



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB**  
**FACULDADE UnB PLANALTINA – FUP**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE ROCHAS  
SILICÁTICAS POR EXTRAÇÕES SELETIVAS**

**CARLA CRISTINA ALVES DA SILVA**

**BRASÍLIA, DF**  
**JULHO/2017**

**CARLA CRISTINA ALVES DA SILVA**

**Dissertação de Mestrado**

**AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE ROCHAS  
SILICÁTICAS POR EXTRAÇÕES SELETIVAS**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Linha de Pesquisa: Manejo e Conservação dos Recursos Naturais

Orientador: Prof. Dr. Éder de Souza Martins

**BRASÍLIA, DF  
JULHO/2017**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A586a Alves da Silva, Carla Cristina  
Avaliação da Liberação de Potássio de Rochas Silicáticas  
por Extrações Seletivas / Carla Cristina Alves da Silva;  
orientador Eder Souza Martins. -- Brasília, 2017.  
63 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciências Ambientais)  
- Universidade de Brasília, 2017.

1. Rochagem. 2. Agromineral Silicático. 3. Ácido  
Orgânico. 4. Extrações Seletivas. 5. Tetrafenilborato de  
Sódio. I. Souza Martins, Eder, orient. II. Título.

“O conhecimento nos faz responsáveis”.

(Che Guevara)

## **Agradecimentos**

Antes de tudo a Deus, que me deu forças para alcançar mais esse objetivo.

Aos meus pais e irmãos que me apoiaram e me incentivaram na conclusão de mais um projeto para a vida. Agradeço pelo companheirismo nos trabalhos realizados.

Ao meu orientador Dr. Éder de Souza Martins pela oportunidade de trabalhar com um ramo da pesquisa que busca uma mudança de pensamento e de atitude.

Aos colegas da Pedologia da Embrapa Cerrados, em especial à Dra. Maria Inês Oliveira pela acolhida na equipe e pelos ensinamentos, à Dra. Mariana Basseto Gabos pela ajuda e descobertas com esse projeto, e à doutoranda Luise Krahl e ao estatístico Juaci Malaquias pela ajuda na geração e interpretação dos dados.

Às empresas Terrativa Minerais e Advanced Potash Technology (APT) pelo material concedido para a pesquisa e pelo patrocínio com a bolsa de estudos.

## Avaliação da Liberação de Potássio de Rochas Silicáticas por Extrações Seletivas

### RESUMO

A importação de fertilizantes potássicos tem representado grande ônus à balança comercial do país com a finalidade de suprir a demanda desse nutriente para a produção agrícola em solos agrícolas de baixa fertilidade. Pesquisas apresentaram resultados satisfatórios nos últimos anos com relação a determinados tipos de rochas nativas silicáticas promissoras no fornecimento de K, mesmo quando aplicadas *in natura* na forma de pó. Isso motivou o estabelecimento de uma rede de pesquisa para estudar o potencial de utilização de tais rochas em âmbito nacional. Neste sentido, é necessário desenvolver métodos para caracterizar as rochas com maior potencial para o fornecimento de potássio. Uma das abordagens mais eficientes e de baixo custo é baseada em técnicas de extração química que simulam a ação das raízes no solo. A simulação das raízes no solo pode ser feita por meio de ataques sucessivos com soluções de ácidos orgânicos e extratores seletivos. O objetivo desta dissertação foi avaliar a liberação de potássio de rochas silicáticas por extrações seletivas. Foram utilizados dois tipos de rochas em extrações sucessivas com soluções de ácido cítrico a 2% e após isso com solução de tetrafenilborato de sódio, verificando diferentes taxas de liberação de potássio para cada rocha testada no período avaliado. Sendo observada a dissolução das rochas e não seu intemperismo.

**Palavras-chave:** Rochagem; agromineral silicático; ácido orgânico; extrações seletivas; tetrafenilborato de sódio.

## Evaluation of the Potassium Release of Silicate Rocks by Selective Extractions

### ABSTRACT

The import of potash has shown great burden to the trade balance of Brazil, but it is intended to meet the demand of this nutrient for agricultural production in low fertility agricultural land. Researches showed satisfactory results in recent years with respect to certain types of native silicate rocks in providing K, even when applied *in natura* powder form. This led to the establishment of a research network to study the potential use of such rocks nationwide. Therefore, it is necessary to develop methods for characterizing the rock with greater potential for providing potassium. One of the most efficient and low cost approaches is based on chemical extraction techniques that simulate the action of the roots in the soil. The simulation of the roots in the soil can be made using successive attacks solutions with organic acids and selective extractors. The aim of this work was to evaluate the release of potassium from silica rocks by selective extraction. Two types of rocks were used in successive extractions with solutions of 2% citric acid and after that with solution of sodium tetraphenylboron, checking different rates of release of potassium for each rock tested in the evaluated period. It was observed the dissolution of the rocks and not their weathering.

**Keywords:** Stonemeal; silicate agrominerals; organic acid; selective extractions; sodium tetraphenylborate.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	X
ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	XI
<i>CAPÍTULO 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO</i> .....	12
1.1. INTRODUÇÃO .....	12
1.2. HIPÓTESE.....	14
1.3. OBJETIVOS .....	15
1.3.1. Objetivo Geral .....	15
1.3.2. Objetivos Específicos .....	15
1.4. ROCHAGEM.....	15
1.5. AGROMINERAIS SILICÁTICOS COMO FONTES DE POTÁSSIO.....	16
1.5.1. POTÁSSIO .....	18
1.5.2. ÁCIDOS ORGÂNICOS NO SOLO .....	20
1.5.2.1. Ácido Cítrico.....	21
1.5.3. EXTRATORES QUÍMICOS.....	23
1.5.3.1. Ácidos orgânicos .....	23
1.5.3.2. Tetrafenilborato de Sódio – NaBPh <sub>4</sub> .....	24
1.6. CARACTERIZAÇÃO DOS AGROMINERAIS ESTUDADOS .....	26
1.6.1. Agrogeologia do Fino de Mica Xisto do Grupo Araxá .....	28
1.6.2. Agrogeologia do Sienito Ceraíma.....	30
 <i>CAPÍTULO 2 – AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE ROCHAS SILICÁTICAS POR EXTRAÇÕES SELETIVAS</i> .....	 33
2.1. INTRODUÇÃO .....	33
2.2. METODOLOGIA .....	34
2.2.1. PRIMEIRA ETAPA - PRÉ-TESTE .....	35
2.2.1.1. Definição da Quantidade de Extrações .....	35
2.2.1.2. Resultados das Análises por Fotometria de Chama no Pré-Teste .....	36
2.2.1.3. Resultados das Análises por Difractometria de Raios-X no Pré-Teste .....	38
2.2.2. SEGUNDA ETAPA - GRANULOMETRIA .....	38
2.2.2.1. Definição da Granulometria.....	38
2.2.2.2. Resultados das Análises por Fotometria de Chama.....	39
2.2.3. TERCEIRA ETAPA – EXTRAÇÕES .....	40
2.2.3.1. Materiais .....	40

2.2.3.1.1. Amostras .....	40
2.2.3.1.2. Reagentes e Soluções .....	41
2.2.3.1.3. Equipamentos .....	41
2.2.3.2. Extrações .....	42
2.2.3.2.1. Extrações Sucessivas com Solução de Ácido Cítrico a 2% .....	42
2.2.3.2.2. Extração por Tetrafenilborato de Sódio - NaBPh <sub>4</sub> .....	42
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
2.5. CONCLUSÃO .....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	52
ANEXOS .....	56

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1

<b>Figura 1.1.</b> Intensidade de uso agrícola no mundo .....	12
<b>Figura 1.2.</b> Estrutura de mica com a presença de íons $K^+$ na ligação entre camadas .....	17
<b>Figura 1.3.</b> Fórmula estrutural de um ácido orgânico: Ácido Cítrico .....	21
<b>Figura 1.4.</b> Ácido cítrico em solução aquosa. Perda de prótons e liberação de potássio (K) .....	22
<b>Figura 1.5.</b> Localização do contexto da ocorrência dos Finos de Mica Xisto.....	28
<b>Figura 1.6.</b> Microfotografia de lâmina delgada de mica xisto da Pedreira Araguaia .....	29
<b>Figura 1.7.</b> Localização do alvo do Sienito Ceraíma.....	30
<b>Figura 1.8.</b> Mapa geológico do Projeto Ceraíma.....	31
<b>Figura 1.9.</b> Imagens do sienito alcalino-feldspato do Projeto Ceraíma.....	32

### Capítulo 2

<b>Figura 2.1.</b> Esquema metodológico da pesquisa desenvolvida no pré-teste .....	36
<b>Figura 2.2.</b> Valores médios e suas variações entre o maior e o menor valor de concentração extraída de potássio do FMX.....	37
<b>Figura 2.3.</b> Procedimento de separação de granulometria das rochas teste.....	38
<b>Figura 2.4.</b> Comparação da extração em diferentes granulometrias no FMX .....	39
<b>Figura 2.5.</b> Comparação da extração em diferentes granulometrias no sienito Ceraíma .....	40
<b>Figura 2.6.</b> Concentração acumulada de K do FMX nas 3 primeiras extrações .....	43
<b>Figura 2.7.</b> Concentração acumulada de K do FMX da 4 <sup>a</sup> à 20 <sup>a</sup> extração .....	44
<b>Figura 2.8.</b> Concentração acumulada de K do TA 15 nas 3 primeiras extrações .....	44
<b>Figura 2.9.</b> Concentração acumulada de K do TA 15 da 4 <sup>a</sup> à 20 <sup>a</sup> extração .....	45
<b>Figura 2.10.</b> Resultados de DRX do FMX .....	47
<b>Figura 2.11.</b> Zoom dos resultados de DRX do FMX .....	47
<b>Figura 2.12.</b> Resultados de DRX do sienito Ceraíma .....	48
<b>Figura 2.13.</b> Zoom dos resultados de DRX do sienito Ceraíma .....	48
<b>Figura 2.14.</b> Dendograma dos resultados do FMX .....	49
<b>Figura 2.15.</b> Dendograma dos resultados do sienito Ceraíma .....	49

<b>Figura 2.16.</b> Resultados de DRX do FMX comparado com material intemperizado .....	50
<b>Figura 2.17.</b> Resultados de DRX do sienito Ceraíma comparado com material intemperizado .....	50

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 1

<b>Tabela 1.1.</b> Caracterização química das rochas utilizadas segundo análises por fluorescência de raios-X e ICP-MS .....	27
--	----

### Capítulo 2

<b>Tabela 2.1.</b> Características gerais das rochas utilizadas no experimento .....	35
<b>Tabela 2.2.</b> Proporções de cada fração avaliada das rochas utilizadas no experimento .....	39
<b>Tabela 2.3.</b> Características gerais das amostras utilizadas nas extrações sucessivas .....	40
<b>Tabela 2.4.</b> Comparativo das quantidades extraídas de $K^+$ .....	46

## ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em dois capítulos visando facilitar a compreensão do processo de extração de potássio realizado por meio de extrações seletivas, na tentativa de simular o processo de biointemperismo.

O capítulo 1 traz a contextualização sobre a necessidade de suplementação de minerais ao solo, assim como a técnica de uso de pó de rochas *in natura* e os resultados que ela apresenta para o desenvolvimento de diferentes culturas. Nesse capítulo, também são apresentados os objetivos gerais e específicos e a hipótese da dissertação.

O capítulo 2 é referente à metodologia utilizada na simulação do processo de biointemperismo e os resultados obtidos.

## CAPÍTULO 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO

### 1.1. INTRODUÇÃO

As condições edafoclimáticas são extremas entre os solos formados nas condições desses climas, em função de diferentes histórias climáticas e de taxas de intemperismo (Martins et al., 2015). A imagem abaixo mostra a intensidade do uso do solo agrícola, onde é observado na parte norte do planeta, ou seja, de clima temperado que há maiores áreas cultiváveis, demonstrando maior aproveitamento dessas áreas, diferente da parte sul, onde há menor aproveitamento das áreas.

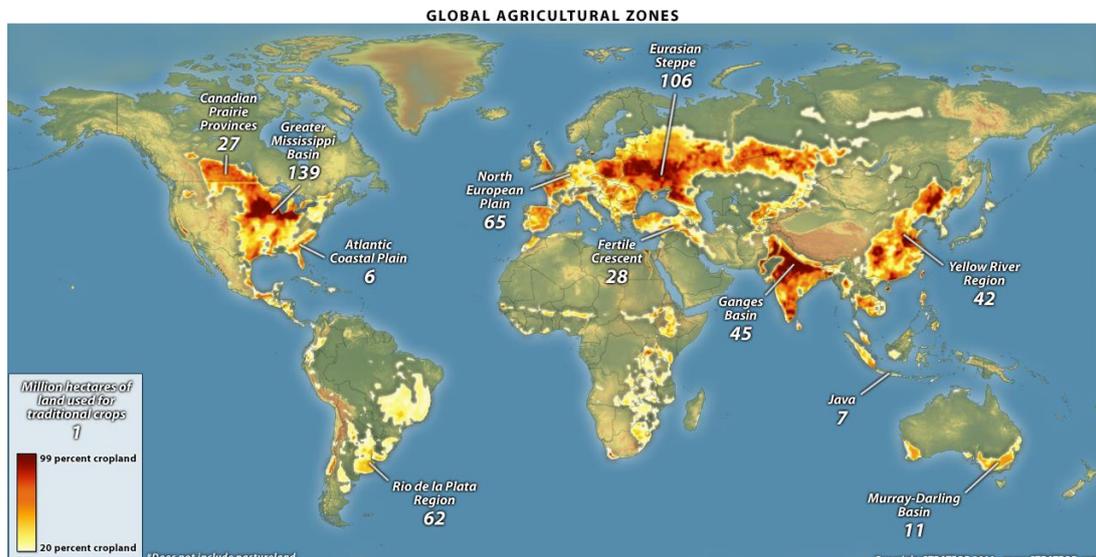


Figura 1.1. Intensidade de uso agrícola no mundo. (Fonte: [http://www.stratfor.com/sites/default/files/main/images/World\\_Agriculture\\_1280.jpg](http://www.stratfor.com/sites/default/files/main/images/World_Agriculture_1280.jpg)).

Estudos de Zörb et al. (2014) mostram que modelos climáticos recentes preveem que a incidência e a duração dos períodos de seca e estresse térmico estão aumentando em muitas regiões, afetando negativamente as principais culturas de alimentos cultiváveis, e, portanto, a segurança alimentar de todo o planeta. Portanto, os principais desafios para a agricultura são para melhorar o rendimento das culturas em sistemas mais eficientes.

A absorção eficiente de nutrientes do solo pelas raízes é uma questão crítica para as plantas para o crescimento ideal. O sistema radicular possui muitas funções essenciais aos vegetais, entre elas se destacam a absorção de nutrientes e água, a fixação ao solo e o estabelecimento de interações com organismos do solo (Fageria et al., 2009).

A área de solo em torno das raízes das plantas em que as propriedades são influenciadas pela presença e atividade da raiz pode ser definida como rizosfera (Richardson et al., 2009). Alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas da rizosfera influenciam a saúde e o crescimento das plantas.

O intemperismo é um processo fundamental no ciclo geológico que deve ser considerado de igual importância como os processos de metamorfismo, vulcanismo, diagênese, erosão, etc., que são muito mais estudados na maioria dos departamentos da ciência da terra. Ele é responsável pela formação de solos, dos quais quase toda a vida terrestre depende em última análise, desempenhando um papel central no controle do estado de fertilidade inerente dos solos através do fornecimento de muitos dos nutrientes que permitem às plantas crescerem (Wilson, 2004). O processo de intemperismo é baseado na ação da água e reagentes dissolvidos que infiltram na rocha intacta, liberando íons dissolvidos, alterando minerais e desagregando grãos de minerais e rochas (Martins et al., 2010). O processo promovido pela rizosfera das plantas cultivadas em contato com os minerais das rochas é conhecido como biointemperismo.

Um dos dez elementos mais abundantes da crosta terrestre é o potássio e ocorre na natureza sob a forma de compostos. O intemperismo que ocorre com o decorrer do tempo geológico provoca alteração química no potássio, gerando compostos de potássio solúveis que são transportados pelos rios para o mar e/ou depositados em bacias fechadas ou interiores (Nascimento et al., 2008). As funções do potássio na agricultura são muito importantes, englobando I - a ativação da catálise biológica, promoção do metabolismo de nitrogênio e a síntese de proteínas; II – regulação da osmose; III – promoção da síntese e a ida do açúcar para os tecidos de armazenagem.

Considerando a carência de minerais no solo brasileiro, principalmente o potássio que é de grande importância, faz-se necessário encontrar alternativas para a agroindústria, como por exemplo a aplicação de pó de rocha como fonte de potássio, processo conhecido como rochagem.

A rochagem (ingl. *Stonemeal*, cf. Van Straaten, 2007) constitui uma estratégia de manejo da fertilidade a partir da aplicação de determinadas rochas *in natura*, que apenas sofreram redução de tamanho de partículas, para assim fornecer nutrientes e cargas negativas transientes ou permanentes ao solo. Nesse sentido, o uso de calcários, de rochas fosfáticas, sulfáticas e silicáticas em solos agrícolas são formas de rochagem (Martins et al., 2010). As características dos solos, as condições climáticas e a atividade biológica da rizosfera

constituem os fatores intrínsecos que determinam a eficiência agronômica desta técnica, assim como a composição química, mineralógica e granulométrica da rocha moída. Sendo os tipos de rochas mais promissores até o momento os basaltos, biotita xistos, biotita gnaisses, rochas alcalinas hiperpotássicas, rochas ultramáficas alcalinas, folhelhos betuminosos (Martins et al., 2010).

