	7,9**	
Coleta 5	100,9**	-2,3	-1,1	7,5**	7,9**	
Coleta 6	93,8**	-31,9**	8,6**	6,7**	5,7**	
Total	1171,5**	419,9**	41,9**	73,1**	31,5**	

C1 = R1+R2 vs R3; C2 = R1 vs R2; C3 = AC vs AM; C4 = AC vs AM; C5 = AC vs AM; AC = ácido cítrico; AM = ácido málico; \*\* e \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Nas condições tropicais, os solos apresentam apenas traços de feldspatos-K, decorrente da maior facilidade de serem intemperizados, que os torna menos importantes do que as micas, como fonte de potássio a longo prazo. A diferença nas quantidades de potássio liberadas também pode estar associada ao tipo de mica presente nos resíduos, que pode ser predominantemente do tipo dioctaedral, que libera o potássio mais lentamente, que a do tipo trioctaedral (SONG & HUANG, 1988).

A maioria das reações de dissolução dos minerais silicáticos depende das interações entre os íons na superfície do mineral. Essas interações de superfície envolvem grupos oxihidróxidos como H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> (superfície de protonação) e ligantes como ânions de ácidos fracos, que dominam as reações de dissolução (MARTINS et al., 2004).

A liberação de potássio a partir dos resíduos de rocha ornamentais estudados, independente do ácido e da dose utilizada, segue a seguinte ordem: R1 > R2 > R3.

Em relação ao tempo de coleta e o teor de potássio liberado, nota-se que na 3ª coleta (10 dias) os resíduos de rochas ornamentais R1, R2 e R3 liberaram respectivamente 78,5; 73,3 e 77,8 % do potássio total analisado durante todo o experimento (6ª coleta, 60 dias) (Tabela 2). Para Meurer & Castilhos (2001) a velocidade com que o potássio é liberado depende do tipo de mineral, do tamanho das partículas e do seu grau de intemperismo.

A liberação de potássio foi mais efetiva nas 3 primeiras coletas (10 dias), sugerindo que os extratores (ácidos orgânicos), possivelmente, liberaram potássio proveniente de

sítios mais próximos a superfície do mineral (sítios de adsorção menos específicos), situados nas bordas ou nas entrecamadas, próximos das bordas das partículas.

Estes resultados corroboram com os encontrados por Song & Huang (1988), que estudado a cinética de liberação do potássio de minerais puros (biotita, muscovita, microclínio e ortoclásio) pela ação do ácido oxálico, observaram rápida liberação em curto período, justificado pela exposição de íons potássio na superfície das partículas dos minerais, assim como a possibilidade de, durante o processo de preparação das amostras, ocorrer algum tipo de dano na estrutura dos minerais, próximo à superfície das partículas. Esses danos facilitariam o acesso do extrator ao potássio situado nas entrecamadas da mica ou no interstício dos feldspatos, tornando-os mais susceptíveis à liberação na solução.

Segundo CASTILHOS e MEURER (2001), à medida que o tempo de extração vai aumentando, a solubilização provocada pela ação dos ácidos orgânicos, avança em direção ao centro das partículas, onde o potássio é retido mais fortemente, o que ocasiona um decréscimo acentuado na taxa de liberação deste nutriente. Nesse momento, a liberação de potássio passa então a ser controlada pela taxa de difusão do potássio, nas entrecamadas do centro das partículas em direção às bordas externas dos minerais, parcialmente intemperizados.

A quantidade média de potássio extraída nos resíduos R1, R2 e R3, somando-se todos os tempos de coleta, foi considerada pequena, com valores de 3,63; 3,27 e 2,91 % respectivamente (Tabela 2). Entretanto outros fatores podem ser associados à aplicação dos ácidos orgânicos, podendo aumentar as quantidades de nutrientes liberados pelos resíduos de rochas, como temperatura, ação biológica e ácidos inorgânicos.

Deve-se salientar que apesar de sua lenta dissolução, os resíduos de rochas ornamentais podem também contribuir como fonte de nutrientes às plantas. Uma liberação lenta e gradual pode estar em sintonia com a demanda da planta. Segundo Cola & Simão (2012), os resíduos podem ser empregados como fonte de liberação gradual de nutrientes, o que é uma característica desejável quando se considera o efeito fertilizante mais duradouro e o menor risco de perdas, comparativamente aos adubos de alta solubilidade, uma vez que os ácidos orgânicos são liberados pela decomposição da matéria orgânica, pela atividade biológica e exsudatos radiculares no solo. Muitas plantas exsudam, na rizosfera, ácidos orgânicos de baixo peso molecular como o ácido cítrico (NOGUEIRA et al., 2001), podendo acelerar a solubilização do pó de rocha e, conseqüentemente, aumentar a disponibilidade dos nutrientes para absorção através das raízes, como reportado por Harley & Gilkes (2000).

Os contrastes C3, C4 e C5 (Tabela 3) avaliam o comportamento do ácido cítrico (AC) e ácido málico (AM) dentro de cada resíduo utilizado. De uma maneira geral, o ácido cítrico promoveu maior liberação de potássio da estrutura dos minerais, quando comparado ao

ácido málico, para os três resíduos estudados (C3, C4 e C5, Tabela 3). Este fato pode ser explicado por ser o ácido cítrico um ácido tricarbóxico, possuindo um grupo carboxílico a mais que o ácido málico (dicarbóxico). Esses grupos COOH podem dissociar-se liberando seus prótons. Os prótons dissociados podem promover alterações químicas nos minerais, favorecendo sua alteração e a liberação de nutrientes; sendo que os ânions remanescentes (citrato e malato) podem formar complexos solúveis com cátions metálicos (SPOSITO, 1989).

Silva (1999), estudando a cinética de liberação de potássio em solos utilizando ácidos cítrico e oxálico, concluiu que a velocidade de liberação foi maior quando utilizado o ácido cítrico, e atribuiu os teores de potássio extraídos, em grande parte, a forma não trocável.

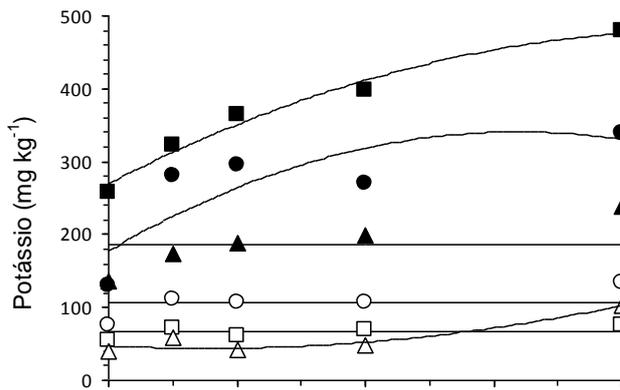
O efeito das doses dos ácidos orgânicos (AC - ácido cítrico; AM - ácido málico) na liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3) estão apresentados nas Figuras 2 e 3.

A aplicação de doses crescentes de ácido cítrico promoveu aumento na taxa de liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais (Figura 2), observando maior liberação de potássio em R1 seguido por R2 e R3. O efeito das doses na liberação de potássio, quando utilizado o ácido cítrico, foi mais evidente nas primeiras coletas. Este efeito passa a ser menos evidente com o passar do tempo, como se pode notar a partir da COL 3 (Figura 2).

As doses de ácido málico aplicadas nos resíduos de rochas ornamentais proporcionaram aumento na taxa de dissolução (Figura 3). O efeito das doses do ácido málico está possivelmente associado a mineralogia dos resíduos, onde R1 apresentou efeito de dose a partir da COL 2. Para R2, o efeito foi a partir de COL 3.

Com exceção da coleta 3, não foi possível a obtenção de modelos de regressão significativos para R3 quando da utilização do ácido málico, ou seja, a utilização de doses crescentes deste resíduo, não favoreceu a liberação de potássio, podendo este fato estar associado a sua composição mineralógica (minerais mais resistentes).

Os ácidos cítrico e málico conseguiram extrair maiores teores de potássio aos 5 dias (COL 2), demonstrando que as maiores extrações ocorreram nos primeiros dias de coleta. A dose de ácido orgânico que promoveu uma maior extração de potássio dos resíduos ocorreu em um intervalo entre 20 e 40 mmol L<sup>-1</sup>, para ambos os ácidos orgânicos.



## Resíduo 1

$$\text{COL1 } \hat{y} = 139,5 + 180,4^{**}x^{0,5} - 43,9^{**}x \quad (r^2=0,87)$$

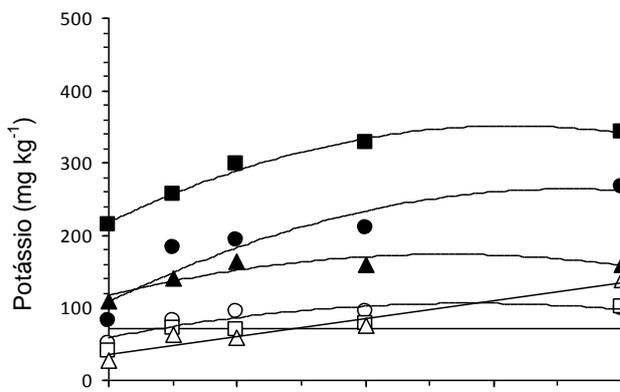
$$\text{COL2 } \hat{y} = 258,6 + 78,3^{**}x^{0,5} + 9,6^{**}x \quad (r^2=0,99)$$

$$\text{COL3 } \hat{y} = 186,8$$

$$\text{COL4 } \hat{y} = 106,9$$

$$\text{COL5 } \hat{y} = 66,1$$

$$\text{COL6 } \hat{y} = 47,3 - 7,2^{**}x + 3,9^{**}x^2 \quad (r^2=0,90)$$



## Resíduo 2

$$\text{COL1 } \hat{Y} = 86,1 + 118,5^{**}x^{0,5} - 17,8^0x \quad (r^2=0,96)$$

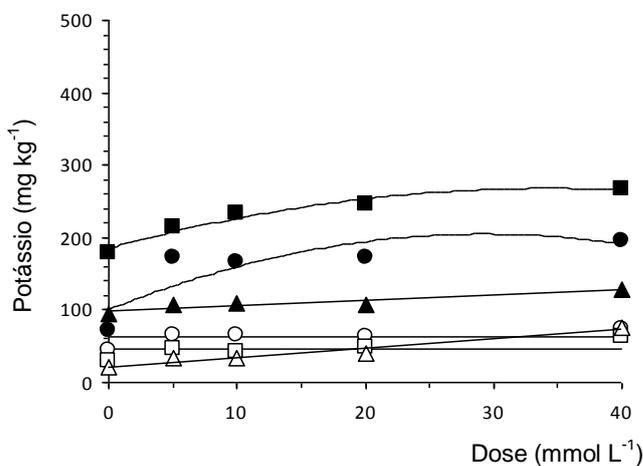
$$\text{COL2 } \hat{Y} = 210,2 + 87,5^{**}x^{0,5} - 11,5^{**}x \quad (r^2=0,97)$$

$$\text{COL3 } \hat{Y} = 109,1 + 62^{**}x^{0,5} - 17,6^{**}x \quad (r^2=0,94)$$

$$\text{COL4 } \hat{Y} = 51,4 + 49,5^{**}x^{0,5} - 12,8^{**}x \quad (r^2=0,98)$$

$$\text{COL5 } \hat{Y} = 71,6$$

$$\text{COL6 } \hat{Y} = 35,7 + 20,7^{**}x \quad (r^2=0,99)$$



## Resíduo 3

$$\text{COL1 } \hat{Y} = 77,5 + 120,9^{**}x^{0,5} - 32^{**}x \quad (r^2=0,91)$$

$$\text{COL2 } \hat{Y} = 177,9 + 54,4^{**}x^{0,5} - 6,2^0x \quad (r^2=0,99)$$

$$\text{COL3 } \hat{Y} = 98,3 + 6,1^{**}x \quad (r^2=0,87)$$

$$\text{COL4 } \hat{Y} = 62,0$$

$$\text{COL5 } \hat{Y} = 46,0$$

$$\text{COL6 } \hat{Y} = 21,9 + 10,7^{**}x \quad (r^2=0,94)$$

● COL1    ■ COL2    ▲ COL3    ○ COL4    □ COL5    △ COL6

Figura 2. Potássio extraído dos resíduos (R1, R2, R3), em seis tempos de coleta (COL1, COL2, COL3, COL4, COL5, COL6), com a aplicação de diferentes doses de ácido cítrico (AC). \*\*, \* e <sup>0</sup> significativo a 1, 5 e 10 % respectivamente.

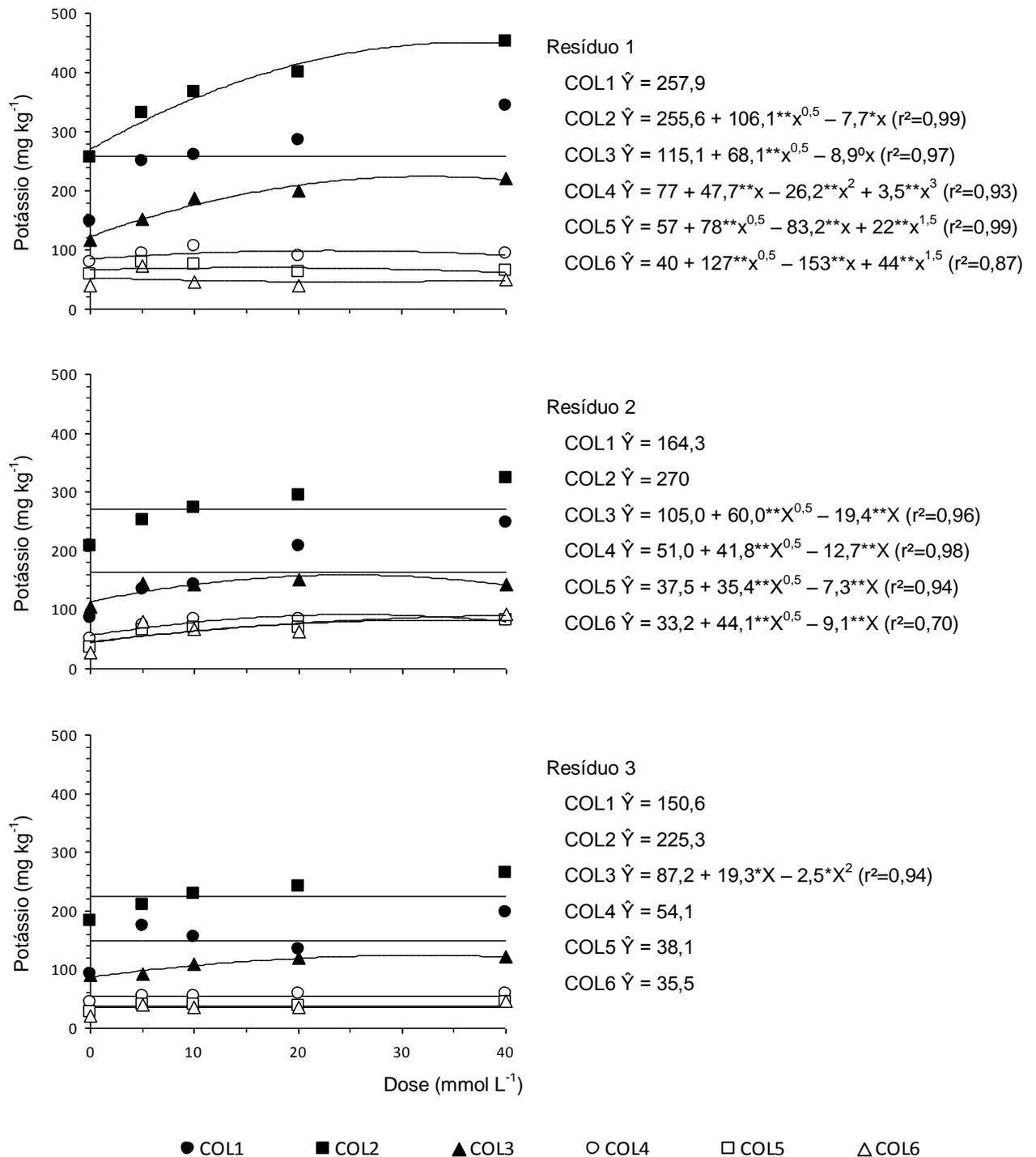


Figura 3. Potássio extraído dos resíduos (R1, R2, R3), em seis tempos de coleta (COL1, COL2, COL3, COL4, COL5, COL6), com a aplicação de diferentes doses de ácido málico (AM). \*\*, \* e <sup>o</sup> significativo a 1, 5 e 10 % respectivamente.

#### 4. CONCLUSÕES

- A aplicação dos ácidos orgânicos aumentou a liberação de potássio, dos resíduos de rochas ornamentais.
- O ácido cítrico mostrou-se mais efetivo na dissolução dos resíduos quando comparado ao ácido málico.
- O resíduo 1 liberou maior quantidade de potássio, quando comparado ao resíduo 2 e 3.
- A maior liberação de potássio em todos os resíduos ocorreu aos 5 dias de experimento pelos ácidos orgânicos cítrico e málico.
- Com 10 dias de experimento os resíduos de rochas ornamentais liberaram pela ação dos ácidos cítrico e málico mais 70 % do potássio quantificado ao final do experimento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, B. L. & HAJEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.) Minerals in soil environments. Madison: **Soil Science Society of America**, 1989. p.199 - 278.
- CASTILHOS, R.M.V & MEURER, E.J. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, 31:979-983, 2001.
- COLA, G.P.A. & SIMÃO, J.B.P. Rochagem como forma alternativa de suplementação de potássio na agricultura agroecológica. **Revista Verde**, 7:01-10, 2012.
- COX, A.E., JOERN B.C. & ROTH C.B. Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. **Soil Science Society of America Journal**, 60:114-120, 1996.
- DATTA, S.C. & SASTRY, T.G. Potassium release in relation to mineralogy of silt and clays. **J. Ind. Soc. Soil Sci.**, 41:452- 458, 1993.