Os teores de potássio nas rochas são muito variáveis, bem como o grau de liberação dos minerais que as formam. As micas, por possuírem uma estrutura aberta e teores de potássio, são bons indicadores de rochas favoráveis para aplicação na remineralização de solos, por exemplo a biotita possui entre 7 a 12 % de teor de  $K_2O$ , que é como é convencionalmente expresso o conteúdo K de minerais de potássio.

A rizosfera libera compostos orgânicos que podem estimular a decomposição da matéria orgânica do solo. Os ácidos orgânicos liberados pelas raízes, compostos que apresentam um ou mais grupos carboxílicos, estão associados a vários processos como mobilização e adsorção de nutrientes, proliferação microbiana na rizosfera e dissolução de minerais do solo (Fageria et al., 2009). Essas quantidades estimadas de compostos depositados pelas raízes são bastante variáveis, pois dependem das condições experimentais e métodos empregados nas avaliações.

Estudos de Song e Huang (1988) mostram que os ácidos orgânicos são muito eficazes na liberação de  $K^+$  dos minerais. O grande efeito dos ácidos orgânicos na liberação de  $K^+$  e de outros cátions estruturais é atribuído aos íons  $H^+$  dissociados e ligantes orgânicos complexantes nas soluções de ácido orgânico. Alguns ácidos orgânicos foram detectados na rizosfera de várias espécies arbóreas. Entre estes ácidos, os ácidos oxálico e cítrico são mais comuns e estão presentes numa quantidade relativamente grande (Huang et al., 1988). Visto que as plantas liberam ácidos orgânicos para o solo e por sua vez eles atuam na solubilização de minerais, é coerente a aplicação como extratores químicos, representando a melhor correlação do teor de potássio disponível no solo com o extraído pela planta (Penha, 2016).

## **1.2. HIPÓTESE**

A quantidade acessível de potássio de rochas silicáticas pode ser avaliada por extratores seletivos.

### 1.3.OBJETIVOS

#### 1.3.1. Objetivo Geral

Estudar a liberação de potássio de rochas silicáticas por extratores seletivos.

#### 1.3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o número de extrações com ácido cítrico de rochas silicáticas até a estabilização da liberação de potássio.
- Avaliar a ação do tetrafenilborato de sódio na extração de potássio de rochas silicáticas, antes e depois da extração com ácido cítrico.

### 1.4. ROCHAGEM

Sendo um dos principais produtores de alimentos no mundo, o Brasil também é um dos maiores consumidores de fertilizantes. Importando a maior parte do fertilizante potássico utilizado na agricultura, sendo o cloreto de potássio a principal fonte disponível no mercado nacional. Essa dependência de importações desfavorece a balança comercial brasileira e implica em questões estratégicas como a necessidade de negociações com um grupo restrito de países fornecedores de um insumo essencial à agricultura (Resende et al., 2006b).

Uma saída para a diminuição da dependência de fontes externas e o aumento da sustentabilidade da produção pode ser o uso de rochas *in natura* nativas (Martins et al., 2015). Algumas destas rochas, como as de composição silicática e carbonática são encontradas bem distribuídas no território nacional e geralmente são muito abundantes (Martins et al., 2010). As rochas silicáticas possuem, normalmente, quantidades variáveis de diversos elementos químicos nutrientes ou benéficos no desenvolvimento das plantas. A aplicação ao solo de determinados tipos de rochas silicáticas, finamente fragmentadas pode estimular o crescimento e a produtividade das culturas (Martins et al., 2015).

Vários estudos no Brasil foram desenvolvidos décadas atrás utilizando rochas para o fornecimento de potássio às plantas, ou buscando rotas alternativas para a obtenção de fertilizantes potássicos (Resende et al., 2006c). O efeito fertilizante ou remineralizador / condicionador dessas rochas depende de uma série de fatores associados à sua natureza mineralógica, composição química e grau de moagem, bem como, à sua interação com os componentes do solo e do sistema agrícola que interferem no processo de liberação dos nutrientes (Martins et al., 2015).

A *rochagem* é definida como o uso de rochas fragmentadas no manejo da fertilidade de solos agrícolas, sendo a calagem um dos tipos mais comuns de rochagem pelo uso de rochas carbonáticas (Martins et al., 2010). A ideia da rochagem é antiga, possivelmente do próprio início da agricultura, segundo Leonardos et al. em 1976. Ilchenko e Guimarães (1953) e Leonardos et al. (1976, 1987, 2000) foram os primeiros a estudar a utilização de rochas silicáticas no Brasil. Os primeiros estudos agronômicos foram realizados por Lima et al. (1969) e Lopes et al. (1971). Apesar de alguns resultados positivos, estes estudos não indicaram as rochas silicáticas selecionadas como agrominerais pela baixa eficiência agronômica ou econômica (Martins et al., 2015).

Remineralizadores de solo (*soil remineralization* ou *soil remineralisation* em inglês, cf. Madeley, 1999; Mazzarino, 2012) são reconhecidos pela Lei 12.890, sancionada em 2013, como "o material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo" (Lei nº 12890/2013).

## **1.5. AGROMINERAIS SILICÁTICOS COMO FONTES DE POTÁSSIO**

Agromineral silicático pode ser definido como aquele derivado de minerais silicáticos e utilizados como fontes de nutrientes, condicionadores e remineralizadores de solos. O agromineral silicático potássico é um fertilizante usado como fonte de potássio. Os produtos podem ser derivados de matéria-prima *in natura* (sofrem apenas redução do tamanho) ou após outros processos de beneficiamento mineral de origem física (térmicos), química (acidulação, alcalinização), ou bioquímica (biossolubilização) (Martins et al., 2015).

Segundo estudos de Li et al. (2014) no ambiente do solo, plantas e suas populações microbianas são cada vez mais reconhecidos como condutores de intemperismo de silicato, em particular através de seus efeitos para gerar acidez e ácidos orgânicos de baixo peso molecular que aumentam as taxas de hidrólise de minerais.

Feldspato, muscovita, glauconita, flogopita, biotita, feldspatoides e zeolitas são os principais minerais potássicos derivados de rochas silicáticas. Durante o processo de liberação

de potássio a flogopita e a biotita também podem disponibilizar magnésio e ferro (Martins et al., 2014).

Segundo Wilson (1999) o intemperismo de minerais silicáticos primários, como feldspato, mica, hornblenda, olivina e quartzo, desempenha um papel central na formação de solo e no controle do estado de fertilidade dos solos, através do fornecimento de nutrientes que permitem muitas culturas de crescerem em ecossistemas naturais. Sendo a biotita um exemplo pertencente à mica, é um mineral silicático abundante, compreendendo cerca de 8% da crosta terrestre exposta (Nesbitt, 1984).

Segundo McMaster (2012), os cristais de biotita são compostos de uma camada octaédrica e duas camadas tetraédricas (camada T-O-T). Devido à substituição isomorfa, um quarto de tetraédrico  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Al}^{3+}$  e a estrutura cristalina torna-se negativa. Íons de  $\text{K}^+$  compensam a carga negativa sobre a camada intercalar para atingir um equilíbrio de cargas.

A localização da perda de potássio em biotita determina o padrão de liberação de potássio em duas formas, incluindo (1) interação de trocas,  $\text{H}^+$  ou trocas de cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  da borda e intercamada via torções ou locais de defeitos na superfície da biotita, que não irá levar a alteração evidente sobre uma estrutura de biotita (Hu et al., 2011); (2) hidrólise,  $\text{H}^+$  reage com Al-O-Al e Si-O-Si para quebrar a rede cristalina e obrigando a liberação de  $\text{K}^+$ , que irá destruir a estrutura de cristal da mica (Ganor et al., 2009).

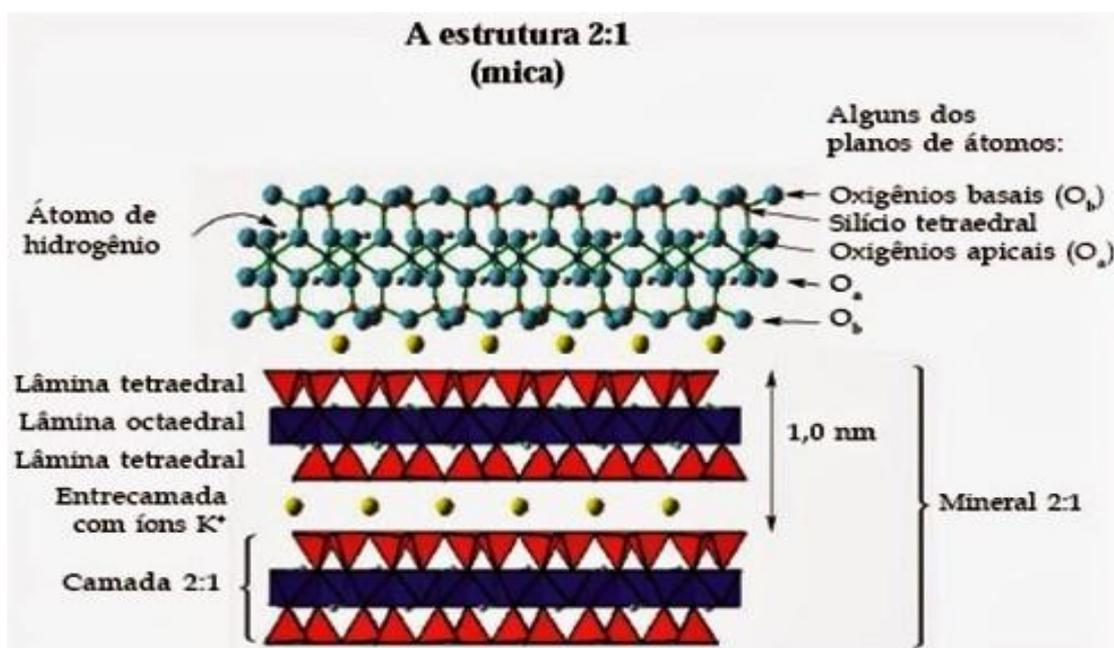


Figura 1.2. Estrutura de mica com a presença de íons  $\text{K}^+$  na ligação entre camadas. (Fonte: <http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com.br/2014/04/composicao-da-fase-solida-mineral-do.html>. Acesso em 06/07/2016).

Martins e colaboradores (2008) mostraram que experimentos agronômicos com os materiais ricos em biotita e flogopita como fonte de potássio apresentam elevada eficiência agronômica e efeito residual em culturas anuais. Tendo como único processo de beneficiamento a moagem, sendo que não é necessária uma granulometria muito fina (foram feitos testes com granulometria  $100\% < 2 \text{ mm}$ ,  $50\% < 0,3 \text{ mm}$ ).

Os trabalhos desenvolvidos por Resende et al. (2006) mostraram eficiência agronômica elevada e efeito residual (soja e milho), em estudos de casa de vegetação com Latossolo argiloso e determinadas rochas potássicas.

### **1.5.1. POTÁSSIO**

Devido às suas funções fundamentais do potássio (K) na geração de turgor, metabolismo primário e transporte de longa distância, ele desempenha um papel proeminente na resistência das culturas à seca, salinidade, calor, ou frio, bem como resistência a pragas e patógenos (Zörb et al., 2014).

Segundo Resende et al. (2006), depois do nitrogênio (N), o potássio (K) é o nutriente requerido em maiores quantidades pelas culturas. No entanto, ao contrário do N que pode ser disponibilizado por processos de fixação biológica, não há fontes renováveis de K, de modo que sua disponibilidade às plantas depende essencialmente das reservas do solo e da aplicação de fertilizantes.

Todo o Hemisfério Sul é pobre de depósitos de potássio (Nascimento et al., 2008). Nos solos brasileiros, o problema agrava-se pelo fato de apresentarem baixa capacidade de retenção de cátions, o que favorece a lixiviação do K originados dos fertilizantes para fora da zona de crescimento radicular. Segundo Resende et al. (2006) como consequência da baixa reserva mineral de K nos solos e das perdas por lixiviação, é comum haver carência do nutriente para atender à demanda das culturas.

Segundo Resende et al. (2006) para tornar esses solos produtivos, são utilizadas grandes quantidades de fertilizantes, que englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção, conseqüentemente é necessário buscar alternativas econômicas aos fertilizantes tradicionais (Resende et al., 2006). Fontes alternativas “fixas” (pouco solúveis) de K incluem os minerais de silicato de potássio, o que, em princípio, estão amplamente disponíveis (Mohammed et al., 2014).

O conteúdo K de minerais de potássio é convencionalmente expresso como o equivalente em peso% de  $K_2O$ . Aproximadamente 33 milhões de toneladas de  $K_2O$  na forma de sais de potássio equivalentes são extraídas anualmente, especialmente na forma de cloreto de potássio (KCl). O preço relativamente alto e a disponibilidade geográfica limitada de cloreto de potássio têm sérias implicações para os mercados agrícolas que dependem de importações deste fertilizante. Por exemplo, o Brasil importou aproximadamente 8,8Mt de cloreto de potássio no ano de 2016, segundo o Relatório do International Plant Nutrition Institute (INPI) sobre o Consumo aparente de fertilizantes e matérias-primas em 2016.

O cloreto de potássio é mais competitivo economicamente que outros fertilizantes, por conter de 58 a 62 % de  $K_2O$  solúvel em água. No entanto, pelo seu alto teor de cloro não pode ser usado em algumas culturas, como abacaxi e fumo, por prejudicar seu valor comercial. Não sendo também aceito na agricultura orgânica, devido à elevada solubilidade e à existência do cloro (Martins et al., 2008).

Estudos de Mohammed et al. (2014) mostram que um fator crítico para determinar a disponibilidade K para as fontes "fixas", como feldspatos e outros silicatos, não é o conteúdo absoluto K, mas a taxa de dissolução do mineral, o que depende da área de superfície e da estrutura cristalina.

Zörb et al. (2014) mostram que o K em micas trioctaédricas (tais como biotita e flogopita) é relatado como sendo mais facilmente liberado pela ação do tempo, e tem sido sugerido que a aplicação de biotita em solos deficientes de K pode aumentar a disponibilidade do teor de K do solo para as plantas. A priorização mais forte dessas áreas de pesquisas é necessária para combater o declínio na fertilidade do solo e melhorar a segurança alimentar.

No solo o potássio está predominantemente em formas minerais. O poder de fornecimento de K de um solo depende não apenas do conteúdo e tipo de minerais portadores de K no solo, mas também na taxa de K fixo e estrutural que fica disponível para as plantas (Huang et al., 1988).

Surge então a necessidade de confirmação do uso de rochas moídas como agrominerais fornecedores de K. A análise por soluções extratoras é uma alternativa científica a fim de simular a ação da rizosfera da planta sobre os minerais de rocha.

Zörb et al. (2014), em seus estudos, demonstram que os ácidos orgânicos são conhecidos por facilitar a desagregação dos minerais do solo através da formação de complexos de metal-orgânicos, e pelo reforço da troca de  $H^+$  por  $K^+$ . Uma melhor

compreensão dos mecanismos por trás da versão de minerais potássicos do solo é a chave para o desenvolvimento de novas abordagens para a agricultura sustentável.

### 1.5.2. ÁCIDOS ORGÂNICOS NO SOLO

As raízes além de absorver água e nutrientes para suportar o crescimento e desenvolvimento das plantas também liberam compostos orgânicos e inorgânicos na rizosfera, causando mudanças químicas nesse ambiente, alterando a população microbiana e a disponibilidade de nutrientes (Fageria et al., 2009). Segundo Jones (1998), os ácidos orgânicos, como o malato, citrato e oxalato, têm sido propostos de estarem envolvidos em muitos processos operando na rizosfera, incluindo a aquisição de nutrientes e a desintoxicação de metais, o alívio do estresse anaeróbico nas raízes, a intemperização mineral e a atração de patógenos.

Os ácidos orgânicos são caracterizados por possuírem de um ou mais grupos carboxílicos, que contêm compostos CHO de baixo peso molecular que são encontrados em todos os organismos. Podendo transportar carga negativa variável, dependendo das propriedades de dissociação e do número destes grupos carboxílicos, permitindo a complexação de cátions metálicos em solução e o deslocamento de ânions da matriz do solo (Jones, 1998). Têm sido relacionados a muitos processos no solo, levando à pedogênese.

Microrganismos da rizosfera mineralizam ou solubilizam compostos fontes de nutrientes por meio da energia obtida de açúcares e aminoácidos. Os compostos orgânicos liberados pela rizosfera podem estimular a decomposição da matéria orgânica do solo, mas esse efeito é dependente da espécie vegetal e da relação C:N dos compostos depositados (Fageria et al., 2009).

Segundo Jones (1998), as raízes contêm muitos ácidos orgânicos variando no comprimento da cadeia como lactato, acetato, oxalato, succinato, fumarato, malato, citrato, isocitrato e aconitato, sendo os componentes aniônicos primários. Alguns destes ácidos orgânicos estão envolvidos na produção de energia como intermediários no ciclo tricarboxílico (TCA) (por exemplo, citrato e malato), outros estão presentes nas células para equilibrar a carga de cátions ou para manter o potencial osmótico (por exemplo, malato, malonato e oxalato). O citrato é geralmente considerado como o ânion orgânico mais poderoso, próximo ao oxalato e ao malato (Drouillon et al., 2003).

Mesmo com pequenas quantidades de ácidos orgânicos que entram no solo a partir da deposição atmosférica e do resíduo vegetal, a maioria dos ácidos orgânicos no solo resultam

da exsudação e das raízes das plantas e pela liberação dos microrganismos do solo (Jones et al., 2003). Após a liberação da raiz, no entanto, os ácidos orgânicos podem sofrer uma série de destinos, tais como sorção, biodegradação e complexação de metais, tornando seu comportamento difícil de prever.

Uma vasta gama de ecossistemas, a concentração de ácidos orgânicos na solução do solo mostrou-se baixa, tipicamente variando de 1 a 50  $\mu\text{M}$  (Jones et al., 2003). A concentração de íons na solução do solo determina a taxa de absorção de nutrientes pelas raízes, pela capacidade de absorção das raízes e pela demanda criada pelo crescimento vegetal (Fageria et al., 2009). Muitas vezes, a concentração total de compostos orgânicos ácidos nas raízes é de cerca de 10-20  $\text{mmol L}^{-1}$  (1 a 4% de matéria seca total) (Li, 2014).

Aumentos no afluxo de ácidos orgânicos foram observados sob uma variedade de estresses, incluindo a deficiência de  $\text{K}^+$  (Jones, 1998) e uma deficiência geral de nutrientes. Parte do potássio absorvido pelas plantas chega às raízes pelo fluxo de massa, em que os íons são carregados até as raízes pelo fluxo transpiratório vegetal, mas, geralmente, a taxa de absorção vegetal é maior do que a quantidade fornecida pelo fluxo transpiratório, verificando-se uma depleção da concentração do nutriente na rizosfera. Então, passa a operar o mecanismo de difusão, contribuindo também com parte do K absorvido pelas plantas (Fageria et al., 2009).

Jones (1998) mostrou em que os ácidos di- e tricarboxílicos podem ser complexantes metálicos potentes que provocam a dissolução de minerais do solo e a modulação do tamanho de substâncias húmicas.

#### 1.5.2.1. Ácido Cítrico

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular com grupos OH e COOH na posição orto tendem a formar complexos metal-orgânicos em solução com alguns íons metálicos da estrutura mineral, acelerando assim a decomposição de minerais. O ácido cítrico (figura 1.4) é um ácido tricarboxílico, ou seja, contém 3 grupos carboxila (COOH) que podem dissociar, com isso liberando prótons e promovendo mudanças químicas nos minerais e liberação de nutrientes (Machado et al., 2016).

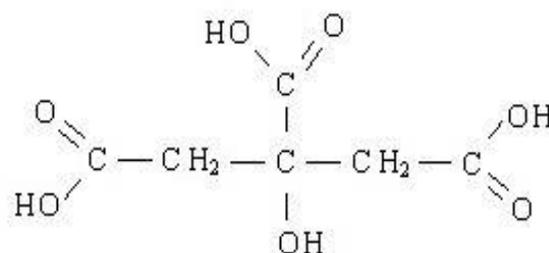


Figura 1.3. Fórmula estrutural de um ácido orgânico: Ácido cítrico. (Fonte: <http://www.infoescola.com/quimica/dosagem-de-acido-citrico-em-sucos-de-frutos-citricos/>. Acessado em 29/04/2017).

Segundo Machado et al. (2016), os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica e, ou, exsudato por microrganismos e plantas podem aumentar a liberação de potássio presente em minerais para o solo, pela formação de complexos organometálicos ou por liberação de  $H^+$  (figura 1.5).

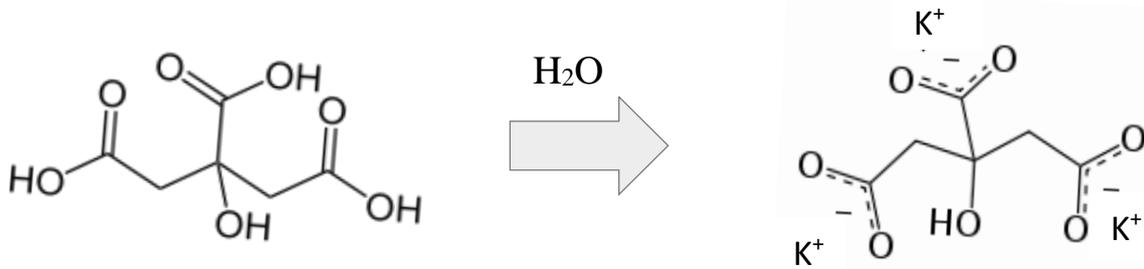


Figura 1.4. Ácido cítrico em solução aquosa. Perda de prótons e liberação de potássio (K). (Fonte: [http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Citric-acid-monohydrate,MDA\\_CHEM-100244](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Citric-acid-monohydrate,MDA_CHEM-100244). Acessado em 14/04/2016).

Para Catani (1970), a solução de ácido cítrico a 2% foi proposta por Wagner, em 1899, para avaliar a disponibilidade do fósforo em escórias básicas. No entanto, a descrição da técnica de extração foi feita somente em 1903, por Wagner e colaboradores. Consistia no uso de 5,0 gramas de escória e 500 mL de solução de ácido cítrico a 2% (1:100), utilizada até 1949, quando foi substituída pela técnica que usa 1,0 grama de escória e 100 mL de solução neutra de citrato de amônio, em face de dados obtidos por Jacob e outros em 1949.

No Brasil, a solução de ácido cítrico a 2% vinha sendo utilizada para a extração do fósforo ( $P_2O_5$ ) de escórias e de fosfatos naturais, segundo a técnica de Wagner, até 1961, a partir desse ano a extração de fósforo passou a ser executada na proporção de 1,0 grama de material para 300 mL de solução (Catani, 1970).

Conforme a Instrução Normativa nº 46 de 22 de novembro de 2016, do Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com relação à solubilidade dos nutrientes aplica-se teor total e teor solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1:100 (m:v), para produtos ou misturas que contenham fontes de potássio insolúveis em água (IN nº 46, de 22 de novembro de 2016).

Estudos mostram que a dissolução de uma variedade de minerais é significativamente acelerada por um ligante orgânico acompanhando, especialmente oxalato e citrato, que têm uma elevada afinidade para metais (Li et al., 2014).

### 1.5.3. EXTRATORES QUÍMICOS

#### 1.5.3.1. Ácidos orgânicos

Devido a essa suposta importância, a dissolução de minerais silicáticos na presença de ácidos orgânicos tem sido estudada por muitos autores, como exemplos abaixo.

No trabalho de Huang et al. (1970) são relatados resultados da dissolução *in vitro* de olivina, augita, muscovita, labradorita e microclina, em água deionizada, solubilidade de água saturada com CO<sub>2</sub> e quatro ácidos orgânicos à temperatura ambiente por períodos de algumas horas a 21 dias. Os ácidos orgânicos selecionados para a dissolução dos minerais foram aqueles cujos representantes podem estar presentes em ácidos húmicos e outros ácidos do solo. A dissolução de cátions prosseguiu rapidamente nas primeiras 24 horas ou mais, e depois diminuiu para dar concentrações quase constantes após 5 ou 2 dias em ambos os tipos de soluções. Embora a molaridade da solução tenha sido a mesma para todos os ácidos utilizados (0,01 M), em vista da diferença nas constantes de dissociação, a concentração de íons dados dissolvidos não é diretamente comparável em diferentes soluções. A dissolução de íons alcalinos de microclina e muscovita em ácidos orgânicos foi encontrada na mesma ordem de grandeza que na água deionizada ou na solução de água carregada com CO<sub>2</sub>. A natureza da dissolução de Al de minerais de silicato de alumínio, de forma congruente ou incongruente, foi fortemente dependente das soluções utilizadas. Essas diferenças de laboratório, se seguidas logicamente, podem explicar as diferenças do potencial desses minerais ao intemperismo, conforme encontrado em campo.

Barman et al. (1992) estudaram a solubilização de olivina, epidoto, hornblenda, turmalina, biotita e microclina por ácidos oxálico, cítrico, salicílico e glicina. Os resultados indicam que os ácidos orgânicos dissolvem minerais por uma ação combinada de complexação e ataque ácido. Na presença de ácidos orgânicos, a capacidade de quelação de cátions pelos ácidos torna-se um importante fator de liberação de cátions dos minerais. Os ácidos orgânicos utilizados nesse trabalho (Barman et al., 1992), foram ácidos oxálico, cítrico, salicílico e glicina, escolhidos nesta ordem para representar a diminuição da força do ácido. A baixa estabilidade da biotita em ácidos oxálico e cítrico é realmente notável. Pode-se conjecturar que a ação conjunta da complexação e do ataque ácido na estrutura do mineral são responsáveis por esse fenômeno. A ordem de solubilização dos principais cátions a partir de silicatos por ácidos orgânicos sugere que a posição dos cátions nos cristais é um fator dominante.

O trabalho de Li et al. (2014) demonstrou as alterações de dissolução e morfologia da biotita, avaliadas utilizando experimentos de extração química e microscopia de força atômica *in situ / ex situ* com fluidos de solução de ácido cítrico (pHA), pH 4,0, 6,0 e 8,0. Os resultados dos experimentos de extração mostram que as soluções ácido cítrico contribuíram para a taxa de liberação de potássio (K), silício (Si) e alumínio (Al) a partir de biotita em relação a uma solução aquosa de controle. A dissolução de uma variedade de minerais revelou-se significativamente acelerada por um ligante orgânico que acompanha, especialmente o oxalato e o citrato, que possuem alta afinidade para os metais. Esse trabalho mostrou que sob a condição de ácido fraco, a biotita poderia dissolver e liberar K, Si e Al. No entanto, esse comportamento não pode causar séria alteração da estrutura do mineral em um curto espaço de tempo. Comparado com a concentração de prótons em solução ácida forte (pH < 2,0), a concentração de H<sup>+</sup> nos solos agrícolas foi relativamente baixa. Portanto, concentrações mais baixas de prótons podem ser um dos fatores de influência na dissolução da biotita e liberação de K nos solos. Da mesma forma, o citrato poderia aumentar a taxa de dissolução da biotita e a taxa de liberação de potássio. Os resultados indicaram que (1) a dissociação do citrato carboxílico contribuiu para a dissolução da biotita e (2) a combinação entre citrato e Si e Al pode ser uma estrutura bidentada, isto é, duas carboxilas de citrato participam de reações de acoplamento. A reação entre ácidos orgânicos e minerais envolve processos de dissolução e transformação no ecossistema de solos agrícolas.

No trabalho de Kong et al. (2014), foram investigados os efeitos da concentração e tempo de reação dos ácidos oxálico e cítrico sobre a liberação de Si a partir de caulinita, montmorilonita (Mt) e illita e as mudanças nos minerais antes e após a reação. Depois de reagir com 0,025 a 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácidos oxálico e cítrico para 3, 7 e 15 dias, a quantidade de Si liberada pela Mt foi a mais alta entre os três minerais de argila, com ácido oxálico exibindo maior influência do que o ácido cítrico. Isso mostrou que a influência dos ácidos orgânicos nos minerais de argila era uma combinação de ataque ácido e processo de quelação.

#### **1.5.3.2. Tetrafenilborato de Sódio – NaBPh<sub>4</sub>**

O potássio no solo existe nas formas de solução, trocável e não trocável que estão em equilíbrio dinâmico umas com as outras. K<sup>+</sup> em solução e trocável são reabastecidos por K<sup>+</sup> não trocável quando estão esgotados pela remoção ou lixiviação da planta. Alguns K<sup>+</sup> não trocáveis são mantidos nas intercalações expansíveis de minerais de argila 2:1, tais como illita e vermiculita e podem ser liberados com relativa facilidade para fornecer uma porção substancial do K<sup>+</sup> removido pelas culturas durante a estação de crescimento (Cox et al., 1999).

A extração de potássio do solo por  $\text{NaBPh}_4$  é caracterizada pela formação de precipitado de tetrafenilborato de potássio ( $\text{KBPh}_4$ ), o qual reduz a concentração de  $\text{K}^+$  na solução do solo, com isso facilitando a posterior liberação de  $\text{K}^+$  nas entre camadas dos minerais do solo (Wang et al., 2010). Essa camada intermediária de  $\text{K}^+$  é também a principal fonte de controle do potencial de suprimento de  $\text{K}^+$  a longo prazo (Cox et al., 1999).

O método de  $\text{NaBPh}_4$  para extração de K do solo foi primeiro proposto por Hanway em 1956 e depois desenvolvido gradualmente por muitos pesquisadores (Reed e Scott, 1961; Smith e Scott, 1966; Cox et al., 1996) (Wang et al., 2010).

Esse método não é somente usado para caracterização do K não-trocável do solo ou de minerais, mas também para medir a disponibilidade de K no solo para as plantas (Wang et al., 2010).

No estudo de Li et al. (2015) em resposta ao tratamento da deficiência de potássio (K) no solo e à diminuição dos custos de produção agrícola na China, o potencial de minerais de filossilicato contendo K que pode ser usado diretamente como fonte alternativa de K foi investigado usando extração de tetrafenilborato de sódio ( $\text{NaBPh}_4$ ) e um experimento de cultivo intensivo. Os objetivos de pesquisa foram investigar a capacidade de liberação de K de diferentes minerais de filossilicato contendo K usando soluções de  $\text{NaBPh}_4$ , estudar os efeitos da liberação de K a partir de minerais de filossilicato contendo K e avaliar a capacidade de fornecimento de K de minerais de filossilicato. Verificou-se que o azevém crescido em flogopita apresentou sintomas de deficiência de K durante o período de crescimento geral. Conclui-se que a biotita e a vermiculita podem ser aplicadas diretamente como uma alternativa promissora e sustentável ao uso de fertilizantes K clássicos.

No estudo de Cox et al. (1999), o  $\text{K}^+$  disponível nos solos foi estimado como a quantidade de  $\text{K}^+$  disponível para o trigo na estufa, ainda mantendo um critério crítico predeterminado de concentração de  $\text{K}^+$  na folhagem ( $19 \text{ g K}^+\text{kg}^{-1}$ ) esta abordagem pode fornecer uma referência adequada para comparar a capacidade relativa dos métodos convencionais de teste de solo de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1M e  $\text{NaBPh}_4$  convencionais para medir o suprimento de  $\text{K}^+$ . O método com  $\text{NaBPh}_4$  forneceu estimativas mais confiáveis do equilíbrio  $\text{K}^+$  disponível na planta e do equilíbrio  $\text{K}^+$  do solo do que o método  $\text{NH}_4\text{OAc}$  porque ele extrai o  $\text{K}^+$  trocável e o não trocável. A interação entre as propriedades do solo e as condições ambientais, tais como ciclos húmidos-secos e congelamento-descongelamento que influenciam a fixação e liberação de  $\text{K}^+$ , afetam a confiabilidade do método de teste do solo

NH<sub>4</sub>OAc. O método NaBPh<sub>4</sub>, no entanto, pode fornecer estimativas confiáveis do fornecimento de K<sup>+</sup> para uma ampla gama de tipos de solo e condições ambientais, porque é menos sensível à fixação de K<sup>+</sup>.

## **1.6. CARACTERIZAÇÃO DOS AGROMINERAIS ESTUDADOS**

Os agrominerais utilizados no trabalho foram a biotita xisto, denominado como fino de mica xisto, após processamento, da Pedreira Araguaia (Aparecida de Goiânia-GO) e o Sienito Ceraíma (Bahia).

Abaixo segue a caracterização química das rochas utilizadas, determinadas por análises por fluorescência de raios-X e ICP-MS (tabela 1.1).

Tabela 1.1. Caracterização química das rochas utilizadas segundo análises por fluorescência de raios-X e ICP-MS.

<b>Faixa Ganulométrica</b>	<b>Código</b>	<b>Rocha</b>	<b>SiO<sub>2</sub>%</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%</b>	<b>CaO%</b>	<b>MgO%</b>	<b>TiO<sub>2</sub>%</b>	<b>Na<sub>2</sub>O%</b>	<b>K<sub>2</sub>O%</b>	<b>MnO%</b>	<b>BaO%</b>	<b>S %</b>
< 0,15 mm	FMX	Finos de mica xisto - Goiás / GO	57,9	17,4	8,97	1,8	4,6	0,9	2,3	3,2	0,08	0,72	nd
< 0,15 mm	TA 15	Sienito - Ceraíma / BA	53,5	17,5	6,55	3,06	1,93	0,82	0,65	12,5	0,08	0,54	0,12

<b>Código</b>	<b>Co (mg/Kg)</b>	<b>Cu (mg/Kg)</b>	<b>Mo (mg/Kg)</b>	<b>Ni (mg/Kg)</b>	<b>Ag (mg/Kg)</b>	<b>Zn (mg/Kg)</b>	<b>As (mg/Kg)</b>	<b>Ba (mg/Kg)</b>	<b>Cd (mg/Kg)</b>	<b>Cr (mg/Kg)</b>	<b>Pb (mg/Kg)</b>	<b>Th (mg/Kg)</b>	<b>U (mg/Kg)</b>
FMX	28,5	66,6	1,5	87	nd	nd	1,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TA 15	11,2	8,1	0,64	2,1	0,68	68	< 1	4402	0,06	8	13,3	7,7	1

nd: não disponível

Fonte: (Martins et al., 2014 e 2015).

### 1.6.1. Agrogeologia do Fino de Mica Xisto do Grupo Araxá

Os dados descritos a seguir referem-se ao estudo de Finos de Mica Xisto (FMX) da Pedreira Araguaia (Unidade B, Grupo Araxá) como remineralizador de solos (Martins et al., 2015). Esse local descrito é a origem do FMX usado nos testes agrônômicos (figura 1.5).

O Grupo Araxá é composto por rochas metamórficas formadas ao final do Pré-Cambriano (Neoproterozoico) e ocorre na Faixa Brasília, no interior do Planalto Central. Estas rochas estão próximas das áreas consumidoras de condicionadores e fertilizantes, indicando baixo custo logístico.