- DREVER, J.I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 58:2325-2332, 1994.
- DUARTE, W. M. **Potencial das rochas flogopitito, granito e sienito na disponibilização de potássio em solos**. Dissertação (mestrado). Centro de Ciências Agroveterinárias/UEDESC. Lages, 43 p. 2010.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Ministério da Agricultura e do abastecimento: Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- HARLEY, A. D. & GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**. 56:11-36. 2000.
- KALINOWSK, B.E. **Dissolution kinetics and alteration products of micas and epidote in acidic solutions at room temperature**. 1997. 62p. Doctoral (Thesis) – Stockholm University, Stockholm.
- MACHADO, R.V.; RIBEIRO, R.C.C. & ANDRADE, F.V. **Liberção de Nutrientes dos Resíduos de Rochas pelo Uso do Processo de Compostagem**. In: XVIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2010, Rio de Janeiro, Brasil.
- MACHADO, R.V.; RIBEIRO, R.C.C. & ANDRADE, F.V. **Nutrição Mineral e a Utilização de Resíduos de Rochas Ornamentais**. In: XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2009, Rio de Janeiro, Brasil.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic, 889 p. 1995.
- MARTINS, J.C.; MARTINS, E.S. & REATTO, A. **Revisão de intemperismo de micas – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, p.48. 2004.**
- MELO, V.F., & ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia de solos**. volume 1 - parte I - conceitos básicos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1ª ed. 695 p. Viçosa, 2009.

- MEURER, E.J. & CASTILHOS, R.M.V. Liberação de potássio de frações de solos e sua cinética. **R. Bras. Ci. Solo**, 25:823-829, 2001.
- NOGUEIRA, F.D.; SILVA, F.A.M.; GUIMARÃES, P.T.G.; SILVA, E.B.; GODINHO, A. & MALTA, M.R. **Respostas de mudas de cafeeiro à aplicação de fosfato natural e ácido cítrico**. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2., 2001, Vitória. Anais... Vitória: EMBRAPA, 2001. 1 CD-ROM.
- RAO, S.C. & KHERA, M.S. Potassium replenishment capacity of soil at their minimal exchangeable K in relations to clay mineralogy. **Z. Pflanz.**, 157:467-470, 1994.
- RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L. F. DA S.; & SOUZA, J.S. Rochas silicáticas portadoras de Potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:891-897, 2010.
- ROSEN, C. **Agricultural use of rock fines as a sustainable soil amendment**. In: MINNESOTA DEPARTMENT OF AGRICULTURE (Ed.). Greenbook. St. Paul: MINNESOTA DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2002. p. 49-51.
- SILVA, V.A.; NOGUEIRA, F.D.; GUIMARÃES, P.T.G. & GUILHERME, L.R.G. Cinética de liberação do potássio em solos de regiões cafeeiras: efeito de ácidos orgânicos. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas, MG. **Resumos expandidos...** Brasília, DF: Embrapa Café; Belo Horizonte: Minasplan, 2000. v. 2, p. 1408-1411.
- SILVA, D.J.; MENDES A.M.S.; SILVA, D.O.M.; LINS, M.A. & SILVA, E.R. **Potencial de um resíduo de mineração de flogopitito na liberação de Nutrientes. I. Características Químicas do Solo**. In: XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2009, Ceara.
- SILVA, V.A. **Potássio em solos de regioes cafeeiras de Minas Gerais: formas e cinética de liberação por ácidos orgânicos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG. 104p. 1999.
- SIMARD, R.R.; KIMPE, C.R. & ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and it kinetics. **Soil Science Society of America Journal**, 56:1421-1428, 1992.

- SONG, S.K. & HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52:383-390, 1988.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soil**. New York: Oxford University, 1989. 277p.
- STILLINGS, L.L. & BRANTLEY, S.L. Feldspar dissolution at 25 °C and pH 3.: Reaction stoichiometry and the effect of cations. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 59:1483-496, 1995.
- TAM, K.H. Degradation of soil minerals by organic acids. In: HUANG, P.M., SCHNITZER, M. (ed.). Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison: **Soil Science Society of America Journal** 606p. 1986.
- van STRAATEN, P. **Agrogeology – the use of rocks for crops**. Enviroquest, Cambridge, Canada, 440p. 2007.
- VASCONCELOS, A.C.F.; CHAVES, L.H.G. & LUNA, J.G. Uso agrícola da lama de serragem de blocos de granito: efeito na fertilidade do solo. **Agropecuária Técnica**, 24:23-30, 2003a.
- VASCONCELOS, A.C.F.; CHAVES, L.H.G.; & LUNA, J.G. Uso agrícola da lama de serragem de blocos de granito: efeito no crescimento e estado nutricional do milho. **Agropecuária Técnica**, 24:139-145, 2003b.

## CAPÍTULO 2

### POTÁSSIO EM RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS E SUA LIBERAÇÃO POR TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS

**RESUMO** – As reações de dissolução dos minerais silicatados em sua maioria são dependentes das interações entre os íons e a superfície do mineral, sendo assim os processos de aumento de pressão e temperatura associadas ou não a soluções químicas extratoras podem facilitar sua dissolução. Este estudo teve como objetivo avaliar a aplicação de tratamentos químicos (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) e/ou térmicos (mufla e autoclave) na liberação de potássio em resíduos de rochas ornamentais. Os experimentos seguiram esquema fatorial 2x3x5 com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2); três soluções extratoras (ácido clorídrico - HCl, ácido nítrico - HNO<sub>3</sub>, hidróxido de sódio - NaOH); e cinco doses das soluções extratoras (0; 0,6; 1,2; 2,4 e 4,8 mol L<sup>-1</sup>). Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (resíduos, soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) e as interações entre os resíduos dentro de cada solução extratora) foram desdobrados em contrastes ortogonais e para o fator quantitativo (doses das soluções extratoras) foram ajustados modelos de regressão. Os processos de aumento de pressão e temperatura associados às doses das soluções extratoras (ácido clorídrico, ácido nítrico e hidróxido de sódio) foram eficientes na solubilização de potássio dos resíduos de rochas ornamentais. A utilização da autoclave proporcionou maiores extrações de potássio em ambos os resíduos quando comparado aos outros experimentos (ataque químico e mufla), independentemente da solução extratora utilizada, sendo que as maiores extrações ocorreram com a aplicação de NaOH.

**PALAVRAS-CHAVE:** Solubilização mineral; Extração; Resíduos.

## CHAPTER 2

### POTASSIUM IN DIMENSION STONE RESIDUES AND ITS RELEASE IN CHEMICAL AND THERMAL TREATMENTS

**ABSTRACT** - The reactions of dissolution in silicate mineral is mostly dependent on the interactions of ions and mineral surface, in which the process of increasing pressure and temperature is associated or not with the extractant chemical solutions can facilitate its solution. The objective of this study was to evaluate the application of chemical treatments (HCl, HNO<sub>3</sub>, and NaOH) and/or thermal (flask or autoclave) in potassium release in dimension stone residue. The experiment was held in a factorial scheme of 2 x 3 x 5 with 3 replicates and the factors studied were: two dimension stone residues (R1 and R2); three extractant solutions (chloridric acid – HCl, nitric acid – HNO<sub>3</sub> and hydroxide sodium – NaOH); and five doses of extractant solutions (0; 0,6; 1,2; 2,4; and 4,8 mol L<sup>-1</sup>). The data were submitted to an analysis of variance, where the effects within the qualitative factors (residues, extractant solutions (HCl, HNO<sub>3</sub> and NaOH) and the interactions between each extractant solution) were deployed in orthogonal contrasts and for the quantitative factors (doses of extractant solutions) were adjusted to regression models. The processes of increased pressure and temperature associated with doses of extractant solutions (chloridric acid, nitric acid and hydroxide sodium) are efficient in solubilizing potassium in dimension stone residue. The use of autoclave provided higher extractions of potassium in both residues when compared to the other experiments (chemical attack and flask) regardless of which extraction is used, being that the highest extractions occurred when NaOH was applied.

**KEYWORDS:** Mineral solubilization, Extraction, Residues

## 1. INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva da indústria de rochas ornamentais tem uma grande importância econômica no estado do Espírito Santo. São inclusos como componentes dessa cadeia setores de extração e beneficiamento de mármore, granito, diorito, e o gnaisse.

Nos processos de extração e beneficiamento é gerada uma grande quantidade de resíduos, (em alguns casos pode atingir 70 % do extraído, que é reduzido a pó no processo de serragem) e que vem se acumulando no pátio das empresas, tornando seu destino final um problema ambiental de grandes proporções.

Do ponto de vista mineralógico, os resíduos silicáticos são constituídos basicamente por quartzo, feldspatos e micas. Já os resíduos carbonáticos, oriundos dos mármore, são constituídos por calcita e/ou dolomita. Apesar da lenta solubilização da maioria dos resíduos de rochas ornamentais, estes podem contribuir como fonte de nutrientes para as plantas, dependendo da quantidade e reatividade do mineral envolvido. Este mecanismo de liberação é controlado pela ação do intemperismo, onde várias reações químicas favorecem a liberação do nutriente, tendo como fatores atuantes nesse processo o pH, a temperatura, a composição das soluções extratoras e a própria mineralogia do resíduo (MARTINS et al., 2004).

A maioria das reações de dissolução dos minerais silicatados depende das interações entre os íons na superfície do mineral. Essas interações de superfície envolvem grupos oxihidróxidos com  $H^+$  e  $OH^-$ , e ligantes como ânions de ácidos fracos, que dominam as reações de dissolução (BIBER et al., 1994). O pH é um dos fatores que controla a taxa de dissolução de um mineral (MALMSTROM & BRANWART, 1995), sendo seu papel relacionado a adsorção de íons  $H^+$  e  $OH^-$  nas superfícies minerais (BLUM e LASAGA, 1988).

A temperatura é outro fator que causa considerável acréscimo na taxa de dissolução dos minerais (SPARKS, 1989). Kuwahara & Aoki (1995) estudaram a dissolução da flogopita em soluções de  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}/0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  em pH 2 em temperaturas de 50, 80 e 120 °C. Estes autores observaram dissolução próxima à congruente entre 50 e 80 °C, enquanto na temperatura de 120 °C, a dissolução foi incongruente, devido às precipitações de ferro e alumínio.

Vários autores estudaram o efeito do tratamento químico e/ou térmico na liberação de nutrientes por rochas e minerais (*in natura* ou em mistura), com o objetivo de aumentar a reatividade e solubilização desses minerais (LOPES et al. 1972; DUTRA, 1980; FAQUIN, 1982; EICHLER & LOPES, 1983; LEITE, 1985). Carnalita, biotita, leucita, nefelina sienito, mica xisto, feldspato potássico, clorita xisto, muscovita e verdete foram alguns dos minerais e rochas avaliados por estes autores.

O conhecimento das taxas e dos mecanismos de dissolução dos minerais presentes nos resíduos contribui para melhor entendimento da liberação dos nutrientes. A velocidade de reação, em geral, depende da concentração dos reagentes, da concentração de  $H^+$ , da constante de equilíbrio, da temperatura, etc (MARTINS et. al, 2004).

No início do século XX foram realizadas pesquisas no domínio de processos de calcinação de silicatos de potássio com compostos de cálcio e/ou outros aditivos (HCl,  $H_2SO_4$  etc.) para a obtenção de compostos de potássio (NASCIMENTO, 2004). Yang (1996) descreve, em sua patente, a técnica para extração do potássio a partir do feldspato potássico, utilizando autoclave como fonte de calor associado à alta pressão.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de tratamentos químicos (soluções de HCl,  $HNO_3$  e NaOH) e/ou tratamentos térmicos (autoclavagem e calcinação) na liberação de potássio em resíduos de rochas ornamentais.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 – Coleta e caracterização dos resíduos de rochas ornamentais

Foram coletadas duas amostras de lama abrasiva oriundas do corte de rochas ornamentais, na cidade de Cachoeiro do Itapemirim – ES, e denominado de resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2). Os resíduos de rochas coletados foram secos em estufa de circulação forçada (70 °C), passados em peneiras de 48 mesh (0,297 mm) e caracterizados quimicamente por fluorescência de raios-X.

### 2.2 – Difração de Raios-X

O difratograma de Raios-X (DRX) da amostra, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação  $Co K\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados entre  $4$  a  $50^\circ 2\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### 2.3 – Condução dos Ensaio

O experimento foi conduzido em laboratório e seguiu um esquema fatorial  $2 \times 3 \times 5$  com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2), três soluções extratoras (HCl,  $HNO_3$  e NaOH), e cinco doses das soluções extratoras (0; 0,6; 1,2; 2,4 e 4,8 mol  $L^{-1}$ ).

#### 2.4 – Ensaio de dissolução com ataque químico

As amostras dos resíduos de rochas ornamentais foram passadas em peneira de 48 mesh (0,297 mm), pesados 4 g dos resíduos, e adicionados em tubos de centrífuga contendo 40 mL das soluções extratoras nas diferentes concentrações. Em seguida as amostras foram agitadas em agitador orbital a 175 r.p.m. por 10 minutos e deixadas em repouso por 6, 12, 24 e 48 horas. Após cada período de repouso o sobrenadante foi coletado, onde se determinou, por fotometria de chama (EMBRAPA, 1997), o teor de potássio liberado por cada solução extratora, visando avaliar a capacidade de liberação de potássio dos resíduos de rocha.

#### 2.5 – Ensaio de dissolução em autoclave

As amostras dos resíduos de rochas ornamentais foram passadas em peneira de 48 mesh (0,297 mm), pesados 3 g dos resíduos de rochas ornamentais e adicionados em tubos de centrífuga contendo 30 mL das soluções extratoras nas diferentes concentrações. Em seguida as amostras foram agitadas em agitador orbital a 175 r.p.m. por 10 minutos e levadas a autoclave por períodos de 1, 3 e 5 horas a uma pressão de 1,3 atm. Após autoclavagem as amostras foram deixadas em temperatura ambiente, para resfriamento (30 minutos). Em seguida coletou-se o sobrenadante para quantificação do teor de potássio liberado dos resíduos pela atuação das soluções extratoras. O teor de potássio foi determinado em fotômetro de chama (EMBRAPA 1997).

#### 2.6 – Ensaio de dissolução por calcinação

As amostras dos resíduos de rochas ornamentais foram passadas em peneira de 48 mesh (0,297 mm), pesados 3 g dos resíduos em cadinhos de porcelana e calcinados em mufla a uma temperatura de 400, 600 e 800 °C por um período de 2 horas. Após o período de calcinação as amostras foram mantidas na mufla para redução da temperatura por 2 horas e levadas ao dessecador onde permaneceram até atingirem temperatura ambiente. Em seguida foram transferidas para tubos de centrífuga contendo 30 mL das soluções extratoras nas diferentes concentrações. As amostras foram agitadas em agitador orbital a 175 r.p.m. durante 10 minutos, seguido por um período de 24 horas de repouso. O sobrenadante foi coletado para quantificação do teor de potássio liberado dos resíduos em fotômetro de chama (EMBRAPA 1997).

## 2.7 – Análises estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (resíduos, soluções extratoras e tratamentos térmicos - autoclave e mufla) foram desdobrados em contrastes ortogonais e para o fator quantitativo (doses das soluções extratoras) foram ajustados modelos de regressão.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 – Composição química e mineralogia dos resíduos de rochas ornamentais

Comparando os resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2) observa-se diferença nos teores de óxidos, principalmente para os óxidos de silício, alumínio, ferro, potássio e cálcio (Tabela 1). O percentual de sílica em R1 é 11,5 % maior quando comparado ao R2. A elevada quantidade de SiO<sub>2</sub> esta também associada com a fase cristalina do quartzo. O resíduo de granito possui alto teor de sílica (FERREIRA et al., 2002), e esses teores variam de acordo com a composição mineralógica das rochas que compõem esses resíduos.

A proporção de óxidos de alumínio em R1 (10,8 %) é aproximadamente 14,3 % menor quando comparado ao R2 (12,6 %). O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta provavelmente associado com o SiO<sub>2</sub> e óxidos alcalinos e alcalinos terrosos para formar as fases feldspáticas. A alumina esta em sua maior parte combinada formando as estruturas cristalinas dos aluminossilicatos e minerais micáceos.

Tabela 1. Composição química dos resíduos de rochas ornamentais

Composição	Resíduo 1	Resíduo 2
	----- dag kg <sup>-1</sup> -----	
SiO <sub>2</sub> <sup>1/</sup>	68,7	60,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2/</sup>	10,8	12,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3/</sup>	5,2	7,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4/</sup>	0,15	0,33
TiO <sub>2</sub> <sup>4/</sup>	0,18	0,76
Na <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>	2,3	3,2
K <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>	3,4	2,6
CaO <sup>2/</sup>	1,8	3,7
MgO <sup>3/</sup>	0,29	1,2

<sup>1/</sup> Gravimetria; <sup>2/</sup> Absorção Atômica com chama com C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/ar – CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>3/</sup> Absorção Atômica com chama com C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ar; <sup>4/</sup> Absorção Molecular-UV visível.

Os óxidos de cálcio e de ferro presentes nos resíduos também apresentaram diferença sendo que R2 obteve maiores concentrações destes óxidos. Este fato pode estar relacionado à maior ou menor quantidade de cal e granalha de aço aplicados no processo de desdobramento dos blocos em chapas como lubrificantes e abrasivos, respectivamente (MENEZES et al., 2002).

No difratograma de raios-X dos resíduos de rochas ornamentais foram identificados os picos que correspondem às fases cristalinas dos minerais que os compõem e estão apresentados na figura 1.