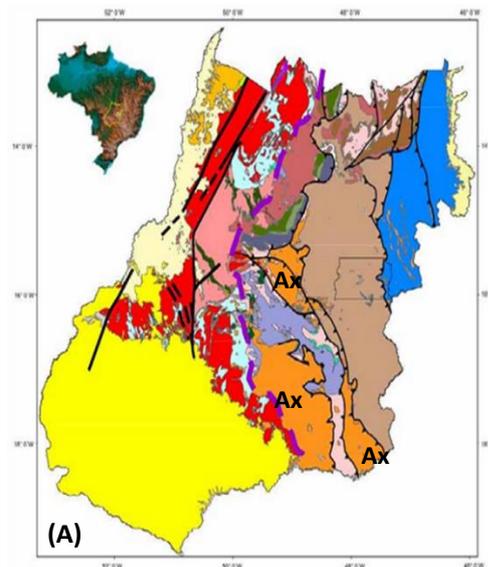
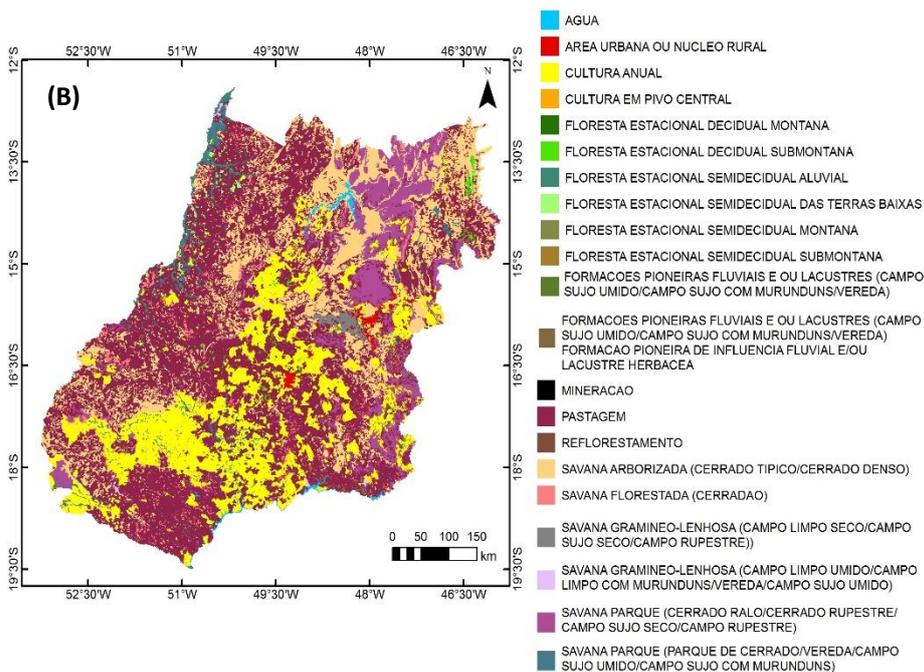


Figura 1.5. Localização do contexto da ocorrência dos Finos de Mica Xisto.

(A) Geologia do estado de Goiás, mostrando ênfase para os três polígonos de ocorrência do Grupo Araxá;

(B) Uso e cobertura da terra (SIEG, 2014).

(Fonte: Relatório Técnico, Martins et al., 2015)



A descrição petrográfica mostra que a rocha é um mica xisto composto por filossilicatos (biotita, muscovita e clorita) de granulação fina a média, intercalados por faixas de quartzo, plagioclásio e granada (figura 1.6). Os minerais que ocorrem em pequenas quantidades: sulfetos (pirita, calcopirita e pirrotita), óxidos (ilmenita e magnetita) e outros silicatos (epidoto e turmalina).

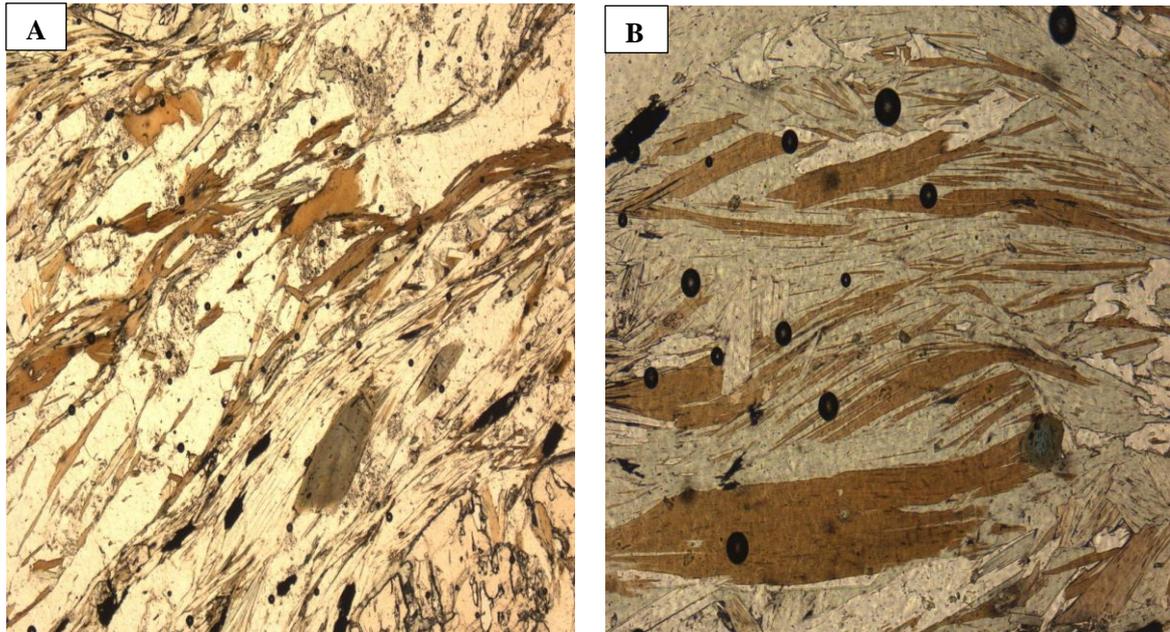


Figura 1.6. Microfotografia de lâmina delgada de mica xisto da Pedreira Araguaia. (A) lamelas de biotita (marron) ao longo da foliação da rocha, em contato com o quartzo e o plagioclásio (material claro); (B) relação entrelaçada entre os agregados de biotita, clorita e muscovita.

A mineralogia também foi determinada por difratometria de raios-X, onde também foram confirmados os mesmos minerais encontrados na descrição petrográfica.

Em torno de 2% de  $K_2O$  está na forma de biotita e o restante está na forma de muscovita. Estima-se que todo o potássio da biotita esteja disponível em um prazo relativamente curto, mas o potássio contido na muscovita pode ficar retido no longo prazo. Isto se deve às reações de intemperismo típicas destes minerais, onde a biotita se transforma totalmente em vermiculita e libera todo o potássio, enquanto a muscovita se transforma em illita e libera apenas 20% do total de  $K_2O$  contido no longo prazo. Mesmo a liberação deste potássio apresenta efeito residual de até três anos, conforme outros estudos (Resende et al., 2006c).

### 1.6.2. Agrogeologia do Sienito Ceraíma

Os dados descritos a seguir são do trabalho de Braga e colaboradores (2014), apresentado no 16º Congresso Mundial de Fertilizantes (16th World Fertilizer Congress of CIEC), referindo-se à amostra de sienito usada nos testes, denominada de TA- 15.

Desde 2011 a empresa Terrativa Minerais localizou áreas perto de regiões agrícolas do Cerrado e com geologia e logística favoráveis, para rochas de sienito com teor de potássio de até 14,5% e também alto teor de outros macronutrientes.

O Projeto Ceraíma está localizado no município de Guanambi, a aproximadamente 675 quilômetros a oeste de Salvador, capital do Estado da Bahia, Brasil (figura 1.7).

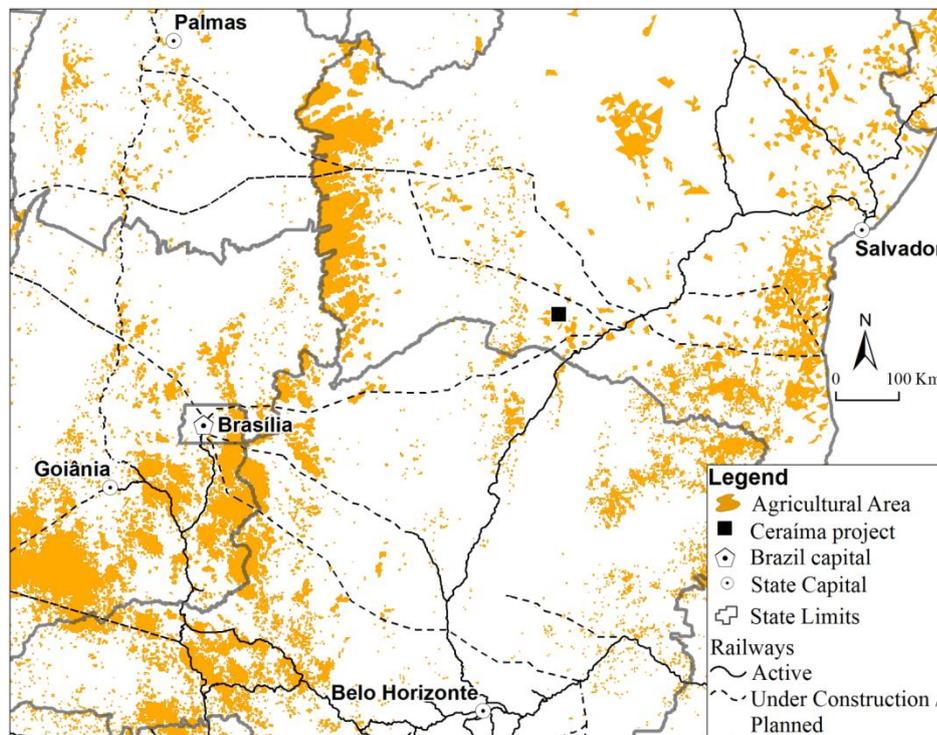


Figura 1.7. Localização do alvo do Sienito Ceraíma. (Fonte: Braga et al., 2014).

O Projeto Ceraíma está geologicamente localizado no domínio do batólito monzonítico de Guanambi-Urandi, que consistem em intrusões múltiplas de rochas sieníticas, monzoníticas, graníticas e monzo-dioríticas. O mapa geológico do Projeto Ceraíma realizado pela Terrativa é ilustrado na figura 1.8.

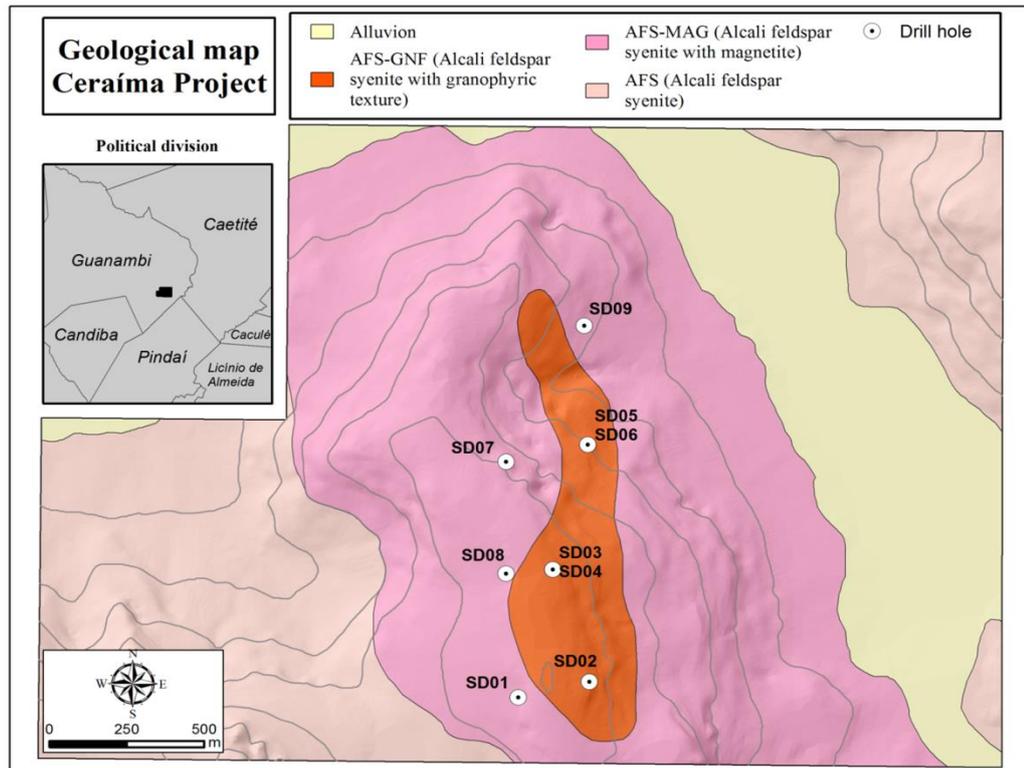


Figura 1.8. Mapa geológico do Projeto Ceraíma. (Fonte: BRAGA, et al., 2014).

De acordo com a análise de difração de raios X e petrográfica, a rocha é composta por feldspato alcalino (microclina - 77,0%), biotita (11%) e clinopiroxênio (11%). Anfibólio, titanita, magnetita e apatita ocorrem como minerais acessórios (< 1% cada). A textura da rocha é fanerítica, desigual. Os cristais de feldspato alcalino são anédricos a subédricos, finos a grosseiros, com tipos de pertitos difusos e de filme. A principal característica desta unidade é a troca entre os cristais microscópicos de feldspato alcalino como intercrescimento gráfico, o que sugere uma condição de arrefecimento rápido do magma (figura 1.9).



Figura 1.9. Imagens do sienito alcalino-feldspato do Projeto Ceraíma. (A) Afloramento. (B) Detalhe numa amostra de Furo. (C) Fotomicrografia mostrando o intercrescimento de cristais de feldspato alcalino. (Fonte: BRAGA, et al., 2014).

Todas as unidades mapeadas têm conteúdo  $K_2O$  muito alto (predominantemente superior a 11%) e elevada razão  $K_2O / Na_2O$  (superior a 6), permitindo classificá-los como ultrapotássicos.

## ***CAPÍTULO 2 – AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE ROCHAS SILICÁTICAS POR EXTRAÇÕES SELETIVAS***

### **2.1. INTRODUÇÃO**

Desde os anos 1960, a população mundial mais que dobrou de três para sete bilhões, e esta tendência vai persistir na próxima década. Por causa dessa rápida expansão, um aumento maciço na produção agropecuária é necessário para atender às demandas de alimentos e energia para futuras gerações, ao mesmo tempo, preservar os recursos ecológicos e ligados à energia do nosso planeta (Zorb et al., 2014).

O potássio é o sétimo elemento químico mais abundante na crosta terrestre, entretanto devido às suas características (dimensão e carga iônica), não forma tão facilmente depósitos economicamente acessíveis. Rochas portadoras de potássio no território nacional vem sendo estudadas há décadas, como opção para o fornecimento desse nutriente às plantas (Martins et al., 2008). Várias pesquisas já foram realizadas para avaliar o potencial agrônomo de rochas e minerais no fornecimento de potássio. No entanto, os resultados obtidos indicaram que a eficiência agrônoma, na maioria das vezes, dependeu da origem e composição dessas rochas, de fatores do solo, do tempo de incubação, do tratamento químico ou térmico aplicado e das culturas utilizadas. Foram necessários tratamentos químicos e térmicos para aumentar a solubilidade das rochas, estratégias que não constituem vantagem competitiva em relação ao fertilizante solúvel tradicional (KCl) (Martins et al., 2015).

O potássio no solo pode ser classificado em quatro categorias 1) estrutural (mineral), encontra-se ligado à estrutura cristalina dos minerais, de difícil liberação; 2) não-trocável ou dificilmente disponível fica retido na estrutura de minerais primários e/ou secundários; 3) trocável aquele que se refere ao elemento que está fracamente ligado às cargas negativas nas superfícies orgânicas e inorgânicas do solo, e 4) em solução que é o elemento dissolvido na água do solo (Penha, 2016).

As fontes mais abundantes de minerais e rochas portadoras de K que podem ser usadas como fertilizantes alternativos incluem feldspatos K e minerais de filossilicato. Os principais minerais de filossilicato portadores de K incluem micas e seus produtos de intemperização. Micas são mais comuns em solos jovens e menos degradados. O desgaste de micas pode produzir minerais secundários que também representam fontes potenciais de K no solo (Li et al., 2015).

A escolha dos melhores minerais de filossilicato a serem utilizados como adubos não depende apenas do conteúdo absoluto de K, mas principalmente da taxa em que o K pode ser liberado em formas mais lábeis que podem ser utilizados pelas plantas. Para que o mineral seja uma fonte útil de K em curto prazo, seu K deve ser disponível pelo menos como a planta obtém o K nativo no solo (Li et al., 2015).

Estudos laboratoriais muitas vezes baseiam-se em estimativas da taxa de intemperismo e quantificação da liberação de K. A principal questão a ser verificada nesse trabalho é a possibilidade de simular o processo de biointemperismo de minerais silicáticos promovido pelas raízes das plantas por meio de extrações sucessivas com soluções de ácido orgânico de baixo peso molecular e posteriormente por solução de tetrafenilborato de sódio, análise por fotometria de chama.

Para estimar a quantidade de K nos solos que está disponível para as plantas, a capacidade de liberação de K é frequentemente determinada usando tetrafenilborato de sódio (NaBPh<sub>4</sub>). Extrair K do solo usando NaBPh<sub>4</sub> pode imitar a ação das raízes das plantas por esgotamento da solução de solo K<sup>+</sup> como KBPh<sub>4</sub> e causar liberação adicional da camada intermediária de K<sup>+</sup>, assim, o K facilmente extraível é liberado primeiro, então o K intercalar resistente é liberado gradualmente (Li et al., 2015).

O trabalho aqui desenvolvido visa avaliar a extração de potássio de dois tipos de rochas silicáticas sob a ação de um ácido orgânico fraco, por meio de extrações sucessivas, e um extrator forte, o tetrafenilborato de sódio.

## **2.2. METODOLOGIA**

Nesse trabalho estão apresentados resultados das extrações sucessivas realizadas em dois tipos de rochas já conhecidas pela boa liberação de K, a biotita xisto, ou Fino de Mica Xisto (FMX), de Goiás, e a TA-15, ou sienito Ceraíma, da Bahia. Abaixo segue a caracterização das rochas utilizadas, descrita em detalhe no final do capítulo anterior (tabela 2.1).

Tabela 2.1. Características gerais das rochas utilizadas no experimento.

Amostras		Características	Procedência
Identificação	Nome		
FMX	Biotita xisto (GO)	Subproduto da produção de areia artificial.	Mineração Araguaia de Aparecida de Goiânia / GO
TA 15	Sienito Ceraíma (BA)	Amostras moídas com a finalidade de produzir materiais mais finos	Empresa Terrativa Minerais

### 2.2.1. PRIMEIRA ETAPA - PRÉ-TESTE

#### 2.2.1.1. Definição da Quantidade de Extrações

Nesta etapa do trabalho foi utilizada solução de ácido cítrico a 2% (m/v). Foram preparados 2 litros de solução de ácido cítrico a 2% utilizando ácido cítrico mono-hidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) para análise (P.A.). Esses 2 litros foram preparados no dia da primeira extração e mais 2 litros no segundo dia. Foram pesados 0,4 g de FMX em 6 tubos de polietileno com capacidade para 50 ml cada. Adicionou-se 40 ml de solução de ácido cítrico a 2% em cada tubo, perfazendo uma solução na concentração de 1:100 (m:v). Sendo preparado em 2 tubos com a mesma quantidade de branco, ou seja, apenas a solução de ácido cítrico a 2% (m/v), um de cada dia de preparo.

Os tubos foram levados à mesa agitadora, modelo IKEDA SCIENTIFIC CO., LTD., por 20 minutos com velocidade em torno de 110 rotações por minuto (rpm), em temperatura ambiente. Logo após os tubos foram levados à centrífuga INBRAS, modelo ALB 80CS, por 10 minutos, a 3500 rpm com controle de temperatura, entre 24 e 27°C.

Após centrifugação o sobrenadante de 35 ml foi extraído de cada tudo. O procedimento de acrescentar 35 ml de solução em cada tubo que continha rocha foi repetido gerando nova sequência, até o número de 20 extrações da mesma rocha pesada. Todas as amostras foram reservadas sob refrigeração.

Ao fim das 20 extrações foram realizadas as leituras de potássio por fotometria de chama. Foi utilizado o fotômetro de chama AA-6300 (SHIMADZU – Atomic Absorption Spectrophotometer).

Ao fim das análises o pó da rocha contido nos seis tubos foi lavado com água ultrapura (Milli-Q) e enviado para análise por difratometria de raios-X, para verificar sua estrutura após os ataques ácidos. As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo Empyrean, da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,789 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 1800W, 60kv.

Após as análises as soluções foram armazenadas para posterior descarte seguindo procedimentos adequados.

Abaixo um resumo das etapas que foram realizadas (Figura 2.1).

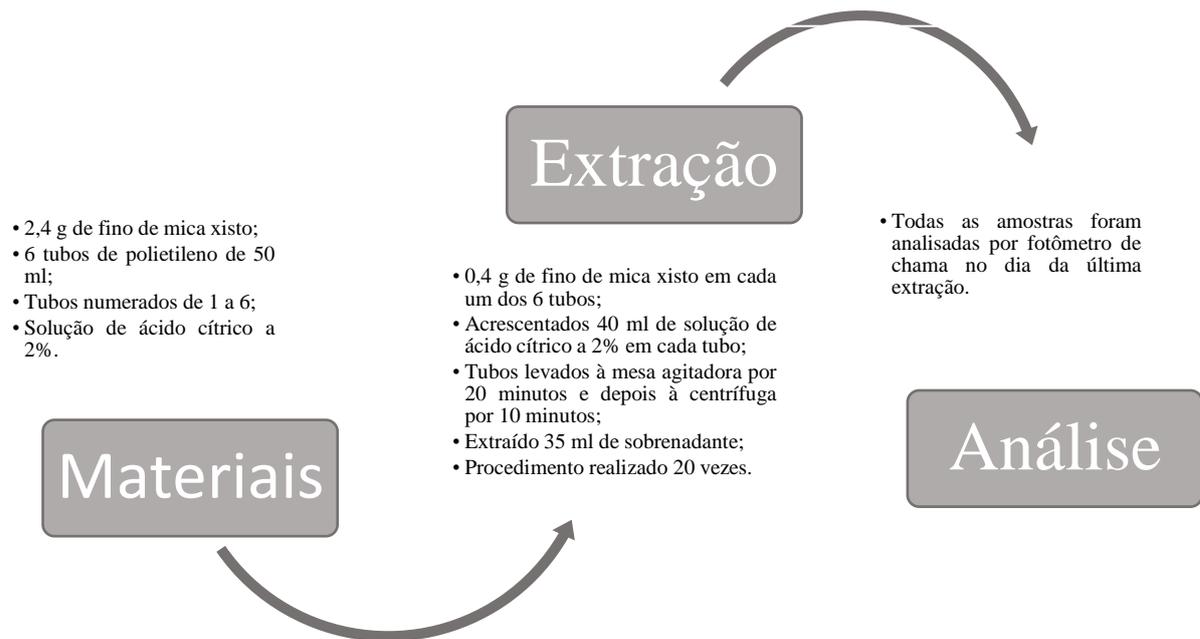


Figura 2.1. Esquema metodológico da pesquisa desenvolvida no pré-teste.

### 2.2.1.2. Resultados das Análises por Fotometria de Chama no Pré-Teste

No pré-teste realizado apenas com FMX verificou-se que as amostras apresentaram decaimento da quantidade de potássio de acordo com a extração, no entanto, foi observado um leve aumento nessa quantidade considerando a leitura anterior quando a extração foi de

um dia para o outro. De um dia para o outro apenas 5 ml de solução de ácido cítrico ficaram nos tubos, sendo no dia seguinte acrescentados mais 35 ml.

A figura 2.2 mostra os valores médios e suas variações entre o maior e menor valor de concentração apresentada, em  $\text{mgkg}^{-1}$ . Verifica-se que a variação foi baixa, principalmente a partir da 7ª extração. Notou-se que as elevações ocorridas nas extrações 9, 12 e 17 são devido a terem sido realizadas no dia posterior, ou seja, o pó da rocha ficou em contato entre uma diluição e outra com 5 ml da solução, pode-se então inferir que um maior tempo de contato com a solução gera maior extração de potássio.

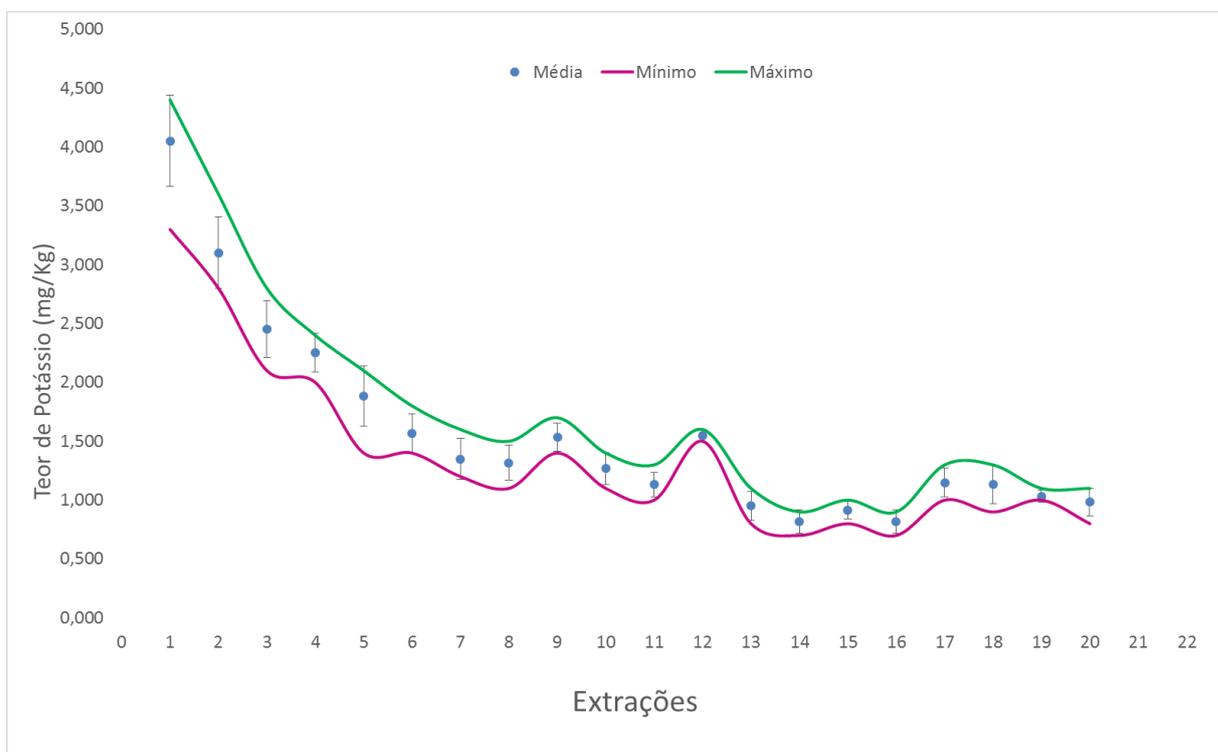


Figura 2.2. Valores médios e suas variações entre o maior e menor valor de concentração extraída de potássio do FMX.

A partir do teste realizado pode-se concluir que o tempo de contato do pó de rocha com a solução extratora interfere na quantidade extraída. Verificou-se também que a estabilização que ocorreu praticamente a partir da 5ª extração.

Com esses resultados viu-se a necessidade de realização de um experimento de 24 horas de contato do pó das rochas- teste com a solução de ácido cítrico a 2% para tentar mostrar mais claramente o efeito do tempo de contato e a estabilização na extração.

### 2.2.1.3. Resultados das Análises por Difractometria de Raio-X no Pré-Teste

As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo Empyrean, da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,789 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 1800W, 60kv.

A análise do pré-teste por difratometria de raios-x não apresentou resultados na alteração da estrutura do mineral, e por isso não foram mostradas aqui.

## 2.2.2. SEGUNDA ETAPA - GRANULOMETRIA

### 2.2.2.1. Definição da Granulometria

Nessa segunda etapa do trabalho foram realizadas análises de 2 tipos de rochas, o fino de mica xisto de Goiás, FMX, que já é utilizada como material de referência, e um sienito, de Ceraíma na Bahia, TA 15, ambas com granulometria descrita como  $< 0,15 \text{ mm}$ .

O questionamento foi verificar qual a melhor granulometria da rocha, a que mais libera nutrientes. Foram feitas separações em 4 frações por meio de peneiração e posteriormente decantação (figura 2.3).

O procedimento consistiu em peneirar a rocha moída original, na granulometria  $< 0,15 \text{ mm}$ , em peneiras de  $0,053 \text{ mm}$ ,  $0,3 \text{ mm}$  e  $1 \text{ mm}$ , com o auxílio de água deionizada. Após a peneiração as soluções geradas foram colocadas em repouso até que todo o material decantasse para o fundo do recipiente e pudesse ser feita a separação do material sólido, após isso o material foi colocado para secar em estufa a  $60^\circ\text{C}$ .



Figura 2.3. Procedimento de separação de granulometria das rochas teste. (Fonte: Arquivo pessoal, 2017).

Depois de obter o material seco foram realizadas pesagens e verificou-se as seguintes quantidades descritas na tabela 2.2. Foi pesado 1 kg de cada material, porém ocorreram perdas durante os procedimentos.

Tabela 2.2. Proporções de cada fração avaliada das rochas utilizadas no experimento.

Proporção de cada fração (mm) no total da amostra (%)					
Amostra	0,053	0,053 - 0,3	0,3 - 1	> 1	Total (g)
FMX	24,94	62,25	3,91	8,91	827,79
Sienito Ceraíma	37,09	60,59	1,90	0,43	947,74

### 2.2.2.2. Resultados das Análises por Fotometria de Chama

Após a separação das frações dos pós das rochas foi feita a análise da extração com ácido cítrico a 2% (1:100, m:v), com apenas uma extração para comparar as quantidades extraídas de K em cada granulometria avaliada.

Foram analisadas as granulometrias de 0,053 mm, de 0,053 a 0,3 mm, de 0,3 a 1 mm e a de origem das pedreiras, < 0,15mm, a granulometria > 1 mm não foi avaliada pois não havia material suficiente.

As figuras 2.4 e 2.5 mostram os resultados obtidos, indicando que a fração de 0,053 mm é a que apresenta maior liberação de potássio por meio de extração com ácido cítrico a 2% (m:v), para os dois materiais estudados.

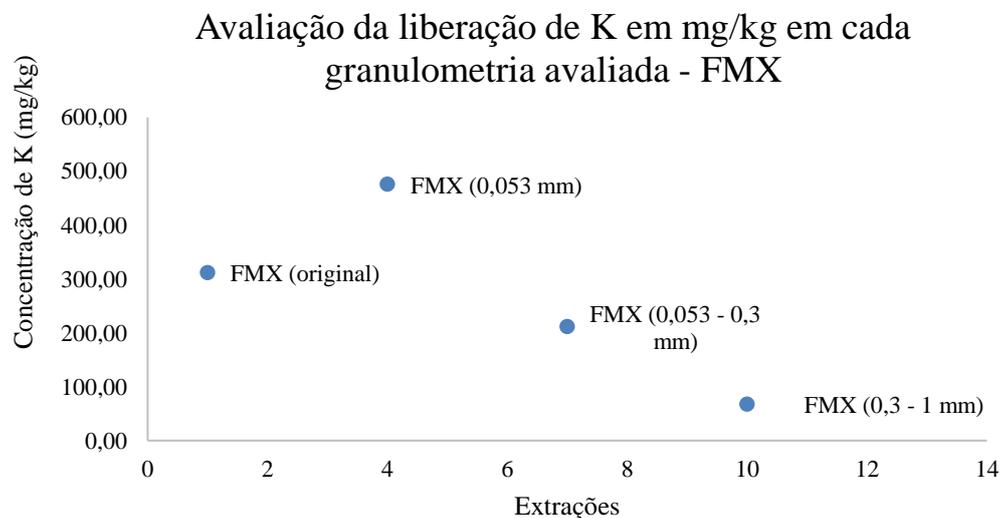


Figura 2.4. Comparação da extração em diferentes granulometrias no FMX.

### Avaliação da liberação de K em mg/kg em cada granulometria avaliada - TA 15

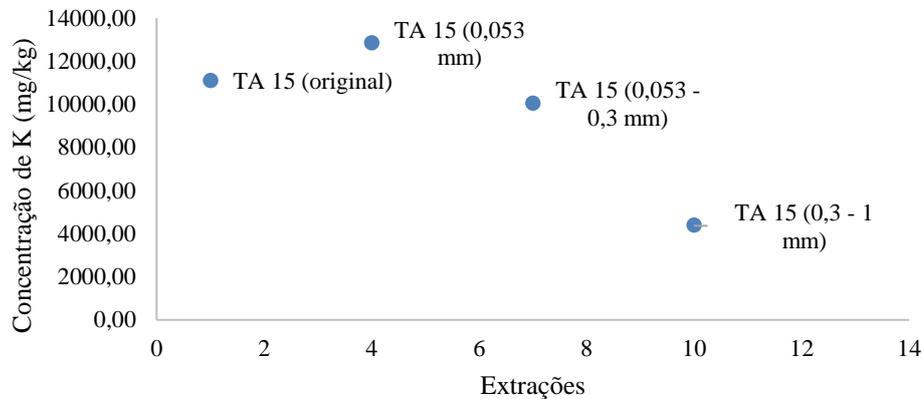


Figura 2.5. Comparação da extração em diferentes granulometrias no sienito Ceraíma.

## 2.2.3. TERCEIRA ETAPA – EXTRAÇÕES

Após a definição da quantidade de extrações a serem realizadas, para se ter segurança nos resultados, ou seja, que extrairia o máximo possível de K, e da granulometria determinada, como a que melhor libera potássio, foram realizadas as extrações sucessivas das rochas.

### 2.2.3.1. Materiais

#### 2.2.3.1.1. Amostras

As seguintes amostras foram estudadas para extrações sucessivas com ácido cítrico a 2%.

Tabela 2.3. Características gerais das amostras utilizadas nas extrações sucessivas.

Amostras	Origem	Características	Granulometria (mm)	Quantidade Utilizada (g)
Fino de Mica Xisto (FMX)	Mineração Araguaia de Aparecida de Goiânia/GO	Subproduto da produção de areia artificial.	0,053	6
TA 15	Empresa TERRATIVA Minerais - Projeto Ceraíma/BA	Amostras moídas com a finalidade de produzir materiais mais finos.	0,053	6

### 2.2.3.1.2. Reagentes e Soluções

Todas as vidrarias e frascos de polietileno foram lavados com solução de limpeza de HCl a 1% (Merck – 37%) e posteriormente com água deionizada antes do uso.