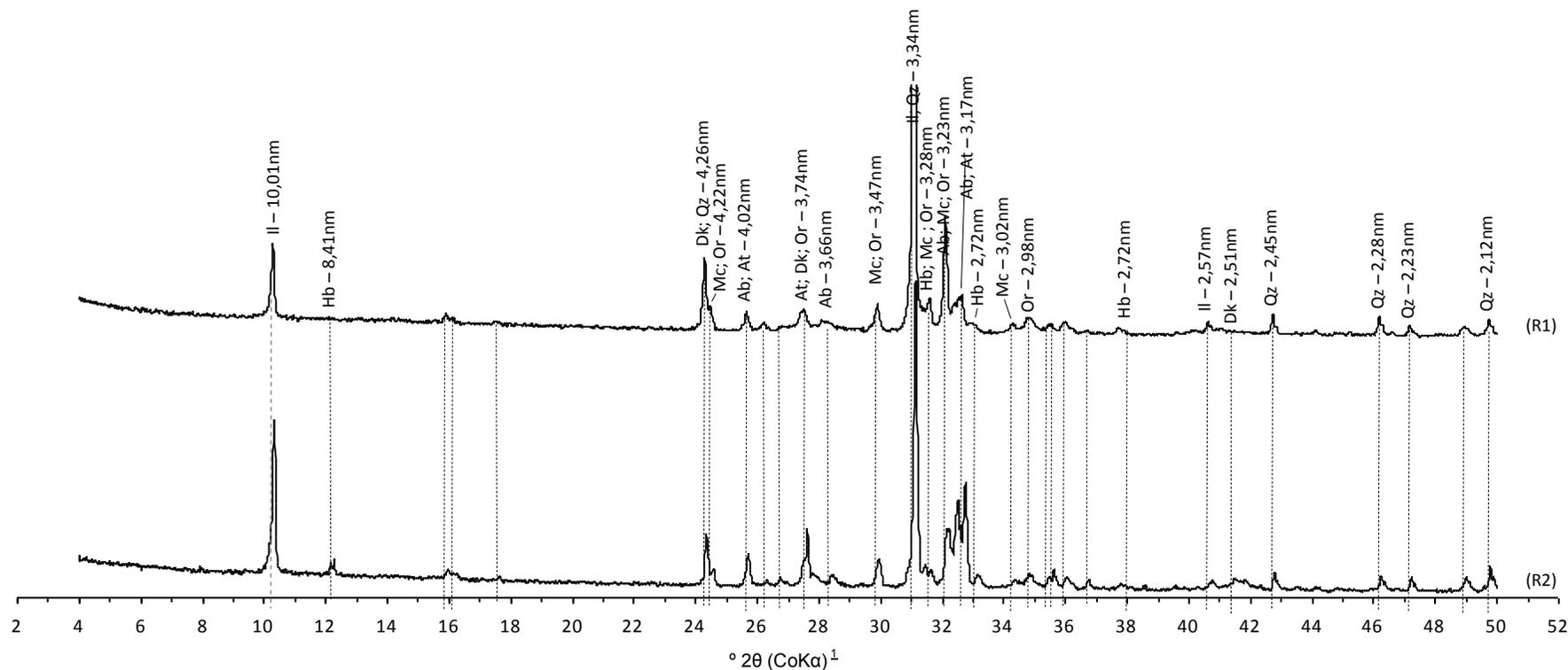
Os difratogramas mostram semelhanças entre os minerais que compõem os resíduos, com diferença marcante na intensidade dos picos que representam as fases cristalinas de cada mineral presente. Segundo Martins et al. (2004) minerais com menor cristalinidade são mais susceptíveis ao processo de transformação ou degradação (intemperismo).

O resíduo 1 (R1) apresenta em sua composição mineralógica (Figura 1) quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); as micas: dickita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{HCONH}_2)$ ), e illita ( $(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ); feldspatos plagioclásios albita ( $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ ) e anortita ( $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ ); feldspatos-K: ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

As micas são, normalmente, mais estáveis que os demais minerais silicatados que atuam como fontes de nutrientes, tais como, feldspato, anfibólio, piroxênio e olivina (GOLDICH, 1938). São consideradas as maiores fontes de potássio, ferro e magnésio em ambientes tropicais, desempenhando papel importante na fertilidade e formação (gênese) dos solos. O intemperismo das micas mostra-se dependente de sua composição química e natureza das ligações dos elementos (MELO et al., 2009).

Os feldspatos são os principais minerais silicatados pertencentes à família dos tectossilicatos, e constitui importante fonte de nutrientes, principalmente potássio. Os feldspatos são constituídos por cadeias tridimensionais de tetraedros de silício e alumínio ligados em todas as direções pelos oxigênios dos tetraedros cada tetraedro e compartilhados com tetraedros vizinhos unidos por ligações iônicas e covalentes (MELO et al., 2009) através dos íons potássio, sódio cálcio e dificilmente bário devido seu raio atômico (DANA, 1970). estes resíduos, como tamanho de partícula, irregularidades na superfície do cristal, composição química das rochas ornamentais (granitos e gnaisses), e outras variáveis.

O resíduo (R2) apresenta em seu Difratograma de raios-X o mineral Hornblenda ( $\text{K}_3\text{Na}_5\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{3,6}\text{Fe}_{1,1}\text{Fe}_5\text{Ti}_2\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{5,4}\text{O}_{22}(\text{OH})$ ), do grupo dos anfibólios, além de todos os outros apresentados por R1, porém apresentando picos de menor intensidade.



Mineral	Composição química	Distância Interplanar – d (nm) <sup>2</sup>					Sistema Cristalino	Dens. (kg.dm <sup>-3</sup> )
Quartzo (Qz)	$\alpha - \text{SiO}_2$	4,26	3,34	2,45	2,28	2,23	Romboédrico	2,65
Ilita (Il)	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{AlSi}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	3,35	10,1	4,99	4,48		Monoclínico	2,6 – 2,9
Hornblenda (Hb)	$\text{K}_3\text{Na}_5\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{3,6}\text{Fe}_{1,1}\text{Fe}_5\text{Ti}_2\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{6,4}\text{O}_{22}(\text{OH})$	3,10	8,41	3,29	2,72		Monoclínico	3,2
Dickita (Dk)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4,27	3,74	7,15	2,51		Monoclínico	2,6
Anortita (At)	$\text{Na}_{0,1-0,0}\text{Ca}_{0,9-1,0}\text{Al}_{1,9-2,0}\text{Si}_{2,1-2,0}\text{O}_8$	3,74	4,02	3,17			Triclínico	2,76
Microclínio (Mc)	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	3,24	4,22	3,80	3,29	3,02	Triclínico	2,54 – 2,57
Ortoclásio (Or)	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	3,31	4,22	3,77	3,29	2,98	Monoclínico	2,57
Albita (Ab)	$\text{Na}_{1,0-0,9}\text{Ca}_{0,0-0,1}\text{Al}_{1,0-1,1}\text{Si}_{3,0-2,9}\text{O}_8$	3,19	4,02	3,66	3,22	3,15	Triclínico	2,62

<sup>1</sup> Cobalto –  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ); <sup>2</sup> Equação de Bragg ( $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ )

Figura 1. Difratoformas de raios-X dos resíduos de rocha (R1, R2).

### 3.2 – Ensaio de dissolução com ataque químico

As médias das concentrações de potássio extraído dos resíduos de rochas (R1 e R2) em função da aplicação de HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH, em diferentes tempos de coleta, nos experimentos de ataque químico, autoclave e mufla são apresentados na tabela 2.

A liberação de potássio pelos resíduos no experimento do ataque químico, sem tratamento térmico (autoclave e mufla) foi significativamente superior em R1 quando comparado a R2 (Tabela 2), como confirmado pelo contraste C1 (R1 vs R2 Tabela 3).

Características como composição química, mineralogia, superfície específica e solução extratora estão diretamente envolvidas na facilidade ou resistência de liberação de potássio pelos resíduos. Como a mineralogia e a granulometria dos resíduos são semelhantes, a composição química foi fator importante para os melhores resultados encontrados no R1. Observa-se maior teor de K<sub>2</sub>O presente em R1 (3,4 dag kg<sup>-1</sup>) quando comparado ao R2 (2,6 dag kg<sup>-1</sup>) (Tabela 2). As diferenças proporcionais (R1/R2) entre os teores médios de potássio extraído (6h = 36 %; 12h = 38 %; 24h = 29,8 %; 48h = 15,6 %) foi semelhante à diferença observada entre a composição química (R1/R2 = 30,7 %) dos resíduos, indicando que a diferença encontrada realmente relacionada a composição química dos resíduos.

O potássio extraído, possivelmente, foi proveniente dos feldspatos (ortoclásio e microclínio) e micas (ilita). Quando em contato com as soluções extradoras, minerais que possuem potássio em sua estrutura, pelo excesso de cátions no meio tendem a trocar os íons potássio por outros cátions presentes na solução como H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, entre outros (MARTINS et al., 2004). No experimento de ataque químico, R1 liberou em média (6h = 495,00 mg kg<sup>-1</sup>; 12h = 501,76 mg kg<sup>-1</sup>; 24h = 548,04 mg kg<sup>-1</sup>; 48h = 548,18 mg kg<sup>-1</sup>) maior quantidade de potássio quando comparado com R2 (6h = 364,62 mg kg<sup>-1</sup>; 12h = 362,40 mg kg<sup>-1</sup>; 24h = 422,33 mg kg<sup>-1</sup>; 48h = 474,80 mg kg<sup>-1</sup>), independentemente da solução utilizada.

Para entender o intemperismo dos minerais é necessário entender as reações químicas da superfície (MARTINS et al., 2004). Os sítios na estrutura do mineral reagem de forma diferenciada durante o processo de intemperismo, mas as reações de hidrólise, hidratação e troca iônica ocorrem de forma simultânea (CASEY e BUNKER, 1990).

Os resíduos R1 e R2 foram avaliados individualmente em relação às soluções extradoras do ataque químico pelos contrastes C2 e C3 (HCl + HNO<sub>3</sub> vs NaOH), e C4 e C5 (HCl vs HNO<sub>3</sub>), respectivamente, conforme tabela 3.

Tabela 2. Médias das concentrações de potássio (mg kg<sup>-1</sup>) extraído dos resíduos de rochas (R1 e R2), em função da aplicação de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH), em diferentes tempos e temperaturas

Solução	Dose (mol.L <sup>-1</sup> )	Ataque Químico				Autoclave			Mufra		
		6h	12h	24h	48h	1h	3h	5h	400 °C	600 °C	800 °C
		Resíduo 1									
HCl	0	251,67	217,67	220,33	219,33	375,00	376,67	403,33	133,33	155,33	26,33
	0,6	587,00	552,33	615,33	604,67	1523,33	1836,67	1970,00	542,67	451,33	249,00
	1,2	478,00	440,33	499,00	501,00	1581,67	1815,00	1986,67	473,00	368,00	177,33
	2,4	335,67	335,33	382,67	387,33	1405,00	1511,67	1713,33	401,67	296,00	160,67
	4,8	211,00	215,67	263,00	281,33	996,67	1113,33	1280,00	322,67	220,67	130,33
	<b>Média</b>	<b>372,67</b>	<b>352,27</b>	<b>396,07</b>	<b>398,73</b>	<b>1176,33</b>	<b>1330,67</b>	<b>1470,67</b>	<b>374,67</b>	<b>298,27</b>	<b>148,73</b>
HNO <sub>3</sub>	0	216,00	209,67	233,00	213,33	336,67	378,33	403,33	126,00	153,67	25,67
	0,6	799,33	774,67	822,00	795,67	1130,00	1221,67	1446,67	772,33	576,67	254,33
	1,2	814,00	780,67	854,00	831,33	1556,67	1800,00	2028,33	822,33	612,33	306,67
	2,4	825,33	793,67	891,33	896,67	1925,00	2013,33	2501,67	907,67	662,33	316,00
	4,8	833,00	792,00	892,67	933,67	2231,67	2418,33	2860,00	983,00	656,67	264,33
	<b>Média</b>	<b>697,53</b>	<b>670,13</b>	<b>738,60</b>	<b>734,13</b>	<b>1436,00</b>	<b>1566,33</b>	<b>1848,00</b>	<b>722,27</b>	<b>532,33</b>	<b>233,40</b>
NaOH	0	176,33	217,00	241,00	236,00	360,00	401,67	411,67	139,33	170,33	27,67
	0,6	353,33	646,33	686,33	672,67	1110,00	1408,33	1546,67	519,67	429,33	193,00
	1,2	629,33	636,33	679,67	691,67	1671,67	1426,67	1751,67	603,00	440,33	197,67
	2,4	551,33	552,00	582,33	600,33	2710,00	4008,33	4820,00	549,00	374,33	189,33
	4,8	363,67	362,67	358,00	357,67	4178,33	8022,00	11006,67	352,67	246,67	155,00
	<b>Média</b>	<b>414,80</b>	<b>482,87</b>	<b>509,47</b>	<b>511,67</b>	<b>2006,00</b>	<b>3053,40</b>	<b>3907,33</b>	<b>432,73</b>	<b>332,20</b>	<b>152,53</b>
<b>XR1</b>	<b>495,00</b>	<b>501,76</b>	<b>548,04</b>	<b>548,18</b>	<b>1539,44</b>	<b>1983,47</b>	<b>2408,67</b>	<b>509,89</b>	<b>387,60</b>	<b>178,22</b>	
		Resíduo 2									
HCl	0	152,33	143,00	155,00	155,67	270,00	265,00	263,33	97,00	118,67	26,00
	0,6	413,33	389,33	439,33	528,00	1823,33	1981,67	2538,33	383,33	350,33	133,00
	1,2	352,33	365,67	457,67	515,33	2053,33	2200,00	2583,33	417,67	298,33	128,67
	2,4	303,33	306,33	392,67	459,00	1846,67	1895,00	1640,00	545,67	266,33	113,67
	4,8	242,33	244,67	329,00	360,00	1321,67	1398,33	1771,67	507,00	241,00	133,67
	<b>Média</b>	<b>292,73</b>	<b>289,80</b>	<b>354,73</b>	<b>403,60</b>	<b>1463,00</b>	<b>1548,00</b>	<b>1759,33</b>	<b>390,13</b>	<b>254,93</b>	<b>107,00</b>
HNO <sub>3</sub>	0	153,33	141,00	155,67	158,00	223,33	230,00	268,33	98,33	102,67	31,33
	0,6	505,33	461,33	525,67	541,67	1190,00	1346,67	1645,00	471,33	416,00	179,67
	1,2	531,00	531,67	600,33	703,00	2015,00	2166,67	2620,00	587,33	491,67	183,00
	2,4	569,33	581,67	790,67	979,67	2556,67	2741,67	3223,33	940,67	570,00	201,00
	4,8	676,00	742,33	836,67	1047,33	2658,33	2760,00	3818,33	1478,67	662,33	216,00
	<b>Média</b>	<b>487,00</b>	<b>491,60</b>	<b>581,80</b>	<b>685,93</b>	<b>1728,67</b>	<b>1849,00</b>	<b>2315,00</b>	<b>715,27</b>	<b>448,53</b>	<b>162,20</b>
NaOH	0	146,33	146,33	154,33	164,33	211,67	235,00	281,67	98,00	101,33	26,00
	0,6	416,67	398,00	447,33	437,67	1166,67	976,67	1176,67	349,67	273,33	180,67
	1,2	403,67	402,00	425,00	437,00	1311,67	1143,33	1493,33	371,00	276,67	176,33
	2,4	359,33	346,67	370,00	379,33	1861,67	2500,00	3090,00	328,33	243,67	164,33
	4,8	244,67	236,00	255,67	256,00	2683,33	4611,67	7881,00	232,33	181,33	137,00
	<b>Média</b>	<b>314,13</b>	<b>305,80</b>	<b>330,47</b>	<b>334,87</b>	<b>1447,00</b>	<b>1893,33</b>	<b>2784,53</b>	<b>275,87</b>	<b>215,27</b>	<b>136,87</b>
<b>XR2</b>	<b>364,62</b>	<b>362,40</b>	<b>422,33</b>	<b>474,80</b>	<b>1546,22</b>	<b>1763,44</b>	<b>2286,29</b>	<b>460,42</b>	<b>306,24</b>	<b>135,36</b>	

Tabela 3. Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio extraído considerando os resíduos (R) e soluções (HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH), para cada tratamento

Resíduo	Solução	C1	C2	C3	C4	C5
R1	HCl	1	1	0	1	0
	HNO <sub>3</sub>	1	1	0	-1	0
	NaOH	1	-2	0	0	0
R2	HCl	-1	0	1	0	1
	HNO <sub>3</sub>	-1	0	1	0	-1
	NaOH	-1	0	-2	0	0
Contrastes Analisados						
----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
Ataque Químico	6h	391,1**	240,6**	151,5**	-324,9**	-194,3**
	12h	418,1**	56,7**	169,8**	-317,9**	-201,8**
	24h	377,1**	115,7**	275,6**	-342,5**	-227,1**
	48h	220,1**	109,5**	419,8**	-335,4**	-282,3**
Autoclave	1h	-20,3	-1399,7**	297,7**	-259,7**	-265,7**
	3h	660,1**	-3209,8**	-389,7**	-235,7**	-301,0**
	5h	367,1**	-4496,0**	-1494,7**	-377,3**	-555,7**
Mufila	400 °C	148,4**	231,5**	553,7**	-347,6**	-325,1**
	600 °C	244,1**	166,2**	272,9**	-234,1**	-193,6**
	800 °C	128,6**	77,1**	-4,5	-84,7**	-55,2**

C1 = R1 vs R2; C2 = HCl + HNO<sub>3</sub> vs NaOH; C3 = HCl + HNO<sub>3</sub> vs NaOH; C4 = HCl vs HNO<sub>3</sub>; C5 = HCl vs HNO<sub>3</sub>; \*\* e \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

A aplicação dos ácidos (HCl e HNO<sub>3</sub>) proporcionou maior liberação de potássio quando comparado à base (NaOH), conforme observado nos contrastes C2 e C3 (HCl + HNO<sub>3</sub> vs NaOH, Tabela 3) em ambos os resíduos. Os contrastes C4 e C5 (HCl vs HNO<sub>3</sub>, Tabela 3) demonstram que o ácido nítrico foi estatisticamente superior ao ácido clorídrico na liberação de potássio dos resíduos R1 e R2, respectivamente. O ácido nítrico tem um poder de oxidação mais elevado que as demais soluções extratoras, por isso os melhores resultados obtidos com este ácido. Devido ao ácido nítrico ser muito oxidante, este poderia oxidar algumas partes da estrutura cristalina dos minerais, alterando a valência de silício e/ou alumínio, resultando na desestruturação da rede cristalina e a saída do potássio.