Para o preparo da solução de ácido cítrico a 2% foi utilizada ácido cítrico mono hidratado de grau analítico ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  – Dinâmica - 99%) e água deionizada.

No preparo das soluções padrão de potássio foi utilizada solução estoque de 1000  $mgKg^{-1}$  (KCl em  $H_2O$ ) Merck.

Para o preparo das soluções do método de extração por tetrafenilborato de sódio ( $NaBPh_4$ ) foi utilizada água ultrapura (Milli-Q – Millipore – Académic A10); Tetrafenilborato de sódio –  $C_{24}H_{20}BNa$  – Dinâmica – 99,5%; EDTA –  $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$  – Vetec – 99%; Cloreto de amônio -  $NH_4Cl$  – Sigma Aldrich  $\geq 99,5\%$ ; Cloreto de cobre –  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  - Vetec – 98%.

### 2.2.3.1.3. Equipamentos

Para a pesagem das amostras e do ácido cítrico foi utilizada balança analítica (Mark S 1202 – Classe II) com capacidade mínima de 0,5g e máxima de 1000g, com margem de erro de 0,01g. Para a pesagem dos reagentes para preparo das soluções do método de  $NaBPh_4$  foi utilizada a balança analítica (BEL Engineering – Classe 1) com capacidade mínima de 10 mg e máxima de 210g, com margem de erro de 1 mg.

Para a agitação de todas as amostras, tanto das extrações sucessivas como as do método de  $NaBPh_4$  foi utilizada a mesa agitadora (IKEDA SCIENTIFIC CO. LTD.) com velocidade e tempo controlados. A centrífuga utilizada foi a do modelo ALB 80CS (INBRAS).

Para as análises da extração de K foi utilizado o fotômetro de chama AA-6300 (SHIMADZU – Atomic Absorption Spectrophotometer).

As análises de difratometria de Raios X foram realizadas em Difractômetro de raios-x modelo Empyrean, da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,789 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 1800W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, Pixel 1D. A aquisição de dados foi feita

com o software *X'Pert Data Collector*, versão 4.0, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 3.0, também da PANalytical. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: Voltage (kV): 40; Current (mA): 40; Scan range ( $^{\circ} 2\theta$ ): 5-75; Step size ( $^{\circ} 2\theta$ ): 0,02; Scan mode: Continuous; Counting time (s): 10; Divergence slit: Slit Fixed  $1/4^{\circ}$ ; Mask Fixed 10 mm; Anti-scatter slit Name: Slit Fixed  $1/2^{\circ}$ .

### **2.2.3.2. Extrações**

#### **2.2.3.2.1. Extrações Sucessivas com Solução de Ácido Cítrico a 2%**

O procedimento para as extrações sucessivas seguiu o descrito no pré-teste, com algumas alterações.

Para o preparo da solução de ácido cítrico foram pesados 40 gramas de ácido cítrico e diluídos em 2 litros de água deionizada, o preparo foi realizado sempre que necessário.

Para o preparo das amostras 6 gramas das rochas teste foram pesadas, sendo 2 gramas para cada rocha em triplicata. As amostras foram pesadas em tubos de polietileno tipo Falcon, e acrescentados 30 ml de solução de ácido cítrico a 2%, a proporção foi aqui alterada pois havia a necessidade de se obter ao final mais material.

Esses tubos foram levados à mesa agitadora para ficarem sob agitação por 24 horas. Passadas as 24 h, os tubos foram levados à centrífuga por 10 minutos, com 3500 rpm, após isso o sobrenadante foi retirado completamente, depois as amostras geradas, ou seja, o sobrenadante retirado, foram levadas ao refrigerador. Os procedimentos de retirar da agitação, levar à centrífuga e retirar o sobrenadante, foram realizados 20 vezes. Foram geradas 20 sequencias de amostras, sempre com o mesmo pó de rocha nos tubos, caracterizando extrações sucessivas de um mesmo material.

Após a geração de todas as sequencias as amostras foram analisadas por fotometria de chama, e os resíduos sólidos secos e armazenados para posterior extração por tetrafenilborato de sódio, com a intenção de extrair o restante de K da rocha.

#### **2.2.3.2.2. Extração por Tetrafenilborato de Sódio - NaBPh<sub>4</sub>**

O procedimento para o uso de NaBPh<sub>4</sub> para extrair K foi semelhante ao descrito por Cox et al. (1999), Wang et al. (2010) e Li et al. (2015). 0,5 g das amostras que passaram por extrações sucessivas foram pesadas, em triplicata, em tubos de centrifugação de 50 ml, e foram adicionados 3 ml de solução extratora (NaBPh<sub>4</sub> 0,2 M e EDTA 0,01 M). Após agitação a 200 rpm por um período de incubação de 3 horas, 25 ml de solução de extinção (NH<sub>4</sub>C1 0,5

M e  $\text{CuCl}_2$  0,14 M) foram adicionados a cada tubo para parar a extração do K das rochas. Os tubos foram então aquecidos em banho-maria durante 1 h para dissolver o precipitado de  $\text{KBPh}_4$ . O sobrenadante foi separado por centrifugação a 3500 rpm durante 10 min, depois diluído com água deionizada, por fim o K foi medido por fotometria de chama.

## 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que as formas de K trocável e em solução do solo são consideradas prontamente disponíveis para as plantas, enquanto que a mineral e a não trocável são lentamente e potencialmente disponíveis (Penha, 2016), podemos afirmar que as extrações sucessivas com ácido cítrico demonstraram a liberação do potássio trocável, já que a liberação foi a uma taxa constante, mas que mesmo com 20 extrações não se chegou a uma extração final, onde não exauriu a quantidade de potássio do pó das duas rochas testadas. As figuras 2.6 a 2.9 demonstram os comportamentos das concentrações acumuladas apresentadas pelas rochas nas extrações sucessivas, as avaliações foram divididas em 2 períodos para melhor visualizar os comportamentos apresentados, pois foi verificado uma diferença brusca entre esses períodos. No anexo encontram-se as tabelas com as leituras efetuadas de K por fotometria de chama.

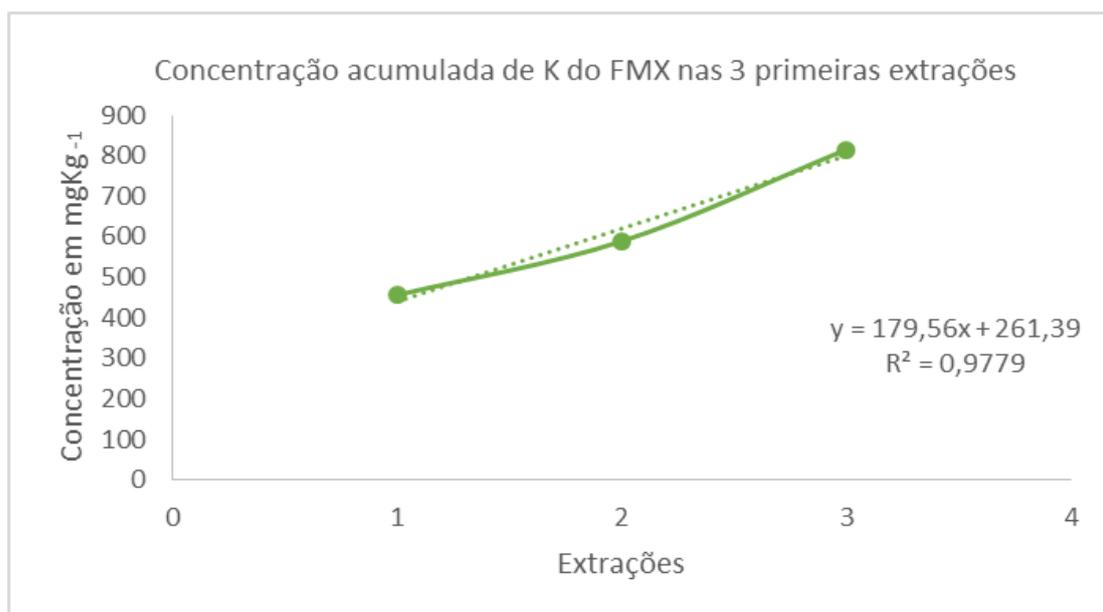


Figura 2.6. Concentração acumulada de K do FMX nas primeiras 3 extrações.

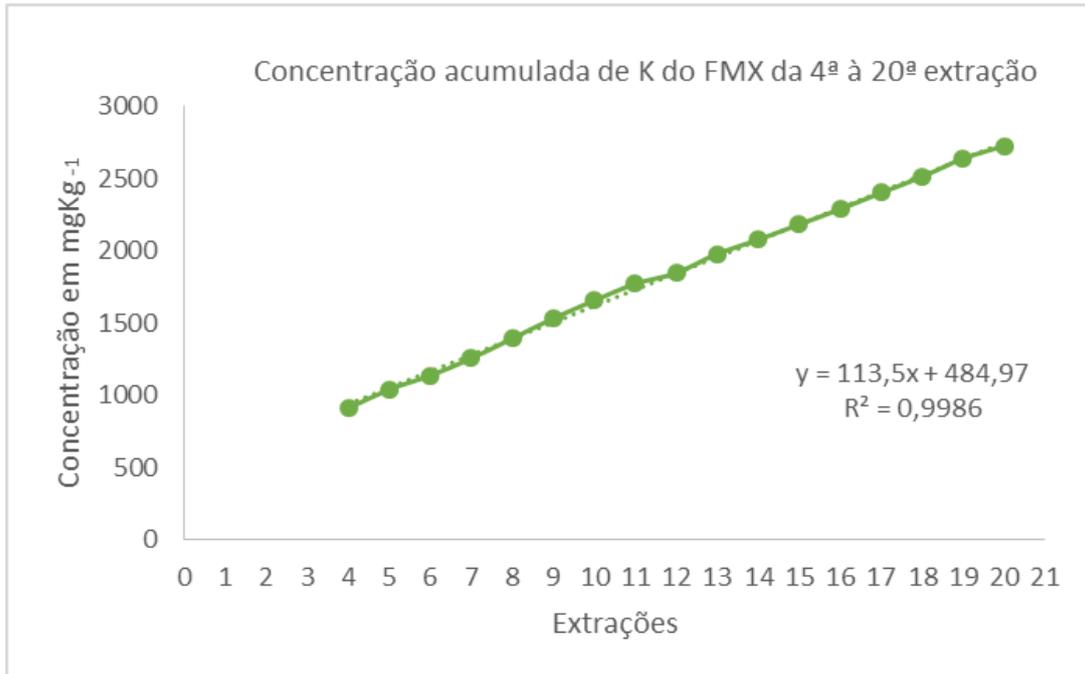


Figura 2.7. Concentração acumulada de K do FMX da 4ª à 20ª extração.

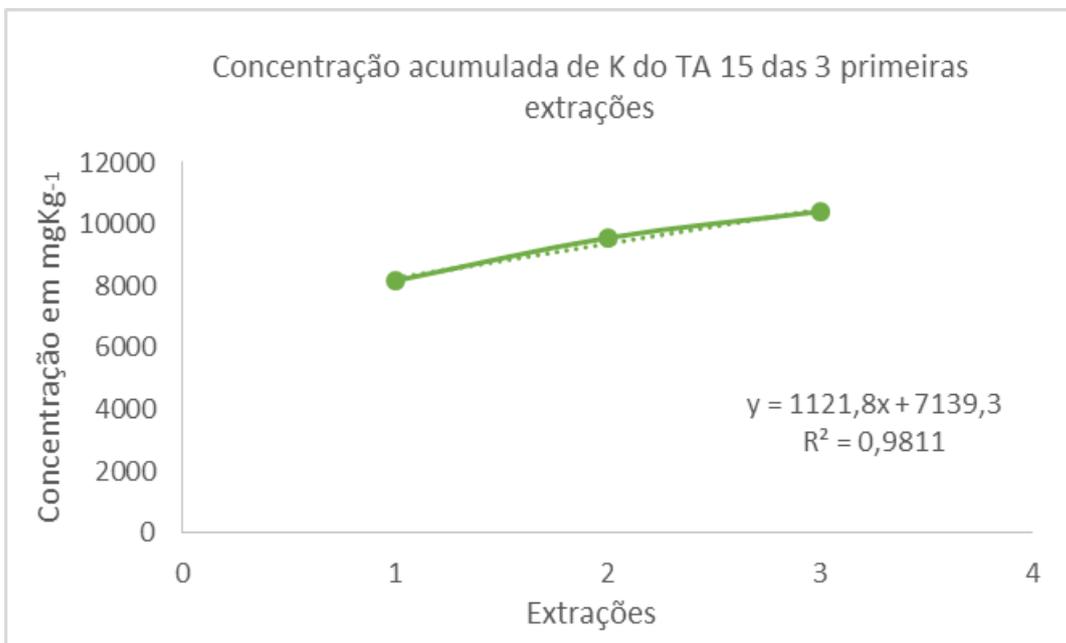


Figura 2.8. Concentração acumulada de K do TA 15 nas 3 primeiras extrações.

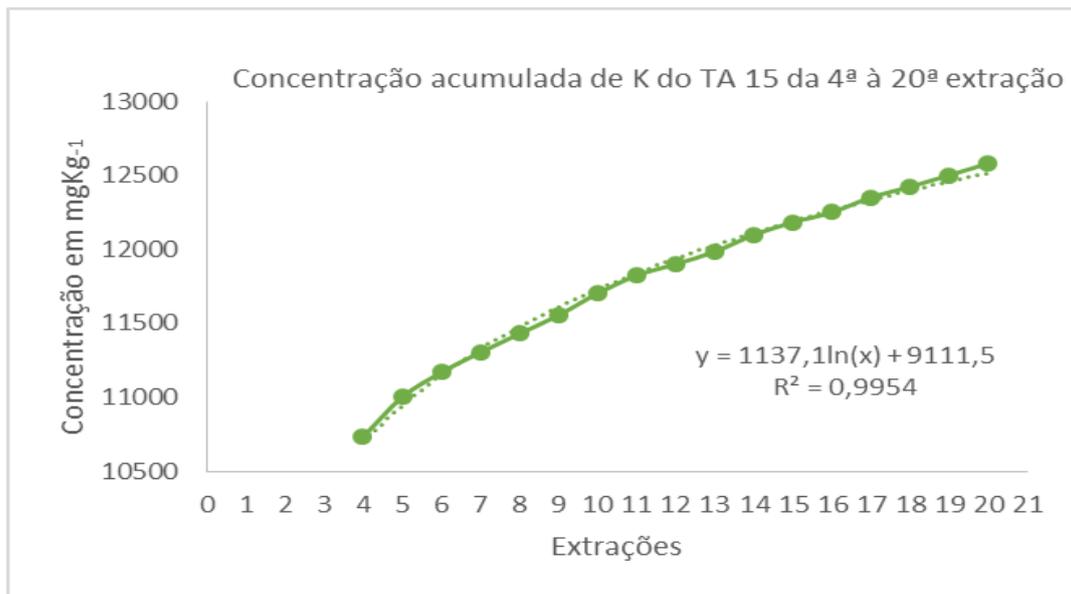


Figura 2.9. Concentração acumulada de K do TA 15 da 4ª à 20ª extração.

Observa-se com esses resultados a taxa de liberação do potássio por meio das extrações sucessivas com ácido cítrico. O K do FMX foi liberado a uma taxa de 179,56 mg de potássio por kg por dia de extração nas primeiras 3 extrações, e a uma taxa de 113,5 mg de potássio por kg por dia de extração da 4ª à 20ª extração, demonstrando comportamento constante e linear. Já o K do sienito Ceraíma (TA-15) nas 3 primeiras extrações foi com uma taxa de 1121,8 mg de potássio por kg por dia de extração, e nas demais extrações, da 4ª à 20ª, a uma taxa de 1137,1 mg de potássio por kg por log do dia de extração, significando que nos primeiros dias há uma liberação mais acelerada do que nos dias finais do período avaliado.

Hinsinger et al. (1993b) mostraram que ensaios de fertilizantes a longo prazo revelaram que o K não trocável pode ser uma fonte principal de K para o fornecimento de culturas. Evidências mais óbvias de transformações induzidas por plantas de filossilicatos micáceos relacionadas com a remoção da camada intermediária de K foram demonstradas por poucos autores.

Os resultados indicam que os ácidos orgânicos dissolvem minerais por uma ação ácida e de complexação. Na presença de ácidos orgânicos, a capacidade de quelação (ligação de um íon metálico a uma molécula maior para formar um complexo solúvel) dos ácidos para os cátions nos minerais torna-se um fator importante de liberação de cátions (Barman et al., 1992).

Na estrutura da biotita, tanto  $Mg^{2+}$  como  $Fe^{2+}$  estão presentes numa folha octaédrica que é intercalada entre duas folhas de tetraedros de sílica. Os íons  $K^+$  são firmemente encaixados entre planos de sílica adjacentes e  $Al^{3+}$  está presente tanto na folha tetraédrica como na folha octaédrica (Barman et al., 1992). Uma vez que os íons  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  não são facilmente acessíveis à solução, pode-se inferir que o ataque ocorre a partir das bordas. O complexante pode ser visualizado como percorrendo seu caminho lentamente para a folha octaédrica, a partir da borda para o interior. O  $K^+$  intercalar também seria similarmente levado pelos íons  $H_3O^+$ . Além disso, uma vez que um íon  $K^+$  é removido de uma cavidade hexagonal, três íons octaédricos diretamente abaixo dele, estarão livres para difundir fora (Barman et al., 1992).

Tendo a massa atômica dos elementos e a porcentagem disponível de K em cada rocha, de acordo com o Relatório Técnico de 2015, (Martins et al., 2015) pode-se estabelecer a quantidade total em  $mg\ kg^{-1}$  de  $K^+$  em cada rocha para extração, assim como as porcentagens totais extraídas.

Tabela 2.4. Comparativo das quantidades extraídas de  $K^+$ .

	<b>FMX</b>	<b>Sienito Ceraíma</b>
Quantidade de K em cada rocha ( $mg\ kg^{-1}$ )	26647,77	103768,58
Porcentagem de K na rocha	2,66 %	10,38 %
Extração sucessiva ( $mg\ kg^{-1}$ )	2728,57	12582,17
Porcentagem de K extraído com as extrações sucessivas	10,2%	12,1%
Extração sucessiva+ $NaBPh_4$ ( $mg\ kg^{-1}$ )	23094,4	9794,4
Porcentagem de K extraído total	97,00 %	21,60 %

Segundo Song e Huang (1988), o mecanismo de liberação de K pelos ácidos orgânicos difere daquele obtido pela solução de  $NaBPh_4$ . O K na estrutura mineral é substituído por sódio (Na) na solução de  $NaBPh_4$  através de uma reação de permuta catiônica, enquanto o  $BPh_4$  combina com K liberado e forma precipitados para assegurar a continuação da reação de permuta.

Comparando a quantidade total de K em cada rocha com o total obtido, verificou-se que no FMX a liberação de  $K^+$  da estrutura mineral pelo ácido cítrico de 10,2% do total, e após a extração com o  $NaBPh_4$  extraiu mais K do que inicialmente, somando 97,0% do total. E no sienito a extração sucessiva de K por ácido cítrico contabilizou 12,1% do total, e após a

extração com o  $\text{NaBPh}_4$  somou 21,6% do total. O resultado da extração por  $\text{NaBPh}_4$  das rochas após e sem ataque ácido é descrito nas tabelas no anexo, demonstrando o comportamento de cada rocha, conforme descrito acima.

A partir dos resultados obtidos foram realizados testes por difratometria de raios-X (figuras 2.10 a 2.17), onde se verificou que ocorre uma dissolução congruente pelo ácido cítrico a 2% nos minerais das rochas, sem mostrar a formação de novas fases minerais. A extração com  $\text{NaBPh}_4$  das rochas mostrou a dissolução dos minerais micáceos, pelo colapso e alargamento do pico. Este processo de dissolução dos minerais micáceos pelo  $\text{NaBPh}_4$  foi mais evidente após o ataque ácido, do que com este extrator isoladamente.

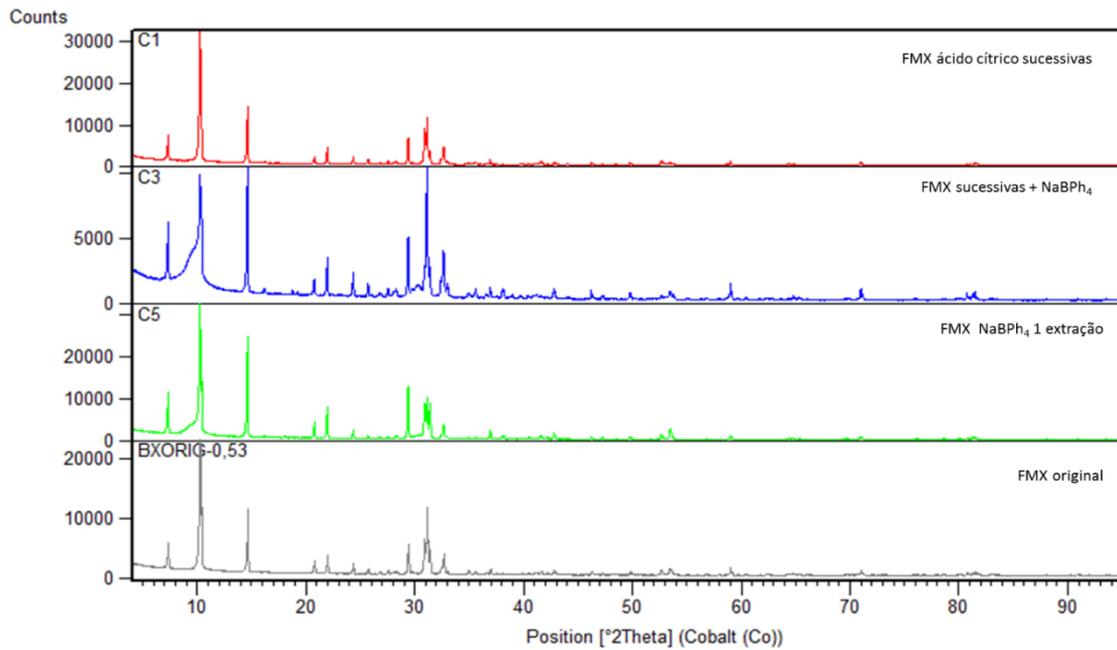


Figura 2.10. Resultados de DRX do FMX.

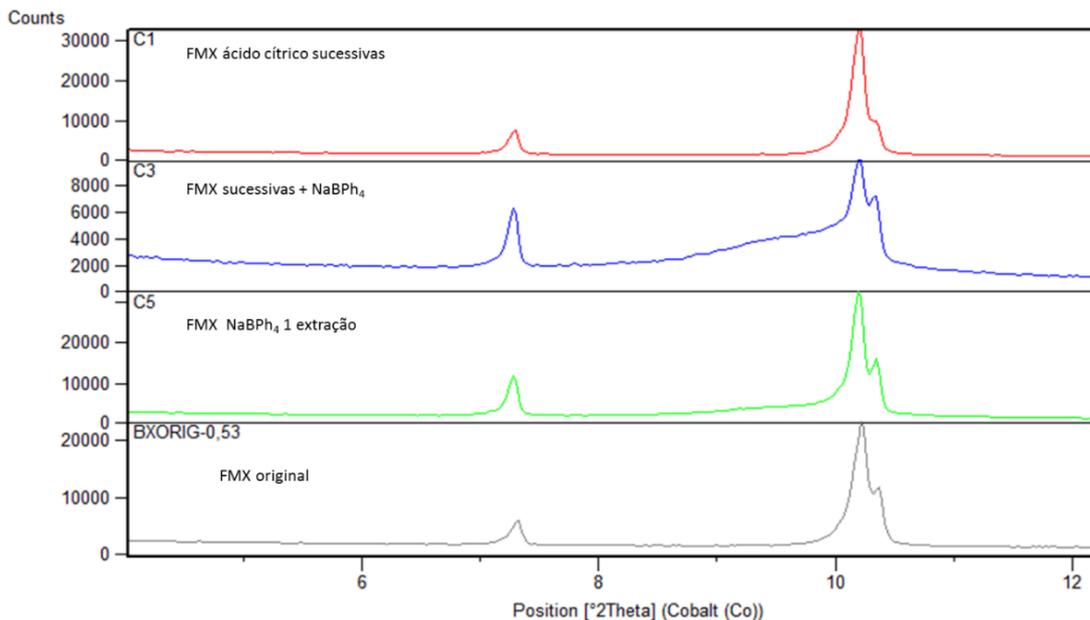


Figura 2.11. Zoom dos resultados de DRX do FMX.

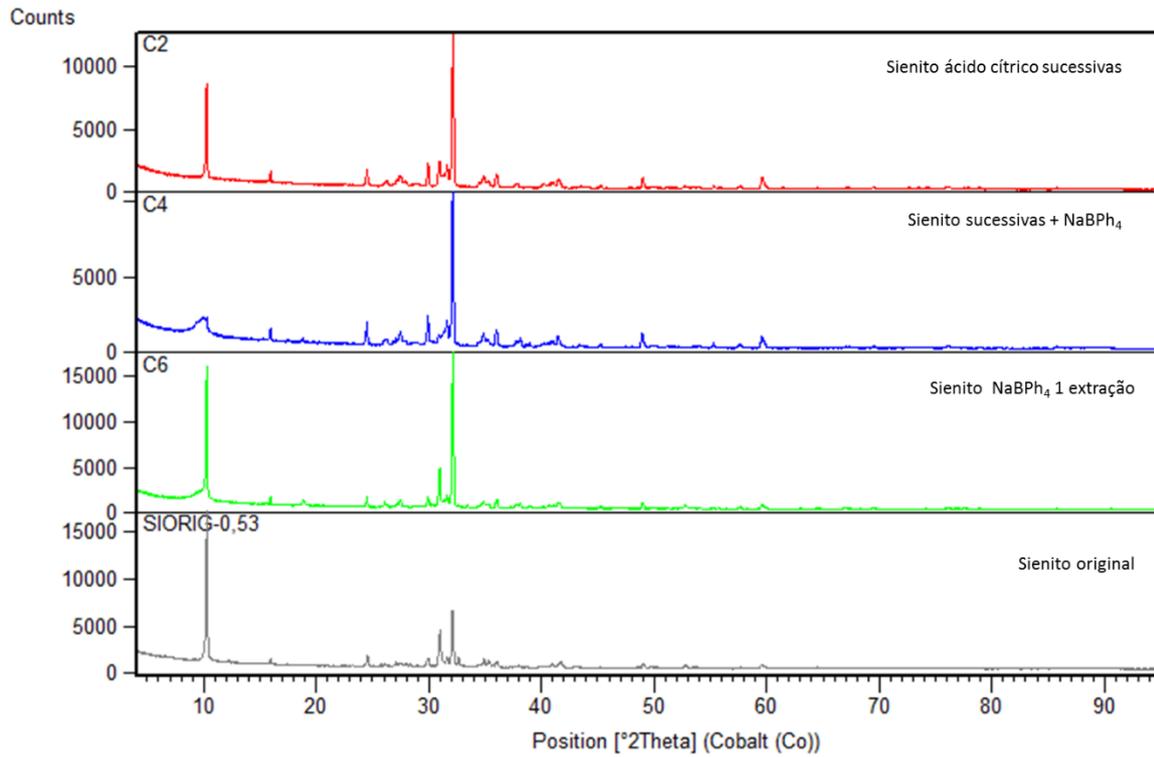


Figura 2.12. Resultados de DRX do selenito Ceráma.

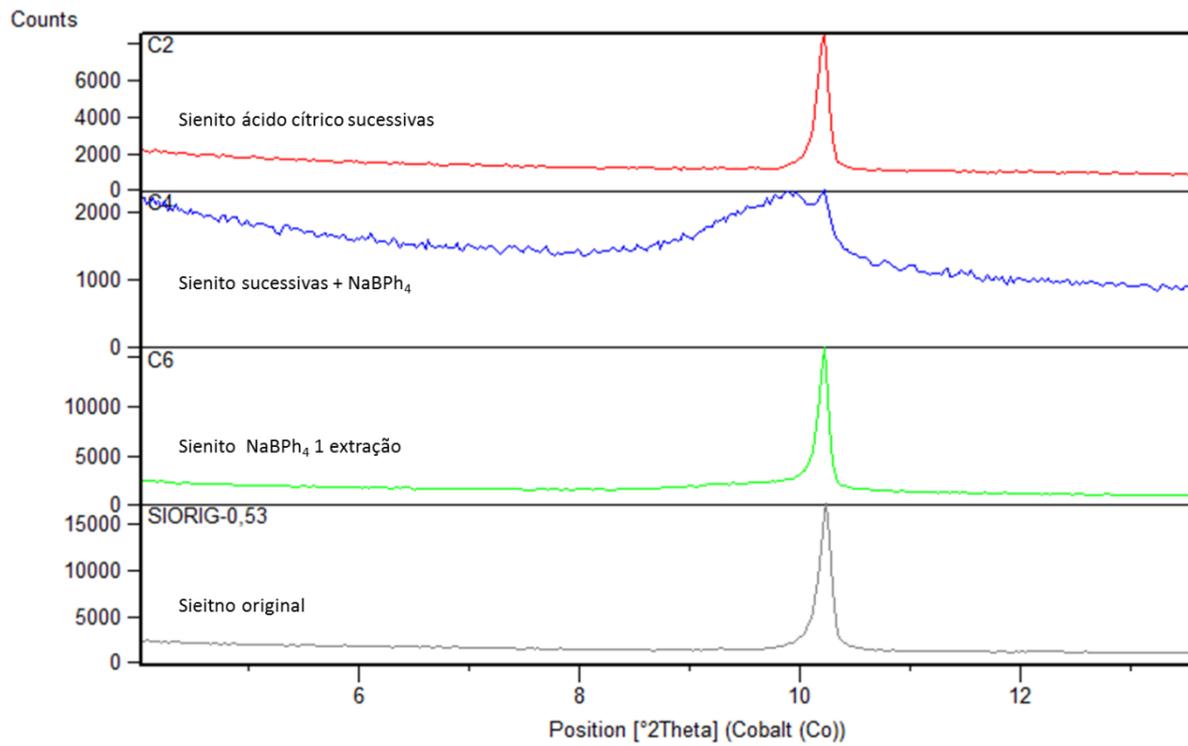


Figura 2.13. Zoom dos resultados de DRX do selenito Ceráma.

Pelos resultados apresentados verifica-se, por meio dos dendogramas gerados (figuras 2.12 e 2.13), o comportamento similar entre as amostras que passaram apenas por uma extração com  $\text{NaBPh}_4$  e as que sofreram extrações ácidas sucessivas e depois por  $\text{NaBPh}_4$ . E o comportamento similar entre a amostra original e as que passaram apenas por extrações sucessivas. Mostrando com isso que não houve alteração na sua estrutura a ponto de formar novas fases minerais, mas o colapso da estrutura.

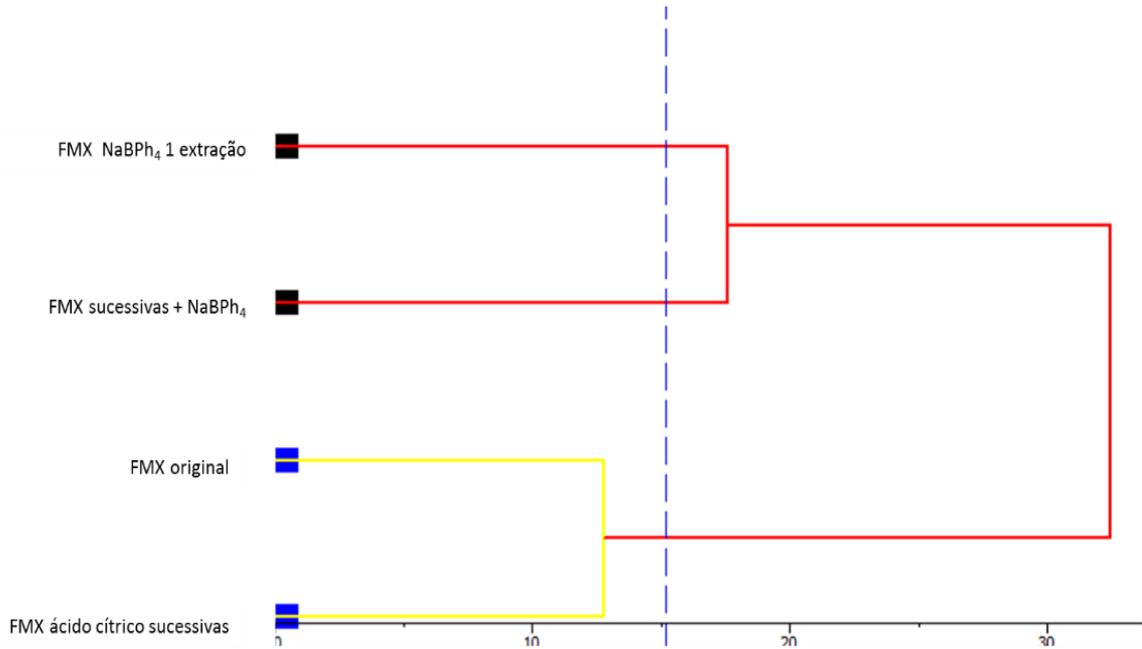


Figura 2.14. Dendrograma dos resultados do FMX.

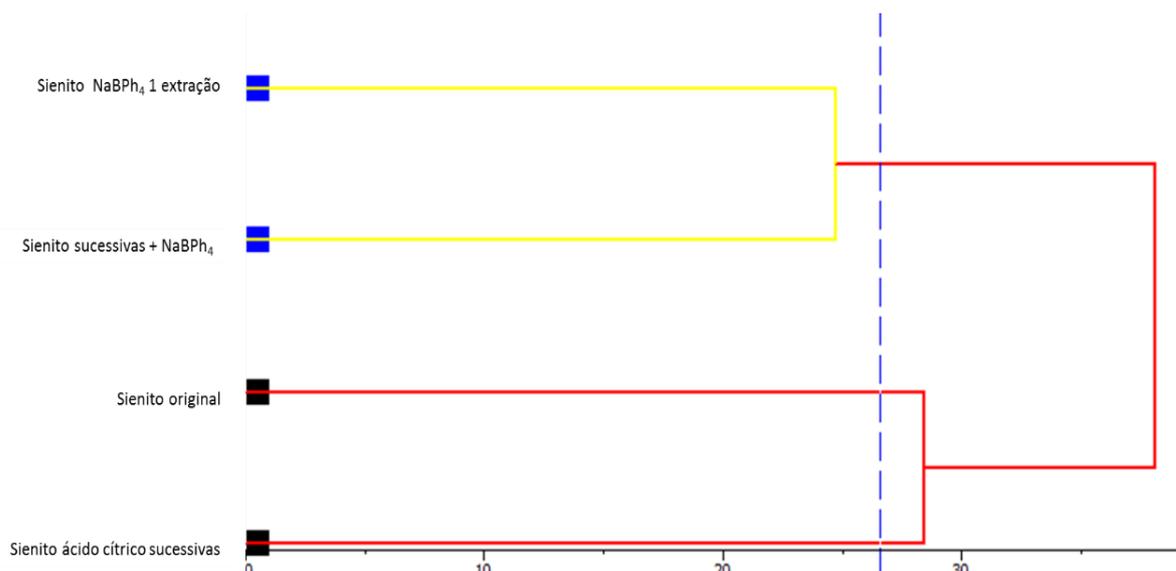


Figura 2.15. Dendrograma dos resultados do sienito Ceraíma.