A eficiência do ácido nítrico em extrair potássio dos resíduos pode também estar relacionada ao seu poder de extração de formas não trocáveis de potássio. NACHTIGALL & VAHL (1991) encontraram alto valor de coeficientes de correlação entre o potássio não trocável extraído com HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> fervente e o potássio absorvido pelas plantas de milho e azevém em cultivos sucessivos. Segundo vários autores (MELO et al., 1995; MELO et al., 2000; CASTILHOS et al., 2002), a reserva de potássio não trocável é determinada

principalmente pelo material de origem e estágio de desenvolvimento dos minerais e a presença de minerais primários como micas e feldspatos potássicos.

Em relação ao tempo de contato com as soluções extratoras, as maiores extrações de potássio ocorreram com 24 e 48 horas de ataque químico, em R1 e R2. Foram extraídos, em média, 1,94 e 2,08 % do potássio contido em R1 e R2 respectivamente, após 24 e 48 horas de ataque químico. A solubilidade de minerais como hornblenda, presente apenas em R2, explica este comportamento, pois se trata de um anfibólio, mineral mais facilmente intemperizado quando comparado a feldspatos potássicos como microclínio e ortoclásio.

O efeito da aplicação de diferentes doses das soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH), na liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2), em diferentes tempos estão apresentados na figura 2.

As doses de HCl apresentaram diferenças significativas para a extração de potássio dos resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2). A maior extração por HCl ocorreu quando foi utilizada a concentração de 0,6 mol L<sup>-1</sup> em ambos os resíduos, diminuindo a extração de potássio a medida que se aumentou a dose. KUWAHARA & AOKI (1995), trabalhando com HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, observaram que a dissolução da flogopita ocorreu de maneira incongruente, onde a liberação preferencial do potássio ocorreram em quase todas as fases da reação de alteração, e que a prioridade de dissolução na fase inicial foi da ordem: K> Fe> Mg, Al> Si.

Em relação às doses de HNO<sub>3</sub> aplicadas, verifica-se que com o aumento do tempo de contato e da dose de HNO<sub>3</sub>, maiores teores de potássio são extraídos de R1 e R2. A maior extração ocorreu na dose de 4,8 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>, após 48 horas de ataque químico. Segundo Silva et al. (2009), o uso de uma solução ácida de HNO<sub>3</sub> como extrator tem o objetivo de induzir a troca iônica e, possivelmente, aumentar o teor de potássio extraído da estrutura dos minerais.

Os resultados demonstraram que houve diferença significativa entre as doses de NaOH aplicadas nos resíduos R1 e R2, para o experimento de ataque químico (Figura 2). Maiores extrações de potássio foram encontradas para as doses de 1,2 mol L<sup>-1</sup> em R1 e 0,6 mol L<sup>-1</sup> em R2 liberando 691,67 e 447,33 mg kg<sup>-1</sup> de potássio dos resíduos, respectivamente (Tabela 2). Os melhores tempos para as extrações de potássio dos resíduos de rochas ornamentais por NaOH ocorreram com 48 horas para R1 e 24 horas para R2. A velocidade de liberação de potássio dos resíduos está associada a diversos fatores. A velocidade com que o potássio é liberado depende, também, do tipo de mineral, do tamanho das partículas, de seu grau de intemperização e de sua difusão (MEURER & CASTILHOS, 2001).

Ao avaliar o experimento de ataque químico (Figura 2), nota-se que, de uma maneira geral, o tempo de contato com as soluções extratoras não influenciou a liberação de potássio em R1. Porém, em R2 o comportamento das amostras com relação ao tempo

foram diferentes para as soluções de HCl e HNO<sub>3</sub>. Este comportamento diferenciado das amostras na liberação de potássio pode ser atribuído à diversidade de tipos de minerais que contêm este elemento, e à presença de sítios com diferente energia de adsorção de potássio no mineral (MELO et al., 2005).

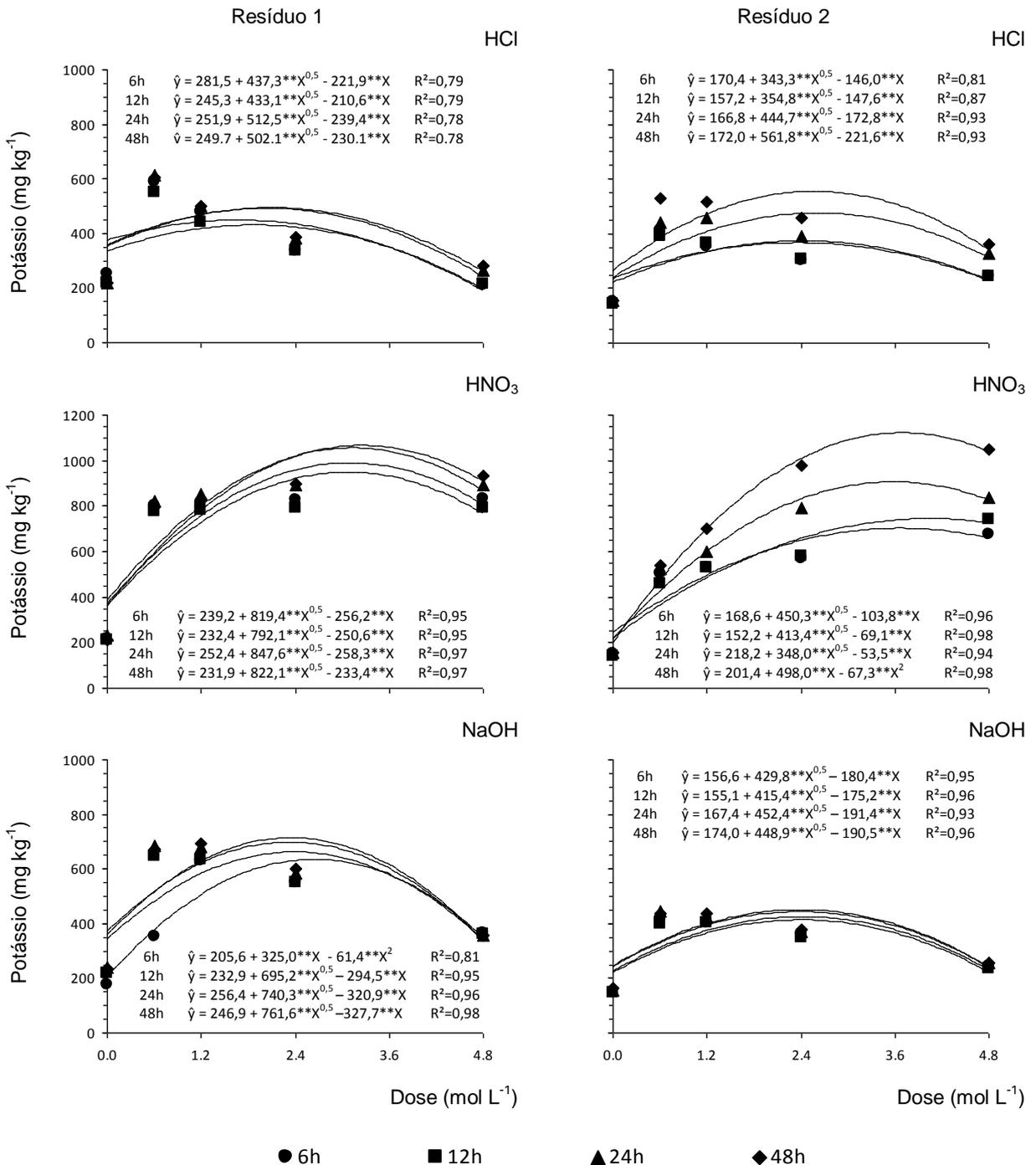


Figura 2. Potássio extraído dos resíduos (R1 e R2), em quatro tempos de ataque químico (6h, 12h, 24h e 48h), com a aplicação de diferentes doses de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH). \*\*, \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

### 3.3 - Ensaio de dissolução em autoclave

Ao analisar este experimento, nota-se que R1 foi superior ao R2 na liberação de potássio, apresentando valores positivos e significativos quando o tempo de permanência dos resíduos na autoclave foram de 3 e 5 horas, como mostra o contraste C1 (R1 vs R2, Tabela 3). Este fato pode ser explicado pelo maior teor de  $K_2O$  presente em R1 frente a R2 (3,4 e 2,6 dag  $kg^{-1}$ , respectivamente) (Tabela 1). O potencial para liberação do potássio é proporcional à quantidade de minerais primários e secundários presentes que apresentam este elemento (MEURER & CASTILHOS, 2001).

A superioridade do resíduo 1 em liberar potássio frente ao resíduo 2, para o tratamento com autoclave de 3 e 5 horas, foi também observada para o tratamento com ataque químico (sem aumento de temperatura), mas com magnitude bem mais baixa na extração de potássio para o ataque químico. No experimento com a autoclave R1 liberou (3h = 1983,50 e 5h = 2408,67 mg  $kg^{-1}$ ) maior quantidade de potássio quando comparado a R2 (3h = 1763,40 e 5h = 2286,33 mg  $kg^{-1}$ ). Esses valores em média, representam em termos percentuais quando comparado as maiores liberações de potássio ocorridas durante ataque químico (48h), a um aumento (3h = 361 % e 5h = 439 %) em R1 e (3h = 371 % e 5h = 481 %) em R2. Não houve diferença significativa entre os resíduos, quando o tempo de exposição dos tratamentos na autoclave foi de 1 hora (Tabela 3), demonstrando que o tempo de permanência desses resíduos na autoclave é importante para a liberação de nutriente pelas soluções extratoras.

A liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais pela ação das soluções extratoras (ácidas *versus* básica) foi avaliada pelos contrastes C2 e C3 (HCl +  $HNO_3$  vs NaOH, Tabela 3). Pode-se notar que, de maneira geral, o hidróxido de sódio foi superior às soluções ácidas, liberando maior quantidade de potássio em ambos os resíduos, conforme indicado pelos contrastes C2 e C3 (Tabela 3). Nascimento (2004) trabalhando com feldspatos potássicos encontrou resultados semelhantes e atribuiu o fato à formação de novas fases minerais, estaria havendo uma modificação na estrutura dos silicatos presentes, concomitante com a troca do íon  $K^+$  pelo íon  $Na^+$ . Este fato pode ser explicado pelo raio atômico e pela eletronegatividade dos íons  $K^+$  e  $Na^+$ . O raio atômico do sódio é menor que o do potássio, assim, quão menor o raio atômico, maior (eletronegatividade) a força exercida pelas cargas positivas do núcleo sobre elétrons próximos, dessa forma os íons  $Na^+$  conseguem deslocar os íons  $K^+$  da estrutura mineral, ocupando assim o seu lugar e liberando os íons  $K^+$  para solução.

Possivelmente a temperatura atuou diminuindo a viscosidade da base, enquanto o aumento de pressão auxiliou a penetração na estrutura do mineral, agindo de duas maneiras: permuta de íons  $Na^+$  por íons  $K^+$  (troca iônica), e pela solubilização de sílica e

consequentemente maior liberação do potássio por colapso ou deformação da estrutura do mineral.

Segundo Ferreira (2005) soluções de hidróxido de sódio, diretamente aquecidas em autoclaves em contato com minerais silicosos, como areia (quartzo) e calcedônia, sob alta temperatura e pressão é a forma em que se produz silicato de sódio no Brasil, confirmando assim o poder de solubilização dos silicatos por NaOH.

Os contrastes C4 e C5 (HCl vs HNO<sub>3</sub>) mostraram que o ácido nítrico quando comparado com o ácido clorídrico foi estatisticamente superior apresentando valores significativos em ambos os resíduos (Tabela 3). Estes resultados estão relacionados à maior capacidade em extrair formas não trocáveis de potássio pelo HNO<sub>3</sub> sendo mais efetivo que o HCl. Diversos autores encontraram resultados positivos para a extração de formas de potássio não trocável utilizando HNO<sub>3</sub> fervente (DATTA & SASTRY 1993, MELO et al., 1995, NACHTIGALI & VAHL 1991).

A ordem de liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais pelas soluções extratoras, quando elevada a temperatura em autoclave é: NaOH > HNO<sub>3</sub> > HCl. Ao analisar o tempo de permanência dos tratamentos na autoclave (Tabela 2), nota-se que na medida em que se aumenta o tempo, maior quantidade de potássio é extraída pelas soluções extratoras. Isso pode ser explicado pela desestruturação da rede cristalina dos minerais que compõem os resíduos, devido o aumento da temperatura e, consequentemente, da pressão.

Com a utilização da autoclave foram liberados, em média, 7,01 e 8,68 % do potássio contido em R1 e R2, respectivamente. Esta ordem de resultado (R2 > R1) foram as mesmas observadas no ataque químico (sem aumento de temperatura), mas com magnitude bem mais baixa de extração de potássio para o ataque químico. Fato que pode ser explicado pelos minerais que compõem os resíduos, onde apenas R2 apresenta o mineral hornblenda, um anfíbio fonte residual de potássio de mais fácil intemperização.

O teor de potássio extraído dos resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2), nas diferentes doses de soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH), e diferentes tempos de permanência na autoclave estão apresentados na figura 3. Ao analisar os teores de potássio extraído pelo HCl, observa-se que houve diferença estatística entre as doses, aumentando a quantidade de potássio liberado em ambos os resíduos. As menores doses foram mais efetivas em liberar potássio dos resíduos de rochas ornamentais, sendo que a melhor extração ocorreu quando aplicada a doses de 1,2 mol L<sup>-1</sup>, com um tempo de permanência de 5 horas no autoclave, onde foram liberados 1986,7 e 2583,3 mg kg<sup>-1</sup> de potássio em R1 e R2, respectivamente (Tabela 2). Esses valores correspondem a 7,04 e 12,01 % do potássio contido nos resíduos.

Comportamento diferenciado foi observado pela utilização de HNO<sub>3</sub> (Figura 3). Pode-se notar que houve resposta significativo a à aplicação das doses, com modelos de

regressão que se ajustam ao comportamento demonstrado pela aplicação das doses, e equações significativas com coeficientes de determinação altos.

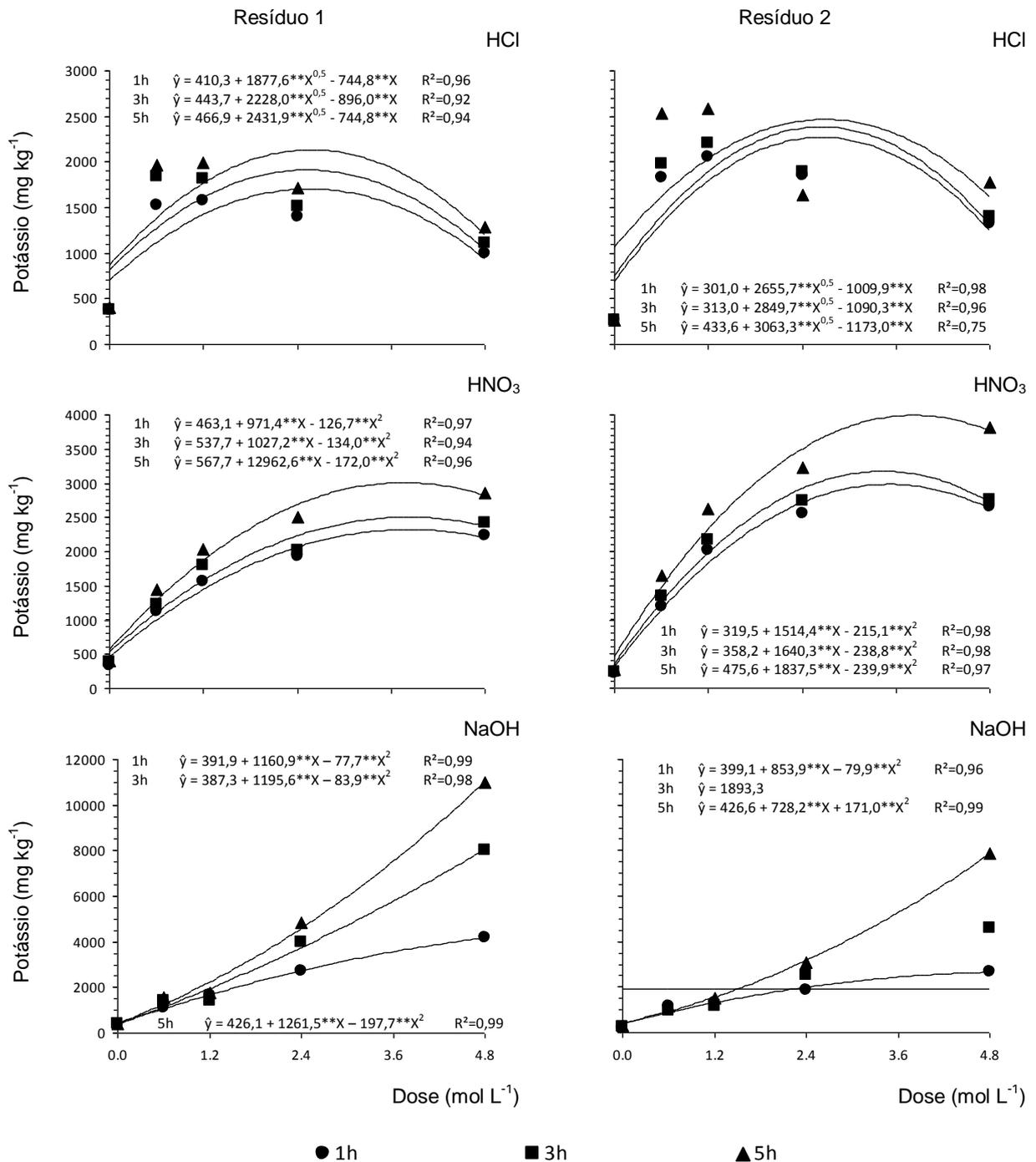


Figura 3. Potássio extraído dos resíduos (R1 e R2), em três tempos de autoclave (1h, 3h e 5h), com a aplicação de diferentes doses de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH). \*\*, \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Diferente da solução extratora de HCl, as soluções com HNO<sub>3</sub> apresentaram melhores resultados para as doses maiores (4,8 mol L<sup>-1</sup>) solubilizando 2860,0 mg kg<sup>-1</sup> de potássio em R1 e 3818,3 mg kg<sup>-1</sup> de potássio em R2, que corresponde a 10,14 e 17,76 % do potássio contido no resíduo, respectivamente.

Os resultados demonstraram que, de maneira geral, existe diferença significativa à aplicação das doses de NaOH nos resíduos de rochas ornamentais no experimento com a autoclave (Figura 3). Apenas R2 quando submetido a aplicação das doses de NaOH por 3 horas não houve ajuste de modelos de regressão com coeficientes significativos. Isto indica que o tempo de permanência na autoclave é importante para que as doses surtam efeito no processo de liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais, e para que a temperatura e a pressão possam agir sobre o mineral desestabilizando sua estrutura. Observa-se que na medida em que se aumentam as doses de NaOH maior é a liberação de potássio dos resíduos (Figura 3).

As maiores extrações de potássio dos resíduos de rochas ornamentais ocorreram quando foi utilizada a dose de 4,8 mol L<sup>-1</sup> de NaOH no experimento utilizando a autoclave. Os valores são superiores àqueles encontrados para os experimentos com o ataque químico sem tratamento térmico, e quando se utilizou a mufla. Os valores encontrados para a extração de potássio dos resíduos de rochas ornamentais no experimento com autoclave foram de 11006,7 e 7881,0 mg kg<sup>-1</sup>, extraído dos resíduos com relação a sua composição química 39,03 e 36,66 % para R1 e R2, respectivamente.

O processo de aumento de pressão e temperatura na autoclave proporcionou aos resíduos maior liberação de potássio, pelas soluções extradoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) quando comparado aos experimentos de ataque químico e mufla (Tabela 2). De uma maneira geral, pode-se afirmar que os tempos de permanência na autoclave foram importantes para a liberação de potássio dos resíduos, onde o tempo de 5 horas liberou maior teor de potássio independente da solução extratora utilizada.

### 3.4 – Ensaio de dissolução por calcinação

As médias das concentrações de potássio extraído dos resíduos após calcinação (mufla) em função da aplicação das soluções extradoras estão apresentadas na tabela 2.

O resíduo R1 mostrou-se estatisticamente superior ao resíduo R2 em sua capacidade de liberação de potássio após processo de calcinação, como se pode notar no contraste C1 (R1 vs R2 Tabela 3), fato que pode ser explicado ao se analisar a difração de raios-X dos resíduos (Figura 1) e pela sua composição química (Tabela 1). O R1 possui além da presença de micas, picos com maiores intensidades para minerais como ortoclásio e microclínio, que são feldspatos que possuem potássio em sua estrutura. Assim sua

composição química apresenta maior teor de  $K_2O$ , solubilizando maior teor de potássio quando atacado pelas soluções extratoras. Lopes-Assad et al. (2006) associaram esse comportamento a diferenças nas composições mineralógicas das rochas.

Os tratamentos com soluções extratoras ácidas apresentou maior liberação de potássio em ambos os resíduos, quando foram submetidos ao processo de calcinação (Tabela 3), conforme demonstrado pelos contrastes C2 e C3 (HCl +  $HNO_3$  vs NaOH). Analisando os contrastes C4 e C5 (HCl vs  $HNO_3$ ), nota-se que o  $HNO_3$  foi estatisticamente superior na liberação de potássio dos resíduos, em relação ao HCl. Possivelmente, o  $HNO_3$  foi responsável pelo deslocamento de elementos estruturais dos feldspatos e micas, como silício, ou até mesmo as hidroxilas, fazendo com que a valência estrutural do mineral fosse alterada e o potássio fosse liberado, por não haver compatibilidade de ligação na estrutura.

É sabido que soluções ácidas podem favorecer o intemperismo dos minerais presentes na amostra, uma vez que a constante de dissociação ácida do  $HNO_3$  é (pKa) -1,4 e o aumento da concentração de íons em solução favorece a troca iônica do  $K^+$  (SILVA et al., 2008), em solução aquosa, ele ioniza quase que completamente (93 % a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). O método empregando o  $HNO_3$ , mais agressivo aos minerais, é postulado por diversos autores como indicador de formas mais estáveis de potássio (MARTIN & SPARKS, 1983; MELO et al., 1995), evidenciando a maior força das soluções ácidas mais concentradas na dissolução de minerais primários fontes destes nutrientes (MELO et al., 2005).

O melhor resultado obtido pela calcinação foi com a temperatura de  $400^\circ \text{C}$ , onde se conseguiu extrair maior teor de potássio dos resíduos. Verifica-se ainda que com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma tendência de redução na liberação de potássio pelas soluções extratoras (Tabela 2). Este fato deve estar relacionado com a fusão e reprecipitação de minerais particularmente os sílicatados, aumentando a estabilidade dos mesmos (KLAMT et al., 1978).

Em relação à média de liberação de potássio dos tratamentos, independentemente da temperatura, verifica-se que R2 liberou maior porcentagem de potássio (1,4 %) em relação a R1 (1,27 %), apesar de R1 conter maior teor de potássio em sua estrutura (Tabela 1). Como já explicado anteriormente esse fato se deve possivelmente à presença apenas em R2 do mineral hornblenda, um anfibólio de mais fácil solubilização quando comparados a feldspatos-K presentes em R1.

Segundo FRANCISCO et al. (2007), o tratamento térmico pode promover alterações estruturais nas amostras, causando a quebra de regiões que antes eram contínuas, o que poderia ter causado um aumento da superfície específica da amostra e aumento adicional da solubilidade do nutriente. Assim resíduos de rochas que possuam em sua estrutura minerais mais facilmente intemperizáveis tendem a solubilizar de maneira mais rápida os nutrientes.

Os resultados do teor de potássio extraído dos resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2), após diferentes tempos de calcinação em mufla, em função da aplicação de diferentes pelas doses das soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH), estão apresentados na figura 4.

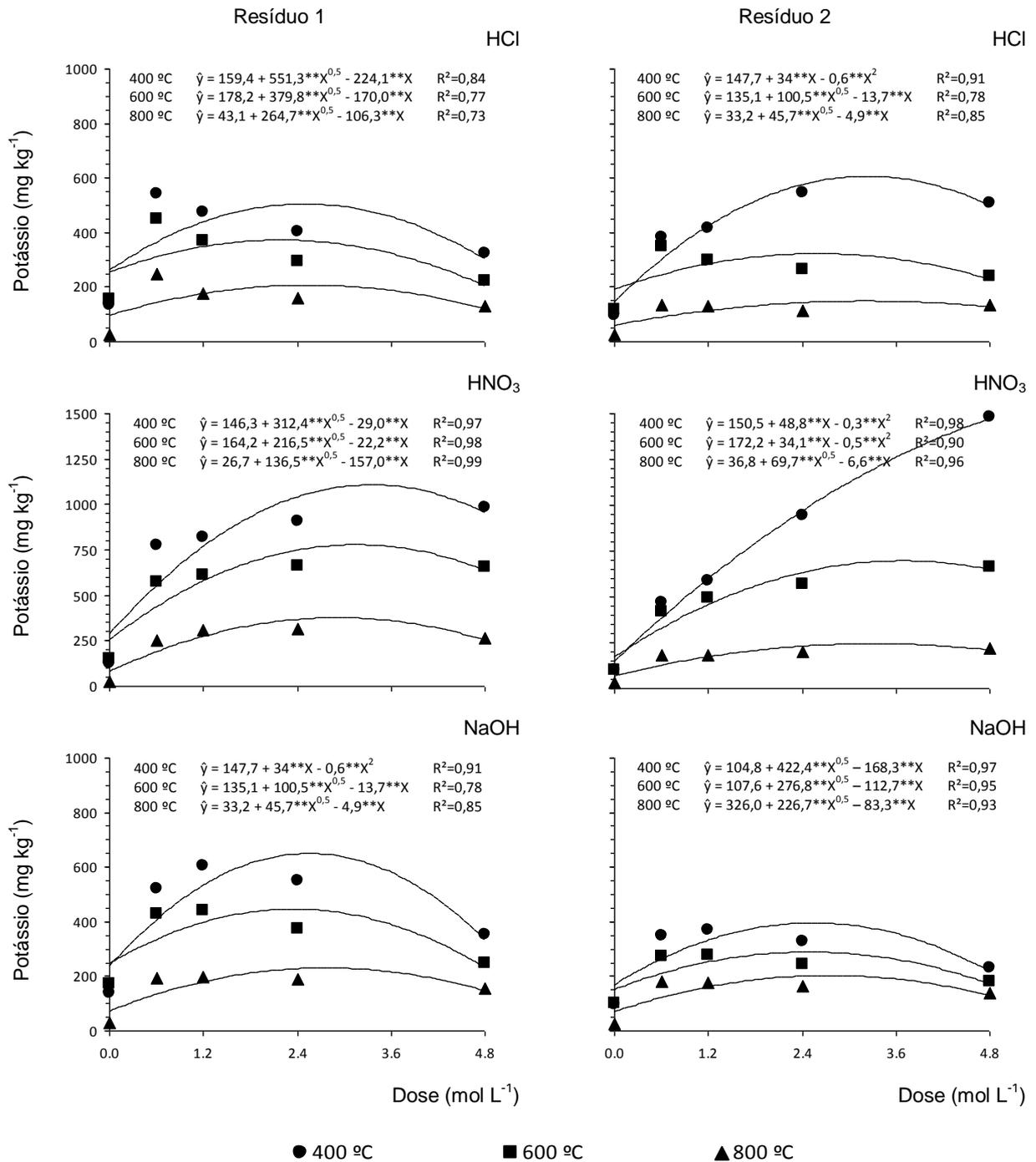


Figura 4. Potássio extraído dos resíduos (R1 e R2), em quatro temperaturas de mufla (400 °C, 600 °C, 800 °C), com a aplicação de diferentes doses de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH). \*\*, \* significativo a 1, 5 % respectivamente.

De uma maneira geral, observa-se que houve diferença significativa para a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais com a aplicação das doses das soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) conforme figura 4. Nota-se ainda que a menor temperatura de calcinação (400 °C) proporcionou maiores extrações de potássio em R1 e R2. Isso possivelmente com o aumento da temperatura de calcinação, os minerais presentes nos resíduos são reestruturados pela reprecipitação de sílica, principalmente aumentando a estabilidade dos mesmos.

As doses de HCl aplicadas aos resíduos apresentaram comportamento diferenciado entre R1 e R2 quando foi utilizada a calcinação. Em R1, a melhor extração ocorreu com a menor dose (0,6 mol L<sup>-1</sup>) extraindo 542,67 mg kg<sup>-1</sup> de potássio, enquanto que em R2 doses mais altas (2,4 mol L<sup>-1</sup>) foram mais eficientes em liberar potássio (545,67 mg kg<sup>-1</sup>) conforme tabela 2.

Essa diferença pode estar relacionada à mineralogia, uma vez que a temperatura afeta a estabilidade dos minerais presentes nos resíduos, podendo assim, aumentar a solubilidade de um em detrimento ao outro, dependendo do tipo e teor de minerais que os compõem.

Quando avaliado o efeito do HNO<sub>3</sub> no experimento em que foi utilizado a mufla, pode-se notar que houve resposta significativa às doses aplicadas (Figura 4), havendo um aumento na extração de potássio dos resíduos das rochas ornamentais com o aumento das doses de HNO<sub>3</sub> utilizadas. Ao avaliar as soluções extratoras no experimento com a mufla, verifica-se que as maiores extrações de potássio ocorreram quando o ácido nítrico foi utilizado, em ambos resíduos. Com a aplicação de 4,8 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> foram liberados 983,00 e 1478,67 mg kg<sup>-1</sup> de potássio, por R1 e R2 (respectivamente) conforme tabela 2, representando 3,49 e 6,88 % do contido em suas composições químicas.

Ao analisar o comportamento das doses da solução de NaOH dentro do experimento em que foi utilizado a mufla, observa-se que existe resposta significativa às doses aplicadas (Figura 4). A aplicação de doses crescentes de NaOH promoveu um incremento na extração de potássio de R1 e R2 até a dose de 1,2 mol L<sup>-1</sup>, extraindo 603,00 e 371,00 mg kg<sup>-1</sup> de potássio, respectivamente. A diferença na quantidade extraída de potássio dos resíduos pela solução de NaOH pode estar relacionada ao maior teor de sílica presente em R1. Como o hidróxido de sódio tem maior capacidade de solubilizar a sílica, este pode ter modificado de forma mais efetiva a estrutura cristalina de R1, possibilitando assim que os íons potássio fossem também liberados em solução.

#### 4. CONCLUSÕES

- A aplicação das soluções extratoras (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) aumentaram a liberação de potássio dos resíduos de rochas ornamentais nos experimentos com ataque químico, autoclave e mufla.
- O resíduo 1 liberou maior quantidade de potássio quando comparado ao resíduo 2 em todos os experimentos.
- A utilização da autoclave proporcionou maior quantidade de potássio liberado, de ambos os resíduos de rochas ornamentais em relação aos experimentos com ataque químico e mufla, independentemente da solução extratora utilizada.
- Com a autoclave, as maiores extrações de potássio dos resíduos ocorreram com 5 horas de permanência, sendo a solução extratora de NaOH mais efetivas quando aplicada dose de 4,8 mol L<sup>-1</sup>.
- Com a utilização da mufla, as maiores extrações de potássio dos resíduos de rochas ornamentais pelas soluções extratoras ocorreram com a temperatura de 400 °C.

#### 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIBER, M.V.; AFONSO, M.S. & STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: IV Inhibition of the dissolution of oxide minerals. **Geochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 1999-2010, 1994.
- BLUM, A. & LASAGA, A. Role of surface speciation in low-temperature dissolution of minerals. **Nature**, London, v. 331, p. 431-433, 1988.
- BURAKOWSKI, L. & REZENDE, M.C. Modificação da rugosidade de fibras de por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 2, p. 51-57, 2001.
- CASEY, W.H. & BUNKER, B. The leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: HOHELLA JR., M.F.; WHITE, A. (Ed.). Mineral-water interface geochemistry. Washington: **Mineralogical Society of American**, 1990. p. 397-426. (Reviews in Mineralogy, v. 13).

- CASTILHOS, R.M.V.; MEURER, E.J.; KÄMPF, N. & PINTO, L.F.S. Mineralogia e fontes de potássio em solos no Rio Grande do Sul cultivados com arroz irrigado. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:579-587, 2002.
- DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**, 1ª edição, Rio de Janeiro/RJ, 1970.
- DATTA, S.C. & SASTRY, T.G. Potassium release in relation to mineralogy of silt and clays. **J. Ind. Soc. Soil Sci.**, 41:452- 458, 1993.
- DUTRA, L.G. **Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (Zea mays L.) em casa de vegetação**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 83p. 1980.
- EICHLER, V. & LOPES, A.S. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (Zea mays L.), em solo de textura argilosa. **Ciência e Prática**, 7:136-146. 1983.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Ministério da Agricultura e do abastecimento: Rio de Janeiro, 1997. 212p
- FAQUIN, V. **Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (Zea mays L.), em casa de vegetação**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115p. 1982.
- FERREIRA, C. S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz**. 2005. 75f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis 2005.
- FERREIRA, H. S. et al. Uso de rejeitos de granitos como matérias primas cerâmicas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.

- FRANCISCO, E.A.B.; PROCHNOW, L.I.; TOLEDO, M.C.M. & FERRARI, V.C.; JESUS, S.L. Thermal treatment of aluminous phosphates of the crandallite group and its effect on phosphorus solubility. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz.), v.64, n.3, p.269-274, Maio/Junho 2007.
- GOLDICH, S.S. A study in rock weathering. **J. Geol.**, 46: 17- 48, 1938.
- HARLEY, A. D. & GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 01, p. 11-36, 2000.
- KLAMT, E.; MIELNICZUK, J. & POMBO, L.C.A. **Estudo da cinética de liberação de potássio das rochas e minerais: anexo ao relatório final do contrato FUNDATEC/FINEP IF/507.** Porto Alegre, F.A. – UFRGS, 27p. 1978.
- KUWAHARA, Y. & AOKI, Y. Dissolution process of phlogopite in acid solutions. **Clays and Clay Minerals**. Vol. 43, No. 1, 39-50, 1995.
- LEITE, P.C. **Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo.** Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146p. 1985.
- LOPES-ASSAD, M.L.; ROSA, M.M.; ERLER, G. & CECCATO-ANTONINI, S.R. Solubilização de pó-de-rocha por *Aspergillus niger*. **Esp. Geogr.**, 9:1-17, 2006.
- LOPES, A.S.; FREIRE, J.C.; AQUINO, L.H. & FELIPE, M.P. Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glaucionita) para fins agrícolas. **Agros**, 2:32-42. 1972.
- MALMSTRÖM, M. & BANWART, S. Biotite dissolution at 25 ° C: The pH dependence rate and stoichiometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 61, p. 2779-2799, 1997.
- MARTINS, J.C.; MARTINS, E.S. & REATTO, A. **Revisão de intemperismo de micas – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, p.48. 2004.**

- MARTINS, R.; MELO, V.F. & SERRAT, B.M. Métodos de determinação da disponibilidade de potássio para a cultura do trigo em solos dos campos gerais, estado do Paraná. **Revista Ceres**, 51(298):787-801, 2004.
- MELO, V.F.; BARROS, N.F.; COSTA, L.M.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Formas de potássio e de magnésio em solos do Rio Grande do Sul, e sua relação com o conteúdo na planta e com a produção em plantios de eucalipto. **R. Bras. Ci. Solo**, 19:165-171, 1995.
- MELO, V.F.; CASTILHOS, R.M.V.; & PINTO, L.F.S. Reserva mineral do solo. In MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia de solos**. volume 1 - parte I - conceitos básicos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1ª ed. 695 p. Viçosa, 2009.
- MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; RIBEIRO, A.N. & MASCHIO, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro. **R. Bras. Ci. Solo**, 29:533-545, 2005. Viçosa, Brasil.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. & SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:269-284, 2000.
- MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G. de A. & FERREIRA, H.C. The use of granite wastes as ceramic raw materials. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.
- MEURER, E. J. & CASTILHOS, R. M. V. Liberação de potássio de frações de solos e sua cinética. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 25, núm. 4, 2001, pp. 823-829. Viçosa, Brasil.
- NACHTIGALL, G.R. & VAHL, L.C. Capacidade de suprimento de potássio dos solos da região Sul do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, 15:37-42, 1991.
- NAGY, K.L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. **Rev. Mineral.**, 31: 173-233, 1995.
- NASCIMENTO, M. **Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico**. Tese. p. 113, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2004.

- ROSOLEM, C.A.; BESSA, A.M. & PEREIRA, H.F.M. Dinâmica do potássio no solo e nutrição potássica da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.28, p.1045-1054, 1993.
- SILVA, D.J.; MENDES, A.M.S.; SILVA, D.O.M.; LINS, M.A.; & SILVA, E.R. **Potencial de um resíduo de mineração de flogopitito na liberação de nutrientes. i. características químicas do solo**. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Cruz das Almas, Bahia, 2009.
- SILVA, D.S.; FRANÇA, S.C.A. & SILVA, A.A.S., **Estudo de flogopitito da Bahia como fertilizante alternativo de potássio**. In: Anais da XVII Jornada de Iniciação Científica do CETEM, MCT/CETEM, 2008, p. 34-40.
- SODRÉ, F.F.; PERALTA-ZAMORA, P.G. & GRASSI, M.T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 695-700, 2004.
- SPARKS, D.L. Chemistry of soil potassium in Atlantic Coastal Plain Soils: A Review. **Communications Soil Science Plant Analysis**, New York, v.11, p.435-449, 1980.
- SPARKS, D.L. **Kinetics of soil chemical processes**. London: Academic Press, 210 p.1989.
- YANG, D. Extracting potassium from potash feldspar, Patente CN1261601-A, 1996.

### CAPÍTULO 3

#### ASSOCIAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA DISPONIBILIDADE DE POTÁSSIO

**RESUMO** – Os resíduos orgânicos e industriais gerados pelas atividades humanas nos setores agrícolas e de rochas ornamentais, tem se tornado um problema ambiental de grandes proporções. O uso agronômico desses resíduos associados como fonte de nutrientes para o solo e plantas, se torna uma alternativa para o seu aproveitamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar a liberação de potássio durante o processo de incubação de resíduos de rochas ornamentais associados a resíduos orgânicos, e o efeito na disponibilidade de potássio para solo e planta. Foram realizados dois experimentos. No primeiro experimento os resíduos orgânicos foram incubados na presença e ausência do resíduo mineral (R1 e R2), na seguinte maneira: M1 - Testemunha (1200g de bagaço de cana + 400 g de palha de café + 400g de esterco bovino + 400g de cama de aviário); M2 - Testemunha + 400 g do resíduo de rocha ornamental (R1) e M3 - Testemunha + 400 g de resíduo de rocha ornamental (R2). A partir da incubação, foram realizadas 5 coletas do material incubado (10, 30, 50, 70 e 90 dias após incubação). O teor de potássio foi analisado para cada coleta, utilizando-se água e Mehlich-1 como soluções extratoras. Ao final de 90 dias de incubação, o material restante foi seco e utilizado para montagem do segundo experimento. Este experimento foi conduzido em casa de vegetação, com plantas de milho, seguindo esquema fatorial 3x6, onde os fatores em estudo foram 3 materiais (M1, M2 e M3 produzidos a partir das incubações) aplicados em 6 doses (0, 5, 10, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>) com três repetições, totalizando 54 unidades experimentais. Foi utilizada amostra de um Latossolo Vermelho Amarelo textura argilosa - (LVA). Amostras de 3 dm<sup>3</sup> de TFSA foram colocadas em vasos, em casa de vegetação, onde se adicionou as doses dos materiais incubados (T1, T2 e T3). O material M1 que não continha resíduo de rochas ornamentais, mostrou-se superior aos demais, porém não houve diferença no teor de potássio na planta entre os materiais incubados. Foram analisados os teores de potássio no solo e nas plantas, além da produção matéria seca e acúmulo de potássio na planta. O material M1 mostrou-se superior aos demais na liberação de potássio, na produção de matéria seca, no acúmulo de potássio nas plantas e no teor de potássio no solo.

**PALAVRA-CHAVE:** Material orgânico; Rochagem; Nutrição de plantas.

## CHAPTER 3

### ASSOCIATION OF ORGANIC RESIDUES AND DIMENSIONS STONES IN POTASSIUM AVAILABILITY

**ABSTRACT-** The organic and industrial residues generated by human activities in agriculture and dimension stones have become a great environmental problem. The use of these residues associated as a nutrient source for soil and plants becomes an alternative for its use. The objective of this study was to evaluate the potassium release during the incubation process of residues in dimension stones associated with organic residues and the effects of potassium available to the soil and plant. Two experiments were held. In the first experiment, organic residues were incubated in the presence and absence of mineral residue (R1 and R2) in the following matter: M1 – Control (1200g of sugarcane bagasse + 400g of coffee husk + 400g of manure + 400g of poultry litter); M2 – Control + 400g of dimension stone residue (R1) and M3 – Control + 400g of dimension stone residue (R2). After incubation, 5 samples of incubated material were collected (10, 30, 50, 70 and 90 days after incubation). The potassium content was analyzed after each sample using water and Melich-1 with extractant solutions. After 90 days of incubation, the remaining material was dried and used to set up the second experiment. This experiment was conducted in a green house with corn plants in a factorial scheme of 3x6, where the factors studied were 3 materials (M1, M2, and M3 produced after incubation) 6 doses were applied (0, 5, 10, 20, 40 and 80 t ha<sup>-1</sup>) with three replicates, therefore a total of 54 experimental units. An Oxisol clay texture sample was used. Samples of 3 dm<sup>3</sup> of air dried fine soil were put in vases in a green house where the doses of incubated material (T1, T2 and T3) were added. The M1 material that didn't contain any dimension stone residue showed superior to the others, but there weren't any difference in the potassium content in the plant between the incubated materials. The contents of potassium were analyzed in the soil and plants, as well as air dried production and accumulation of potassium in the plant. The M1 material showed superior to the others in potassium release, air dried production, accumulation of potassium in plants and potassium content in the soil.

**KEYWORDS** - Organic matter, Ground basalt, Plant nutrition

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais do mundo, com destaque para o estado do Espírito Santo, nesse sentido destaca-se a cidade de Cachoeiro de Itapemirim como polo produtor e beneficiador. O processo de beneficiamento de rochas ornamentais gera grande quantidade de resíduos, cerca de 30 % do bloco rochoso (MOREIRA et al., 2005).

Em virtude da quantidade cada vez maior de resíduos orgânicos e industriais gerados pelas atividades humanas nos setores agrícolas e de rochas ornamentais. O uso agrônômico desses resíduos como fonte de nutrientes para o solo e, conseqüentemente para as plantas, tem se constituído em alternativa viável na preservação da qualidade ambiental (MELO & MARQUES, 2000).

O País apresenta uma dependência de fertilizantes que limita a sustentabilidade de sua agricultura (LAPIDO-LOUREIRO E NASCIMENTO, 2003). Com o atual aumento na demanda e nos preços de fertilizantes, justifica a busca por fontes regionais/locais de otimização de nutrientes para a agricultura brasileira (RESENDE et al., 2009), e ao mesmo tempo, dar um destino viável a resíduos que podem ocasionar a contaminação do meio ambiente.

As rochas silicáticas normalmente contêm nutrientes, que são utilizados pelas plantas em quantidades e disponibilidades que variam em função dos minerais presentes nas rochas. Por essa razão, essas rochas têm sido objeto de estudos, visando avaliar seus potenciais como fontes alternativas para o suprimento nutricional às plantas (RIBEIRO et al., 2010).

Do ponto de vista mineralógico, o granito é constituído basicamente por quartzo, feldspatos e micas (MENEZES et al., 2002). Devido a sua constituição mineralógica, os seus resíduos são prováveis fontes de micro e macronutrientes, com destaque para potássio presente nos feldspatos e micas principalmente. A mineralogia é indicador do potencial de solubilidade dos minerais e da capacidade de liberação de potássio, sendo fator extremamente importante na escolha de rochas para aplicação direta ao solo (NASCIMENTO & LOUREIRO, 2004). O granito é uma rocha ígnea plutônica, e espera-se que a liberação dos nutrientes a partir deste material seja lenta, como observado por Bolland e Baker (2000).

A associação dos resíduos agrícolas com os resíduos de rochas ornamentais em um processo de incubação pode aumentar a solubilidade dos resíduos de rochas, liberando os nutrientes mais rapidamente e em maior quantidade. Os ácidos orgânicos presentes nos resíduos agrícolas podem acidificar os resíduos de rochas ornamentais e atuarem diretamente auxiliando no processo de liberação de nutrientes principalmente potássio (LEAL et al., 2010).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a liberação de potássio durante o processo de incubação dos resíduos de rochas ornamentais associados aos resíduos orgânicos e o efeito de sua aplicação no suprimento de potássio para solo e planta.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 – Coleta e caracterização dos resíduos orgânicos.

Para a realização dos experimentos foram utilizados quatro resíduos orgânicos: bagaço de cana, cama de aviário, esterco bovino e palha de café, obtidos na Região sul do estado do Espírito Santo. As amostras dos resíduos orgânicos foram secas ao ar, fragmentas e passadas em peneiras (< 2 mm e > 50 malhas ou 0,297mm), exceto o bagaço de cana que foi utilizado *in natura*. As análises dos compostos orgânicos foram realizadas segundo Tedesco et al. (1995) e são apresentadas na tabela 1.

### 2.2 – Coleta e caracterização dos resíduos de rochas ornamentais

Foram coletadas duas amostras de lama abrasiva oriunda do corte de rochas ornamentais, coletadas em filtros prensa, denominados de resíduos de rochas ornamentais (R1 e R2), na cidade de Cachoeiro do Itapemirim - ES. Os resíduos de rochas ornamentais coletados foram secos em estufa de circulação forçada a (70 °C), passados em peneiras de 48 mesh (0,297mm) e caracterizados quimicamente pela Coordenação de Análise Mineral (COAM), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) (Tabela 2).

Tabela 1. Composição química dos resíduos orgânicos

Composto orgânico	pH	K <sup>1</sup>	P <sup>1</sup>	N	Ca <sup>1</sup>	Mg <sup>1</sup>	MO	COT
	H <sub>2</sub> O	----- dag kg <sup>-1</sup> -----						
Bagaço de cana	6,09	0,18	0,06	0,4	0,38	0,09	95,71	38,49
Cama de Frango	7,45	1,44	0,87	2,38	3,09	0,47	74,42	30,99
Esterco bovino	8,87	1,78	0,53	1,92	1,52	0,54	73,08	32,66
Palha de café	7,88	1,56	0,23	2,18	0,92	0,12	88,20	40,22

pH em água (relação solo:água 1:2,5); 1 - Extraído por digestão nitroperclórica: K – determinação por fotometria de chama (Embrapa, 1997); P – determinação fotocolorimetria (Embrapa, 1997), Ca e Mg – determinado por espectrometria de absorção atômica (Embrapa, 1997); N - método Kjeldahl; MO- Calcinação, COT-. Oxidação por dicromato (Yeomans & Bremner,1988)

Tabela 2. Composição química dos resíduos de rochas ornamentais

Composição	Resíduo 1	Resíduo 2
	----- dag kg <sup>-1</sup> -----	
SiO <sub>2</sub> <sup>1/</sup>	68,7	60,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2/</sup>	10,8	12,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3/</sup>	5,2	7,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4/</sup>	0,15	0,33
TiO <sub>2</sub> <sup>4/</sup>	0,18	0,76
Na <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>	2,3	3,2
K <sub>2</sub> O <sup>3/</sup>	3,4	2,6
CaO <sup>2/</sup>	1,8	3,7
MgO <sup>3/</sup>	0,29	1,2

<sup>1/</sup> Gravimetria; <sup>2/</sup> Absorção Atômica com chama com C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/ar – CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>3/</sup> Absorção Atômica com chama com C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ar; <sup>4/</sup> Absorção Molecular-UV visível.

### 2.3 – Experimento de incubação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação e os tratamentos em estudo foram: Testemunha (1200g de bagaço de cana + 400 g de palha de café + 400g de esterco bovino + 400g de cama de aviário), denominada M1; testemunha + 400 g do resíduo de rocha ornamental R1, denominado de M2; e Testemunha + 400 g de resíduo de rocha ornamental R2, denominada de M3. Foram realizadas 6 repetições, totalizando 18 unidades experimentais em um delineamento inteiramente casualizado.

Os materiais orgânicos e os resíduos de rochas foram homogeneizados e adicionados em recipientes plásticos de 40 L com perfurações laterais, possibilitando a sua aeração e mantida sua umidade com base no peso dos recipientes no decorrer do tempo de incubação.

Após 10 dias do início da incubação, os tratamentos foram individualmente homogeneizados, e em seguida, coletada uma amostra de cada recipiente para análise. Novas homogeneizações e coletas foram realizadas em intervalos de 20 dias, totalizando 5 coletas (10, 30, 50, 70 e 90 dias após incubação). As amostras coletadas foram secas em estufa (45 °C), e posteriormente se determinou o teor de potássio em cada amostra coletada, utilizando a água e solução de Mehlich-1 como extratores.

### 2.4 – Coleta e caracterização do solo

Foi coletado uma amostra sub-superficial (20 - 40 cm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo - LVA no município de Alegre - ES. A amostra de solo foi seca ao ar, destorroada e passada em peneira de 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida a amostra foi caracterizada química e fisicamente (Tabela 3).

Tabela 3. Características físicas e químicas do solo

Característica	LVA
Areia ( $\text{g kg}^{-1}$ ) <sup>1/</sup>	353,7
Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ) <sup>1/</sup>	41,1
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ ) <sup>1/</sup>	605,2
Densidade de Partículas ( $\text{kg dm}^{-3}$ ) <sup>2/</sup>	2,73
Densidade do Solo ( $\text{kg dm}^{-3}$ ) <sup>3/</sup>	1,1
pH-H <sub>2</sub> O <sup>4/</sup>	5,20
Al <sup>3+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>5/</sup>	0,40
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>5/</sup>	0,34
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>5/</sup>	0,37
SB ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>6/</sup>	0,77
t ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>7/</sup>	1,17
H+Al ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>8/</sup>	4,13
T ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>9/</sup>	4,89
V (%) <sup>10/</sup>	15,70
m (%) <sup>11/</sup>	34,23
K ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>12/</sup>	22,00
P ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>12/</sup>	4,83

<sup>1/</sup> Método da pipeta; <sup>2/</sup> Método da proveta; <sup>3/</sup> Método do balão volumétrico <sup>4/</sup> Relação solo-água 1: 2,5; <sup>5/</sup> Extrator KCl 1 mol/L; <sup>6/</sup> Soma de bases; <sup>7/</sup> CTC efetiva; <sup>8/</sup> Extrator Ca(Oac)<sub>2</sub> 0,5 mol/L pH 7,0; <sup>9/</sup> CTC a pH 7,0; <sup>10/</sup> Porcentagem de saturação por bases; <sup>11/</sup> porcentagem de saturação por alumínio; <sup>12/</sup> Extrator Mehlich-1; LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo.

## 2.5 – Experimento em casa de vegetação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação e seguiu esquema fatorial 3 x 6, onde os fatores em estudo foram três materiais anteriormente descritos (M1, M2 e M3) aplicados em 6 doses (0, 5, 10, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>), com três repetições, totalizando 54 unidades experimentais.

Amostras de 3 dm<sup>3</sup> de terra fina seca ao ar (TFSA) e os materiais produzidos a partir da incubação, e suas respectivas doses foram acondicionadas e homogeneizadas em vasos plásticos. Foram plantadas 5 sementes de milho por vaso, a 2 cm de profundidade, sendo realizados desbastes sucessivos, deixando as duas plantas mais uniformes e melhor distribuídas, constituindo uma unidade experimental.

A adubação nitrogenada e fosfatada foi realizada para experimentos conduzidos em casa de vegetação, de acordo com Novais et al. (1991), sendo aplicados 200 mg dm<sup>-3</sup> de fósforo em uma única aplicação no plantio, e 150 mg dm<sup>-3</sup> de nitrogênio parceladas em três aplicações aos 10, 20 e 30 dias de cultivo.

O experimento foi conduzido por 40 dias. Ao final deste período as plantas foram coletadas, seccionadas a cerca de 1 cm do solo, e acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa (65 °C), onde foi determinado o peso da matéria seca (MS), teor e acúmulo de potássio da parte aérea. O solo de cada vaso foi seco ao ar, homogeneizado e passado

em peneira de 2 mm, procedendo-se as análises de pH em água e potássio disponível (EMBRAPA, 1997).

## 2.6 – Análise Estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (materiais incubados) foram desdobrados em contrastes ortogonais e para o fator quantitativo (doses dos materiais incubados) foram ajustados modelos de regressão.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 – Experimento de incubação

As médias dos teores de potássio extraído com água e com Mehlich-1 nos diferentes tempos de coleta estão apresentados na tabela 4. Observou-se incremento na liberação de potássio pelos materiais incubados ao longo do tempo de coleta (Tabela 4). Ao comparar o teor médio de potássio liberado pelos materiais M1, M2 e M3 durante as coletas, observou-se que aos 70 dias ocorreu maior liberação de potássio, conforme tabela 4.

Independente do tempo de coleta e da solução extratora utilizada os teores de potássio extraídos dos materiais incubados foi estatisticamente superior no tratamento M1 em relação aos materiais M2 e M3. Isso pode ser verificado quando se analisa o contraste C1 (M1 vs M2+M3), onde M1 apresenta valores significativos e positivos (Tabela 5). Este resultado pode ser explicado pela proporção de matéria orgânica/resíduo presente nos tratamentos. À medida que se incorpora o resíduo mineral ao composto orgânico (M2 e M3), diminui a quantidade de potássio disponível em relação ao tratamento sem aplicação de resíduo (M1), para o mesmo volume (ou peso) coletado, pois o potássio presente nos resíduos de rocha é mais dificilmente liberado.

Tabela 4. Médias das concentrações de potássio extraído com H<sub>2</sub>O e Mehlich-1, em diferentes tempos de coleta, dos materiais incubados

Materiais	H <sub>2</sub> O					Mehlich-1				
	10 dias	30 dias	50 dias	70 dias	90 dias	10 dias	30 dias	50 dias	70 dias	90 dias
	----- mg dm <sup>-3</sup> -----					----- mg dm <sup>-3</sup> -----				
M1	259,3	272,3	289,9	566,1	649,5	362,8	386,3	443,8	762,9	996,5
M2	235,9	253,1	260,8	419,7	474,6	334,3	364,0	395,8	621,0	789,4
M3	233,9	244,8	256,8	427,5	477,0	353,8	375,7	390,8	656,0	790,6

Tabela 5. Contrastes ortogonais (C) da quantidade de potássio, extraído com H<sub>2</sub>O e Mehlich-1, em diferentes tempos de coleta, dos materiais incubados

Materiais	Solução	C1	C2	C3	C4	C5
M1	H <sub>2</sub> O	2	0	1	0	0
M1	Mehlich-1	2	0	-1	0	0
M2	H <sub>2</sub> O	-1	1	0	1	0
M2	Mehlich-1	-1	1	0	-1	0
M3	H <sub>2</sub> O	-1	-1	0	0	1
M3	Mehlich-1	-1	-1	0	0	-1
Contrastes Analisados						
----- (mg.L <sup>-1</sup> ) -----						
Potássio	10 dias	86,2**	-17,5**	-103,4**	-98,4**	-119,9**
	30 dias	79,5**	-3,3	-114,0**	-110,9**	-130,9**
	50 dias	163,3**	9,0**	-153,9**	-135,1**	-133,9**
	70 dias	533,9**	-42,8**	-196,7**	-201,4**	-228,5**
	90 dias	760,4**	-3,6	-347,0**	-314,9**	-313,6**

C1 = M1 vs M2 + M3; C2 = M2 vs M3; C3 = H<sub>2</sub>O vs Mehlich-1; C4 = H<sub>2</sub>O vs Mehlich-1; C5 = H<sub>2</sub>O vs Mehlich-1; \*\* e \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Leal et al. (2010), que atribuíram o fato ocorrido à testemunha não ter recebido adição de resíduos de rochas, e, conseqüentemente, apresenta maior teor de matéria orgânica e nutrientes em formas orgânicas, que são mais disponíveis que os nutrientes que estão presente nas estruturas dos minerais nos tratamentos com adição de resíduos de rochas.

Outra hipótese destacada é que parte do potássio liberado pelos compostos orgânicos podem ter sido fixado pela illita, presentes nos tratamentos com resíduos de rochas. Nessa situação, há migração de potássio na solução ou potássio trocável para o espaço nas entrecamadas desses minerais, com a possibilidade de fixação de potássio (CURI et al., 2005). A fixação de potássio ocorre em minerais de argila do tipo 2:1 com grande afinidade pela superfície interna, do espaço entrecamadas.

Segundo Ernani et al. (2007), o potássio fixado é considerado aquele que se encontra neutralizado as cargas negativas no interior das entrecamadas de alguns minerais do tipo 2:1, como a illita. Ao compararem-se os materiais M2 e M3, onde foram adicionados resíduos de rochas ornamentais, não se encontrou um padrão de resposta para os mesmos. Este fato pode ser verificado ao se analisar o contraste C2 (M2 vs M3). De maneira geral, não foram encontradas diferenças significativas na liberação de potássio entre M2 e M3 ao final do experimento (90 dias).

Este comportamento pode estar associado à semelhança mineralógica dos resíduos, favorecendo a oscilação da liberação de potássio entre os materiais incubados com o decorrer do tempo. Segundo Sikora (2004) são necessários mais estudos para explorar com

mais cuidado a interação mineral-microbiana, pois o efeito benéfico da adição de pó de rocha na compostagem será apenas conjectura enquanto não existirem registros a nível de campo.

As soluções extratoras utilizadas ( $H_2O$  e Mehlich-1) foram comparadas quanto ao seu poder em extrair potássio ao longo do tempo, dentro de cada um dos materiais incubados (M1, M2 e M3), pelos contrastes C3, C4 e C5 ( $H_2O$  vs Mehlich-1), respectivamente (Tabela 5).

A solução Mehlich-1 influenciou significativamente na liberação de potássio ao longo do tempo, extraindo maior quantidade de potássio em todos os materiais. A água como extrator, em contato com os materiais incubados, consegue extrair apenas o potássio prontamente solúvel.

A solução extratora Mehlich-1, é também conhecida de solução duplo-ácida, constituída por uma mistura de  $HCl$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_2SO_4$   $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ . Sua utilização baseia-se na solubilização de parte do potássio pelo efeito do pH (entre 2 e 3), que devido à acidez, promove o deslocamento dos cátions adsorvidos ( $K^+$ ). A troca do  $H^+$  pelo  $K^+$  é o principal fenômeno de extração de potássio por esse extrator (FARIA, 2012), conseguindo assim extrair maior quantidade de potássio quando comparado à água. A forma trocável inclui todo o potássio em solução e, o adsorvido eletrostaticamente as cargas negativas e, em algumas situações, uma pequena fração de potássio não-trocável (ERNANI et al., 2007).

### 3.2 – Experimento em casa de vegetação

As médias da produção de matéria seca (MS), teor e acúmulo de potássio em plantas de milho, assim como valores de pH e potássio no solo em função da aplicação de doses dos materiais incubados (M1, M2 e M3), são apresentados na tabela 6.

Pode-se notar que não houve diferença significativa no contraste C2 em nenhuma das variáveis avaliadas (Tabela 7). Os materiais orgânicos incubados com os resíduos de rochas ornamentais quando aplicados ao solo se comportaram de forma semelhante, podendo ser justificado pela semelhança na composição química (Tabela 2) e mineralógica dos resíduos utilizados.

Com relação à produção de matéria seca, observou-se diferença significativa em razão dos materiais incubados aplicados no solo. A aplicação de M1 foi estatisticamente superior na produção de matéria seca do milho em comparação com os demais (M2+M3), conforme observado no contraste C1 (M1 vs M2+M3; Tabela 7).

Tabela 6. Médias da produção de matéria seca da parte aérea (MS), teor e acúmulo de potássio (K) na planta, pH do solo e potássio (K) no solo, após 40 dias de experimento, em função da aplicação de diferentes doses dos materiais estudados

Doses (t ha <sup>-1</sup> )	Planta			Solo	
	MS (g vaso <sup>-1</sup> )	K (teor) (g kg <sup>-1</sup> )	K (acúmulo) (mg vaso <sup>-1</sup> )	pH (H <sub>2</sub> O)	K (mg dm <sup>-3</sup> )
----- Material 1 -----					
0	6,63	5,41	35,72	4,68	0,00
5	11,49	10,68	122,64	4,70	2,33
10	12,95	16,91	218,96	4,73	7,67
20	12,81	15,64	200,29	4,84	23,33
40	14,03	21,83	306,13	5,05	91,33
80	13,46	25,79	346,68	5,56	331,33
<b>Média</b>	<b>11,90</b>	<b>16,04</b>	<b>205,07</b>	<b>4,93</b>	<b>76,00</b>
----- Material 2 -----					
0	6,58	4,85	31,88	4,66	0,00
5	10,32	8,68	89,17	4,74	0,67
10	11,44	13,58	155,11	4,76	3,33
20	12,62	22,77	286,48	4,84	11,33
40	12,63	20,93	263,86	5,13	51,00
80	12,99	24,48	318,06	5,64	192,67
<b>Média</b>	<b>11,10</b>	<b>15,88</b>	<b>190,76</b>	<b>4,96</b>	<b>43,17</b>
----- Material 3 -----					
0	5,79	5,66	32,63	4,62	0,00
5	10,86	8,41	90,95	4,70	2,33
10	11,16	13,96	153,43	4,72	7,33
20	12,80	21,65	276,76	4,86	15,67
40	12,47	20,93	260,96	5,17	59,67
80	12,38	24,48	302,32	5,65	224,33
<b>Média</b>	<b>10,91</b>	<b>15,85</b>	<b>186,18</b>	<b>4,95</b>	<b>51,56</b>

Ficam evidenciados na tabela 6, os valores médios da produção de MS no milho (M1 = 11,90; M2 = 11,10 e M3 = 10,91 g vaso<sup>-1</sup>), com relação à aplicação dos materiais incubados independente das doses utilizadas. Esses dados demonstram que a aplicação de M1 ao solo aumentou (7,2 e 9,0 %) a produção de matéria seca, quando comparados com M2 e M3 respectivamente.

Esses resultados podem ser explicados pela menor densidade dos materiais orgânicos e maior teor de matéria orgânica contido em M1 (que não recebeu resíduos de rochas), ou seja, possui maior teor de nutrientes em formas orgânicas, mais fáceis de serem disponibilizados quando comparado aos materiais M2 e M3.

Foi observado durante a condução do experimento o acamamento das plantas para a testemunha (dose zero), e aquelas que foram aplicadas pequenas doses dos materiais incubados (M1, M2 e M3) como fonte de potássio. Coelho et al. (1996) notou que plantas de

Tabela 7. Contrastes ortogonais (C) das médias de produção de matéria seca da parte aérea, teor e acúmulo de potássio (K) na planta, potássio (K) no solo e pH do solo, em função da aplicação dos diferentes materiais incubados

Materiais	C1	C2
M1	2	0
M2	-1	1
M3	-1	-1
Contrastes Analisados		
Matéria seca (g.vaso <sup>-1</sup> )	1,78**	0,18
Teor de K na planta (g kg <sup>-1</sup> )	0,358	0,031
Acúmulo de K na planta (mg vaso <sup>-1</sup> )	33,2**	4,58
K no solo (mg dm <sup>-3</sup> )	57,27**	-8,38
pH	-0,061**	0,007

C1 = M1 vs M2 + M3; C2 = M2 vs M3; \*\* e \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

milho cultivadas em parcelas sem adubação potássica apresentaram menor produção de matéria seca e em aumento da porcentagem de colmos quebrados.

Ao analisar as médias do teor de potássio nas plantas em relação à aplicação dos materiais incubados no solo, pode-se notar que não houve diferenças significativas entre os tratamentos como pode ser verificado nos contrastes C1 (M1 vs M2+M3) e C2 (M2 vs M3) (Tabela 7). Embora possam ocorrer variações em função da fertilidade do solo, da cultivar e, principalmente, da época de amostragem, a faixa de suficiência para a concentração de potássio em folhas de milho é de 17,5 a 22,5 g kg<sup>-1</sup> de matéria seca (MARTINEZ et al., 1999).

A quantidade de potássio acumulada nas plantas de milho foi afetada pela aplicação dos diferentes materiais incubados no solo (Tabela 6 e 7). Isso pode ser confirmado ao se analisar o contraste C1 (M1 vs M2+M3).

Ao avaliar o acúmulo de potássio nas plantas de milho, verificou-se que o M1 foi estatisticamente superior aos materiais M2+M3, acumulando na parte aérea das plantas 33,2 mg vaso<sup>-1</sup> de potássio a mais quando comparados (Tabela 7). De acordo com as médias obtidas do acúmulo de potássio nas plantas de milho, em função dos materiais incubados (M1 = 205,07 mg vaso<sup>-1</sup>, M2 = 190,76 mg vaso<sup>-1</sup> e M3 = 186,18 mg vaso<sup>-1</sup>) que foram aplicados no solo, com a utilização de M1, acumulou-se em média 7,5 e 10,1 % mais potássio nas plantas quando comparados a M2 e M3 respectivamente.

A aplicação dos materiais M1, M2 e M3 promoveram após 40 dias de experimento alterações no pH do solo, como pode ser observado pelo contraste C1 (M1 vs M2+M3, Tabela 7). Os materiais M2+M3 foram estatisticamente superiores a M1, proporcionando maior elevação do pH do solo. Este fato pode ser explicado pela quantidade de cal

adicionada aos resíduos de rochas ornamentais, contido nos materiais M2 e M3. A cal é utilizada durante o processo de beneficiamento das rochas, sendo obtida pela calcinação do calcário, são quimicamente bases fortes (VELOSO et al., 1992). O mecanismo de neutralização da acidez do solo baseia-se na reação da hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) com o ( $\text{H}^+$ ) da solução do solo, elevando o seu pH (OLIVEIRA et al., 2005).

Outra possibilidade é que pela maior quantidade de ácidos orgânicos liberados por M1 no solo, uma vez que este possui um maior teor de matéria orgânica e nutriente em formas orgânicas, quando comparado aos outros materiais incubados, pode ter contribuído para a diminuição do pH. Segundo Sousa et al. (2007) a ionização do hidrogênio de ácidos carboxílicos, fenólicos e principalmente de alcoóis terciários da matéria orgânica, contribui para o aumento da acidez no solo.

No processo da decomposição da matéria orgânica há formação de ácidos orgânicos como de inorgânicos. O ácido mais simples encontrado em maior abundância é o ácido carbônico, que resulta da combinação do óxido carbônico com a água. Ácidos inorgânicos como ácido sulfúrico e ácido nítrico e alguns ácidos orgânicos fortes são potentes supridores de íons  $\text{H}^+$  do solo. A acidez do solo surge com o contato dos ácidos do solo em contato com a solução aquosa, reage com a água se dissociando (OLIVEIRA et al., 2005).

Os teores de potássio extraídos do solo após o experimento com plantas de milho, em função da aplicação dos materiais (M1, M2 e M3), independentemente das doses utilizadas, estão apresentados na tabela 6. Observa-se que a aplicação de M1 apresentou diferença significativa mostrando-se superior quando comparado a M2+M3, como demonstrado no contraste C1 (M1 vs M2+M3). Ao analisar o teor de potássio do solo, a aplicação de M1, foi superior a M2+M3 em  $57,27 \text{ mg dm}^{-3}$  de potássio (Tabela 7).

Os valores médios de potássio no solo foram de  $76,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $43,17 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $51,56 \text{ mg dm}^{-3}$  para os tratamentos que receberam a aplicação dos materiais M1, M2 e M3, respectivamente (Tabela 6). Isso representa dizer que a aplicação de M1 proporcionou teores de potássio superiores à M2 e M3 (76,0 e 47,4 % respectivamente). Segundo Prezotti et al. (2007) os valores médios de potássio encontrados no solo estão classificados como médios para M1 ( $60 - 150 \text{ mg dm}^{-3}$ ) e como baixo para M2 e M3 ( $< 60 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

Na figura 1 são apresentados os valores da produção de matéria seca, teor e acúmulo de potássio na planta, pH e teor de potássio no solo em função das doses aplicadas dos materiais (M1, M2 e M3). A produção de matéria seca nas plantas de milho variou significativamente em função da aplicação das doses dos materiais incubados.

Verifica-se que a aplicação das doses dos materiais incubados aumentou a produção de matéria seca nas plantas de milho. As maiores produções de matéria seca da parte aérea das plantas de milho foram  $14,03$ ,  $12,99$  e  $12,80 \text{ g vaso}^{-1}$  para M1, M2 e M3, respectivamente (Tabela 6). De acordo com a figura 1 as doses que proporcionaram maior

produção de matéria seca da parte aérea para os materiais ocorreram entre 40 e 60 t ha<sup>-1</sup> independentemente do material incubado. Considerando as maiores produções de MS (Tabela 6), observa-se que M1 produziu 8,0 e 13,3 % mais matéria seca quando comparado a M2 e M3.

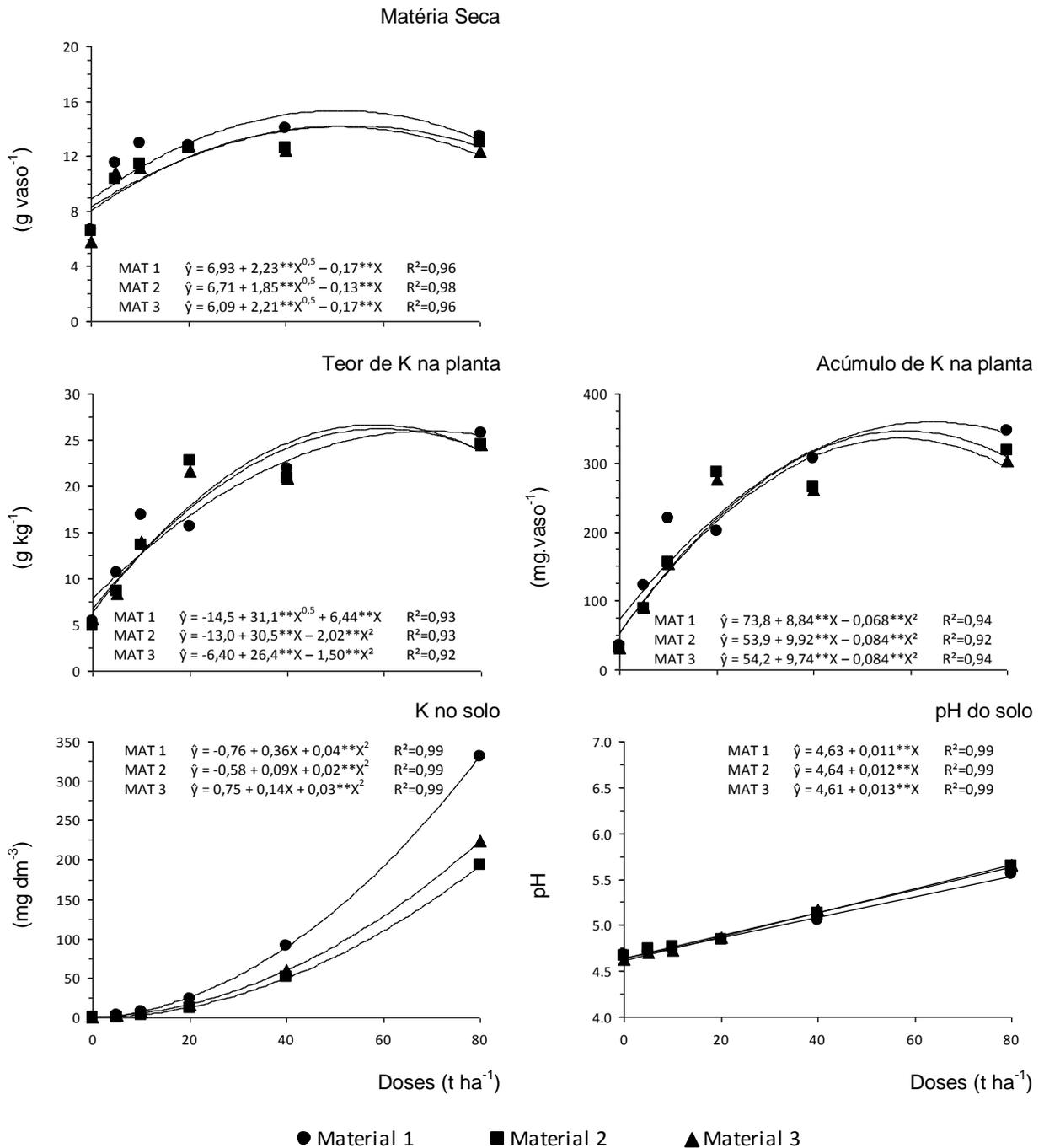


Figura 1. Produção de matéria seca da parte aérea (MS), teor e acúmulo potássio (K) na planta, potássio (K) no solo, e pH do solo, após 40 dias de experimento, em função da aplicação de diferentes doses dos materiais estudados. \*\*, \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Ao se analisar o comportamento da aplicação de diferentes doses dos materiais incubados aplicados no solo quanto ao teor e acúmulo de potássio nas plantas (Figura 1), pode-se notar que houve resposta significativa à aplicação de doses crescentes, apresentando modelos de regressão que se enquadraram bem ao comportamento demonstrado pelas mesmas, com equações significativas e coeficientes de determinações acima de 92 % (Figura 1).

A dose de 80 t ha<sup>-1</sup> dos materiais incubados aplicados proporcionou maior teor (M1 = 25,79 g kg<sup>-1</sup>; M2 = 24,48 g kg<sup>-1</sup> e M3 = 24,48 g kg<sup>-1</sup>) e acúmulo (M1 = 346,68 mg vaso<sup>-1</sup>; M2 = 318,06 mg vaso<sup>-1</sup> e M3 = 302,32 mg vaso<sup>-1</sup>) de potássio nas plantas (Tabela 6). Esses valores encontra-se em consonância com aqueles observados por VAN RAIJ (1991), em que o autor afirma que o limite de suficiência para o milho de 30 - 45 dias após a emergência é de 20 g kg<sup>-1</sup> de potássio na MS. Com base nesses valores, os materiais M2 e M3 suprem as necessidades da planta a partir da dose de 20 t ha<sup>-1</sup>, porém M1 só a partir da dose de 40 t ha<sup>-1</sup>. A aplicação de 80 t ha<sup>-1</sup> de M1 no solo acumulou 8,9 e 14,6 % mais potássio nas plantas de milho quando comparado a M2 e M3, respectivamente.

Apesar da maior dose 80 t ha<sup>-1</sup> dos materiais incubados terem proporcionado maior teor e acúmulo de potássio nas plantas de milho, esse efeito não foi notado para a produção de matéria seca. Uma possível explicação é que o desbalanço nutricional pode ter prejudicado o desenvolvimento das plantas. Diversos autores relatam que há inibição competitiva na absorção entre o magnésio, cálcio e potássio (MARSCHNER, 1999; MUNOZ HERNANDEZ & SILVEIRA, 1998). Assim, se os teores de um elemento foram alterados por uma prática de adubação errônea, poderão ocorrer problemas de deficiência desses elementos para a planta.

A aplicação de doses crescentes dos materiais incubados (M1, M2 e M3) apresentou diferença significativa na elevação do pH do solo, aumentando este valor a medida em que se aumentaram as doses. As equações mostraram-se significativas com coeficientes de determinação acima de 99 %, demonstrando boa capacidade preditiva dos modelos de regressão.

O pH do solo foi influenciado principalmente pelos materiais incubados que continham resíduos de rochas ornamentais em sua composição. Os resíduos de rochas ornamentais que foram adicionados aos materiais M2 e M3 continham 18,0 e 37,0 g kg<sup>-1</sup> de óxido de cálcio respectivamente (Tabela 2). A Cal (óxido de cálcio) que é adicionado no processo de beneficiamento das rochas ornamentais, quando em contato com a solução do solo forma uma base forte (hidróxido de cálcio). Esta por sua vez tem grande poder de neutralização da acidez do solo.

Os teores de potássio no solo foram afetados significativamente pela aplicação de doses crescentes dos materiais incubados. Verifica-se que o comportamento dos teores de

potássio no solo foi crescente à medida que se aumentaram as doses dos materiais incubados, com equações de regressão significativas, apresentando valores elevados altos coeficientes de determinação (Figura 1).

A maior resposta do teor de potássio no solo ocorreu quando foi aplicada a dose de 80 t ha<sup>-1</sup> dos materiais incubados M1, M2 e M3, após o corte das plantas, os solos foram analisados e apresentaram valores de 331,33 mg dm<sup>-3</sup>; 192,67 mg dm<sup>-3</sup> e 224,33 mg dm<sup>-3</sup> de potássio, respectivamente. Desta forma pode-se afirmar que M1 disponibilizou 71,96 e 47,69 % mais potássio para o solo quando comparado a M2 e M3 respectivamente.

O teor de potássio extraído do solo é dependente da natureza de ação do extrator. O potássio disponível do solo pode ser definido como o teor de potássio extraído do solo por um extrator, que se correlaciona estreitamente com a quantidade de potássio acumulada na planta ou com a produção de matéria seca dessa planta (ALVAREZ V., 1996).

#### 4. CONCLUSÕES

- O material incubado M1 mostrou-se superior aos materiais M2 e M3 na liberação de potássio no processo de incubação durante o período avaliado.
- Não houve diferença entre os materiais incubados que receberam resíduos de rochas ornamentais (M2 e M3) na liberação de potássio.
- A produção de matéria seca, o acúmulo de potássio nas plantas de milho e o teor de potássio no solo foram superiores com a utilização do material incubado M1.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ V., V.H. **Correlação e calibração de métodos de análise de solo**. In: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.F. & FONTES, M.P.F. O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, MG, SBCS/UFV/DPS, 1996. p.615-646.

BOLLAND, M.D.A. & BAKER, M.J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 01, p. 59-68, 2000.

- COELHO, A.M.; DURÃES, F.O.M.; FRANÇA, G.E. de & OLIVEIRA, A.C. **Parcelamento da adubação potássica e nitrogenada na eficiência de absorção e produção de grãos de milho sob condições irrigadas.** In: CONGRASSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 21., 1996, Londrina. Resumos... Londrina: ABMS; IAPAR, 1996. p.170.
- CURI, N.; KAMPF, N. & MARQUES, J.J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T. & ROBERTS, T.L., eds. **Potássio na agricultura brasileira.** Piracicaba, Potafos, 2005. p.71-91.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** Ministério da Agricultura e do abastecimento: Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- ERNANI, P.R.; ALMEIDA, J.A. & SANTOS, F.C. Potássio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. **Fertilidade do solo.** Viçosa: SBCS/UFV. p. 551-594. 2007.
- FARIA, A.F.; ALVAREZ V.V.H.; MATTIELLO, E.M.; LIMA, N.J.C.; FELIX, B.N.; NOGUEIRA, P.H. Capacidade de suprimento de potássio em solos de Minas Gerais - Brasil. **Spanish Journal Of Soil Science.** p. 26-37 v2.n1.02. 2012.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. & NASCIMENTO, M. (2003). **Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável.** Rio de Janeiro: CETEM, Série Estudos e Documentos, 53, 75 p.
- LEAL, M.A.A.; SILVA, K.M. & SANTOS S.S. **Efeito da adição de rochas silicáticas moídas sobre a variação dos teores de macronutrientes durante processo de compostagem.** Embrapa Agrobiologia. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 62. 10p. Seropédica, 2010.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** London: Academic Press, 1999.
- MARTINEZ, H.E.P.; CARVALHO, J.G. & SOUZA, R.B. Diagnose foliar. In: COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em minas Gerais: 5ª aproximação.** Viçosa, 1999.

- MELO, W.J. & MARQUES, M.O. **Potencial do lodo como fonte de nutrientes para as plantas**. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. ed. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 109 – 142.
- MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S. & NEVES, G.A. The use of granite wastes as ceramic raw materials. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.
- MOREIRA, J.M.S., MANHÃES, J.P.V.T. & HOLANDA, J.N.F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, Set 2005, vol.51, nº.319,p.180-186.
- MUNOZ HERNANDEZ, R. J. & SILVEIRA, R. I. Efeito da saturação por bases, relações Ca:Mg no solo e níveis de fósforo sobre a produção de material seco e nutrição mineral do milho (*Zea mays* L.). **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 55, n. 1, p. 79-85, 1998.
- NASCIMENTO, M. & LOUREIRO, F.E.L. (2004) **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p. (Série Estudos e Documentos, 61).
- NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L. & BARROS, N.F. **Ensaio em ambiente controlado**. In: OLIVEIRA, A. J.; GARRIDO, W. E.; ARAÚJO, J. D. & LOURENÇO, S. Métodos de pesquisa em fertilidade do solo. EMBRAPA-SAE, Brasília, 1991. p.189-254.
- OLIVEIRA, I.P.; COSTA, K.A.P.; KLAYTO, J.G.S. & MOREIRA, F.P. Considerações sobre a acidez dos solos de cerrado. **Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos**, Goiás, ISSN 1808-8597, v.1, n.1, p. 01-12, ago. 2005.
- PREZOTTI, L.C.; GOMES, J.A.; DADATO, G.G. & OLIVEIRA, J.A. de. **Manual de recomendação de calagem e adubação para o Espírito Santo – 5a aproximação**. Vitória, ES, SEEA/INCAPER/CEDAGRO, 2007. 305p.
- RAIJ, B. van. **Fertilidade do Solo e Adubação**. São Paulo: Ceres, Potafos, 1991. 343 p.

- RESENDE, A.V.; HURTADO, S.M.C.; MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; MAGALHÃES, L.F. & MURAOKA, T. **Suprimento de nutrientes pela aplicação de rochas silicáticas em solo de Cerrado**. In: XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Agosto/2009, Fortaleza/CE.
- RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L. F. DA S. & SOUZA, J.S. Rochas silicáticas portadoras de Potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:891-897, 2010.
- SIKORA, L. Effects of basaltic mineral fines on composting. **Waste Management**, Oxford, v. 24, p. 139–142, 2004.
- SOUSA, D.M.G.; MIRANDA, L.N. & OLIVEIRA, S.A. **Acidez do solo e sua correção**. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa: SBCS/UFV. p. 205-274. 2007.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).
- VELOSO, C.A.C.; BORGES, A.L.; MUNIZ, A.S. & VEIGAS, I.A.J.M. Efeito de diferentes materiais no ph do solo. **Scientia Agricola.**, Piracicaba, 49 (1):123-128, 1992.

## CONCLUSÕES GERAIS

- As aplicações dos tratamentos influenciaram de maneira significativa a liberação de potássio em todos os resíduos de rochas ornamentais, onde de maneira geral o R1 foi superior aos demais conseguindo liberar maior quantidade de potássio. Com relação ao percentual de potássio extraído do total contido na composição química dos resíduos, houve maior liberação em R2 quando comparado ao resíduo R1.
- A utilização da autoclave proporcionou maiores extrações de potássio em R1 e R2, quando comparado ao ataque químico e a mufla, independentemente da solução extratora utilizada, sendo que, as maiores extrações ocorreram com a aplicação de  $4,8 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH após 5 horas de tratamento térmico na autoclave.
- O ácido cítrico foi superior ao ácido málico na liberação de potássio dos resíduos de rochas, sendo que a melhor extração por ambos os ácidos orgânicos ocorreu com 5 dias de experimento, e mais de 70 % do potássio liberado dos resíduos de rochas ornamentais ao final do experimento (90 dias) foram extraídos com 10 dias.
- O material incubado M1, que não recebeu os resíduos de rocha, mostrou-se superior na liberação de potássio, aos materiais M2 e M3 que receberam a aplicação dos resíduos de rocha. A solução Mehlich-1 foi superior à água na extração de potássio dos materiais M1, M2 e M3.
- Ao avaliar os materiais incubados em casa de vegetação o M1 foi superior a M2 e M3 na produção de matéria seca, no acúmulo de potássio na parte aérea das plantas de milho, e no fornecimento de potássio para o solo. Não houve diferença significativa para o teor de potássio na parte aérea das plantas de milho com a aplicação dos materiais M1, M2 e M3.

## APÊNDICES

Apêndice 1. Análise de variância do potássio extraído dos resíduos (RES), em função da aplicação dos ácidos orgânicos (AO) e doses nos diferentes tempos de coleta

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	Quadrado Médio						
		Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Coleta 5	Coleta 6	Total
RES	2	96032**	140966**	40244**	12819**	6369**	7411**	1188451**
AO	1	2690*	1315**	1400**	2560**	504**	1096**	53680**
RES x AO	2	783	544**	154	112	194**	17	3503*
DOSE x RES1 x AO1	4	18930**	20281**	4196**	1238**	224**	2072**	174159**
DOSE x RES1 x AO2	4	15197**	16253**	5025**	297**	231**	560**	112059**
DOSE x RES2 x AO1	4	13652**	8285**	1558**	1144**	1450**	4940**	139855**
DOSE x RES2 x AO2	4	12220**	5898**	1077**	583**	876**	1832**	88168**
DOSE x RES3 x AO1	4	6989**	3412**	456**	351**	432**	1322**	51729**
DOSE x RES3 x AO2	4	4791**	2871**	664**	99	109**	266**	28860**
Resíduo	60	495	49	92	43	10	21	824
C.V.(%)		11,33	2,41	6,69	8,32	5,47	8,49	3,50

AO1 = Ácido Cítrico, AO2 = Ácido Málico, \*\*, \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Apêndice 2. Análise de variância do potássio extraído dos resíduos (RES), em função das soluções extratoras (SOL) e doses nos diferentes tempos e temperaturas

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	Quadrado Médio									
		Ataque Químico				Autoclave			Mufla		
		6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	1 horas	3 horas	5 horas	400 °C	600 °C	800 °C
RES	1	382463**	436949**	355574**	121147**	1034	1089220**	336967**	55056**	148921**	41345**
SOL	2	601384**	538405**	704046**	890611**	1276456**	8637621**	24062721**	1233840**	463459**	39968**
SOL x RES	2	36946**	33258**	40972**	65446**	1800655**	4978723**	5689381**	65829**	10190**	5790**
DOSE x SOL1 x RES1	4	74385**	63634**	80581**	74223**	758556**	1110544**	1312523**	74676**	41062**	19751**
DOSE x SOL2 x RES1	4	217865**	198965**	242226**	263023**	1641703**	1882839**	2799056**	352807**	138085**	42554**
DOSE x SOL3 x RES1	4	95944**	105139**	120432**	124418**	6628919**	28487309**	55254619**	106920**	42315**	15470**
DOSE x SOL1 x RES2	4	30346**	29642**	44810**	70801**	1551568**	1801552**	2653669**	93435**	22408**	6347**
DOSE x SOL2 x RES2	4	117079**	147316**	220250**	387530**	3141031**	3450890**	5861888**	817546**	137255**	16698**
DOSE x SOL3 x RES2	4	40166**	37295**	45581**	43708**	2492564**	8932671**	27438042**	38086**	16560**	12391**
Resíduo	60	200	119	174	303	3323	3471	20937	358	71	406
C.V.(%)		3.29	2.52	2.72	3.40	3.74	3.14	6.16	3.90	2.43	12.85

SOL1 = HCl, SOL2 = HNO<sub>3</sub>, SOL3 = NaOH, \*\*, \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Apêndice 3. Análise de variância do potássio extraído dos materiais incubados, em função dos extratores utilizados nos diferentes tempos de coleta

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	Quadrado Médio				
		Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Coleta 5
MATERIAL	2	2086**	1588**	6730**	72622**	144562**
EXTRATOR	1	103523**	126617**	178859**	392586**	951503**
MATERIAL x EXTRATOR	2	380**	348**	378**	883**	1077**
Resíduo	30	5	8	10	13	52
C.V.(%)		0,79	0,89	0,92	0,64	1,03

\*\* , \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.

Apêndice 4. Análise de variância da produção de matéria seca (M. seca), potássio na parte aérea e acumulado na planta (K na planta e K acumulado), pH e potássio no solo (K solo) em função da aplicação dos compostos nas diferentes doses

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	Quadrado Médio				
		M. Seca	pH	K na planta	K acumulado	K solo
MATERIAL	2	4,9**	0,0057*	0,2	1748,3**	5237,8**
DOSE x MATERIAL1	5	22,1**	0,3**	162,7**	39572,9**	50445,7**
DOSE x MATERIAL2	5	17,7**	0,4**	195,4**	40527,8**	17208,8**
DOSE x MATERIAL3	5	20,7**	0,5**	178,1**	36602,9**	22945,4**
Resíduo	36	0,67	0,0011	1,5	269,5	169,5
C.V.(%)		7,26	0,69	7,64	8,46	22,88

\*\* , \* significativo a 1 e 5 % respectivamente.