Os gráficos seguintes demonstram um comparativo entre o FMX e o sienito Ceraíma testados nas diferentes soluções e um material intemperizado, nota-se a diferença clara de formação de nova fase entre o material intemperizado, que forma nova fase em torno de 14 Å e os materiais que passaram pela extração com ácido cítrico e  $\text{NaBPh}_4$ , significando que o material testado nesse trabalho não apresentou formação de nova fase mineral.

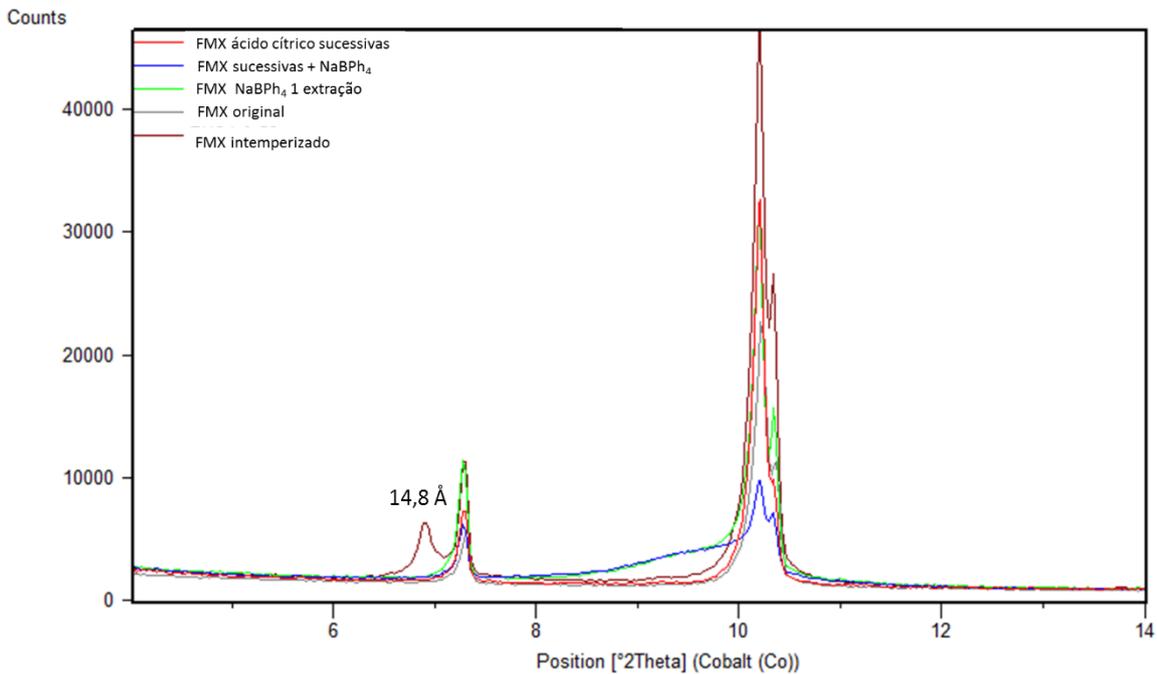


Figura 2.16. Resultados de DRX do FMX comparado com material intemperizado.

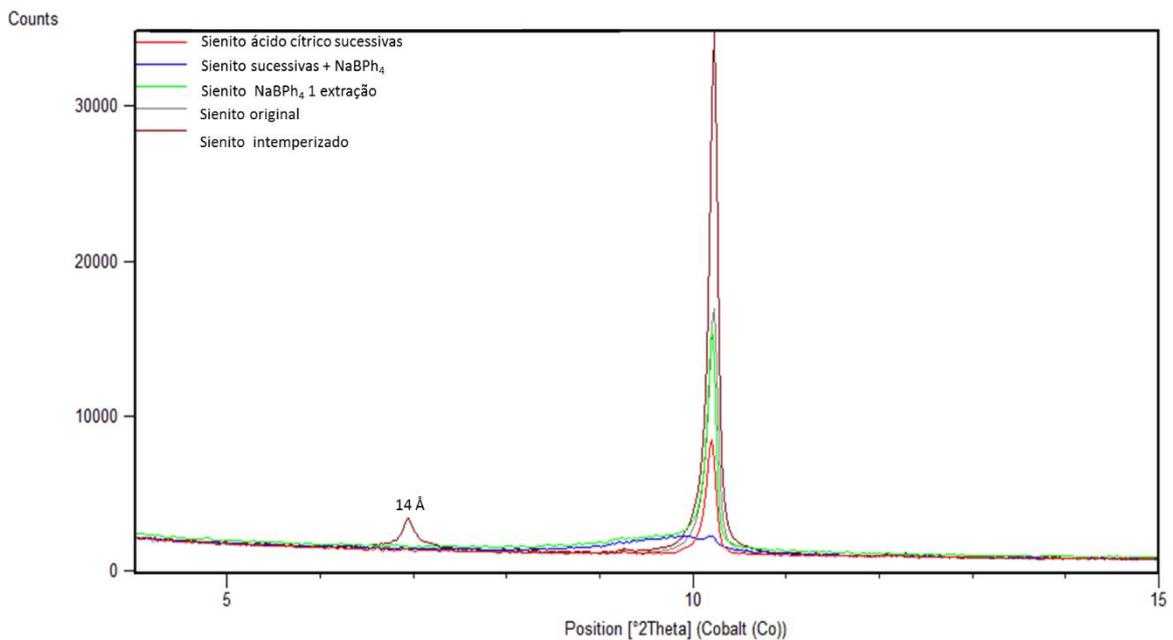


Figura 2.17. Resultados de DRX do sienito Ceraíma comparado com material intemperizado.

## 2.5. CONCLUSÃO

O estudo das extrações de K por ácido cítrico sucessivamente seguido por NaBPh<sub>4</sub> mostrou por meio da difratometria de raios-X que não houve formação de novas fases minerais, indicando apenas a dissolução congruente do mineral, ou sua desestruturação.

Ocorreu apenas uma dissolução congruente do mineral com as soluções extratoras aplicadas. Dissolução é principalmente congruente, mas isso depende da natureza de reação do ácido e do mineral. Quanto ao mecanismo de dissolução de ácido orgânico tem sido sugerido que a taxa de reação é controlada por processos de superfície (Barman et al., 1992).

Mesmo não apresentando intemperismo dos minerais com as soluções extratoras testadas, o estudo mostrou um caminho para estudar o potencial de liberação de nutrientes mais prontamente disponíveis por dissolução incongruente pela extração congruente do ácido cítrico, e a dissolução seletiva das micas pelo NaBPh<sub>4</sub>. O processo de extração inicial realizado pelo ácido cítrico aumentou a eficiência de dissolução pelo NaBPh<sub>4</sub>. Este processo sequencial de dois extratores pode indicar os tipos de minerais de potássio contidos nos agrominerais estudados. Quanto maior proporcionalmente for a extração por NaBPh<sub>4</sub>, maior seria a proporção de K na forma de micas.

Este estudo indica um caminho metodológico promissor para a caracterização do potencial de liberação de K de agrominerais silicáticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023: informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24p.

anfield, J. F., Barker, W. W., Welch, S. A., Taunton, A. Biological Impact on Mineral Dissolution: Application of the Lichen Model to Understanding Mineral Weathering in the Rhizosphere. Vol. 96, pp. 3404–3411, March 1999.

Barman, A.K., Varadachari, C., Ghosh, K. Weathering of Silicate Minerals by Organic Acids. I. Nature of Cation Solubilisation. *Geoderma*, 53 45-63, (1992).

Braga, F.C.S., Leite, A.A.S., Oliveira, M.A., Martins, E.S., Gabos, M.B., Angélica, R.S. K-Alternative Fertilizer Project: Biotite-Bearing Ultrapotassic Deposit in Bahia State. In: 16th World Fertilizer Congress of CIEC Technical Innovation for a Sustainable Tropical Agriculture: proceedings 16th World Fertilizer Congress of CIEC, Rio de Janeiro, RJ – Brazil, October 20-24, 2014 / edited by Vinicius de Melo Benites... [et al.]. – p. 164 – 166. Rio de Janeiro: CIEC, 2014.

Brookshaw, D.R., Lloyd, J.R., Vaughan, D.J., Patrick, R.A.D. Bioreduction of Biotite and Chlorite by a *Shewanella* Species. *American Mineralogist*, Volume 99, pages 1746–1754, 2014.

Catani, R. A. A Solubilidade de Fosfatos Naturais em Solução de Ácido Cítrico a 2% na Proporção 1:200. Volume 27, 1970.

Cox, A.E., Joern, B.C., Brouder, S.M., Gao, D. Plant-Available Potassium Assessment with a Modified Sodium Tetraphenylboron Method. *Soil Science Society AM. J.*, Vol. 63, July – August 1999.

Drouillon, M., Merckx, R. The Role of Citric Acid as a Phosphorus Mobilization Mechanism in Highly P-Fixing Soils *Gayana Bot.* 60(1): 55-62, 2003.

Fageria, N.K., Araújo, P.A., Stone, L.F. Química e Mineralogia do Solo – Parte II Aplicações. Capítulo XIV – Mudanças Químicas na Rizosfera. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*. 161-176. 2009.

Formoso, M.L.L. Some Topics on Geochemistry of Weathering: A Review. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* p. 809-820. (2006).

Ganor, J., Reznik, I.J., Rosenberg, Y.O., Organics in Water–Rock Interactions. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 259–369. 2009.

Hinsinger, P., Elsass, F., Jaillard, B., Robert, M. Root-Induced Irreversible Transformation of a Trioctahedral Micain the Rhizosphere of Rape. *Eur. J. Soil Sci.*, v, 44, 1993.

Hinsinger, P., Elsass, F., Jaillard, B., & Robert, M. Root-Induced Release of Interlayer Potassium and Vermiculitization of Phlogopite as Related to Potassium Depletion in the

Rhizosphere of Ryegrass. *Journal of Soil Science*, 44(3), 525–534. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb00474.x> (1993).

Hinsinger, P., Barros, O.N.F., Benedetti, M.F., Noack, Y., Callot, G. Plant-Induced Weathering of a Basaltic Rock: Experimental Evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, 2001.

Huang, W. H., Keller W. D. Dissolution of Rock-Forming Silicate Minerals in Organic Acids: Simulated First-Stage Weathering of Fresh Mineral Surfaces. *THE AMERICAN MINERALOGIST*, Vol. 55. 2076 – 2094. November - December, 1970.

Hu, Y., Ray, J.R., Jun, Y.S., 2011. Biotite–Brine Interactions under Acidic Hydrothermal Conditions: Fibrous Illite, Goethite, and Kaolinite Formation and Biotite Surface Cracking. *Environmental Science Technology*. 45, 6175–6180.

Relatório do INPI (International Plant Nutrition Institute) sobre o Consumo Aparente de Fertilizantes e Matérias-Primas em 2016.

Instrução Normativa nº 46, de 22 de novembro de 2016. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Subseção III - Da Solubilidade dos Nutrientes. Alínea c, item 2.

Jones, D.L. Organic Acids in the Rhizosphere – A Critical Review. *Plant and Soil* 205: 25–44, 1998.

Jones, D.L., Dennis, P.G., Owen, A.G., Hees, P.A.W. van. Organic Acid Behavior in Soils – Misconceptions and Knowledge Gaps. *Plant and Soil* 248: 31–41, 2003.

Kong, M., Huang, L., Li, L., Zhang, Z., Zheng, S., Wang, M. K. Effects of Oxalic and Citric Acids on Three Clay Minerals after Incubation. *Applied Clay Science* 99 207–214. (2014).

Li, J., Zhang, W., Li, S., Li, X., Lu, J. Effects of Citrate on the Dissolution and Transformation of Biotite, Analyzed by Chemical and Atomic Force Microscopy. *Applied Geochemistry* 51. 101–108. (2014).

Li, T., Wang, H., Wang, J., Zhou, Z. & Zhou, J. Exploring the Potential of Phyllosilicate Minerals as Potassium Fertilizers Using Sodium Tetraphenylboron and Intensive Cropping with Perennial Ryegrass. *Scientific Reports* 5, 9249; DOI:10.1038/srep09249 (2015).

Lei nº 12890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências.

Machado, R.V., Andrade, F.V., Passos, R.R., Ribeiro, R.C.C., Mendonça, E.S., Mesquita, L.F. Characterization of Ornamental Rock Residue and Potassium Liberation Via Organic Acid Application. *Rev Bras Cienc Solo*. v40:e0150153. 2016.

Martins, J.C., Martins, E.S., Reatto, O. A. Revisão de Intemperismo de Micas. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados; 2004.

Martins, E.S., Oliveira, C.G., Resende, A.V., Matos, M.S.F. Agrominerais – Rochas Silicáticas como Fontes Mineraias Alternativas de Potássio para a Agricultura. In: Rochas e Mineraias Industriais – usos e especificações / Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando Antonio Freitas Lins. 2Ed. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, Cap. 9, p. 205-221. 2008.

Martins, E.S., Theodoro, S.H. (eds.) Anais do I Congresso Brasileiro de Rochagem. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 322 p. (2010).

Martins, E.S., et. al. Nota Técnica – Estado da Arte da Pesquisa Sobre Rochagem na Embrapa Princípios – Abordagem de Pesquisa – Resultados – Critérios de Registro – Perspectivas. 2014.

Martins, E.S. et. al. Relatório 1ª Fase - Parceria Embrapa – TERRATIVA. Agrominerais Silicáticos da TERRATIVA como Fertilizantes Potássicos e Condicionadores Multinutrientes de Solos para Aplicação no Bioma Cerrado. 2015.

Mohammed, S. M. O., Brandt, K., Gray, N. D., White, M. L., Manning., D. A. C. Comparison of Silicate Minerals as Sources of Potassium for Plant Nutrition in Sandy Soil. *European Journal of Soil Science*, 65, 653–662 September 2014.

McMaster, T.J. Atomic Force Microscopy of the Fungi-Mineral Interface. Applications in Mineral Dissolution, Weathering and Biogeochemistry. *Curr. Opin. Biotechnol.* 23, 562–569. 2012.

Nesbitt, H.W., Young, G.M. Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based on Thermodynamic and Kinetic Considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1523–1534. 1984.

Nesi, C. N., Guidoni, A. L., Bringhenti, C. O Problema do Baixo Número de Repetições em Experimentos de Competição de Cultivares. 2010.

Nascimento, M., Monte, M.B.M., Loureiro, F.E.L. Agrominerais – Potássio. In: Rochas e Mineraias Industriais – Usos e Especificações / Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando Antonio Freitas Lins. 2Ed. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Cap. 8, p. 175-203. 2008.

Penha, M.N.C. Caracterização Analítica de Rochas Silicatadas e Avaliação do seu Potencial Agrícola como fonte de Potássio. São Carlos/SP. 91p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos. 2016.

Resende, A. V., et al. Suprimento de Potássio e Pesquisa de Uso de Rochas “In Natura” na Agricultura Brasileira. *Espaço & Geografia*, Vol.9, nº 1, 2006.

Resende, Á. V. de, Machado, C. T. T., Martins, É. de S., Sena, M. C. de, Nascimento, M. T. do, Silva, L. de C. R. da, & Linhares, N. W. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. *Espaço & Geografia*, 9(1), 135–161. <http://www.lsie.unb.br/espacoegeografia/index.php/espacoegeografia/article/view/52/51>. (2006).

Resende, Á. V. De, Machado, C. T. T., Martins, É. D. S., Nascimento, M. T. do, Sena, M. C. de, Silva, L. de C. R., & Linhares, N. W. Rochas Moídas como Fontes de Potássio para o

- Milho em Solo de Cerrado. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento Embrapa Cerrados, 162, 20. (2006).
- Richardson, A.E., Barea, J-M., Mcneill, A.M., Combaret, C.P. Acquisition of Phosphorus and Nitrogen in the Rhizosphere and Plant Growth Promotion by Microorganisms. *Plant Soil*. 321:305–339. (2009).
- Song, S.K., Huang, P.M. Dynamics of Potassium Release from Potassium-Bearing Minerals as Influenced by Oxalic and Citric Acids. *Soil Science Society. AM. J. Vol. 52*, 1988.
- Wang, H-Y., Sun, H-X., Zhou, J-M., Cheng, W., Du, C-W., Chen, X-Q., Evaluating Plant-Available Potassium in Different Soils Using a Modified Sodium Tetraphenylboron Method. *Soil Science*. Volume 175, Number 11, November 2010.
- Wieland, E., Wehrli, B., & Stumm, W. The Coordination Chemistry of Weathering: III. A Generalization on the Dissolution Rates of Minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8), 1969–1981. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90178-0](http://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90178-0). (1988).
- Wilson, M.J. Weathering of the Primary Rock-Forming Minerals: Processes, Products and Rates. *Clay Minerals*. 39, 233–266. (2004).
- Wilson, M.J. The Origin and Formation of Clay Minerals in Soils Past, Present and Future Perspectives. *Clay Minerals* 34, 7–25.1999.
- Zörb, C., Senbayram, M., Peiter, E. Potassium in Agriculture – Status and Perspectives. *Journal of Plant Physiology*. 171. 656–669. 2014.

## ANEXOS

## I – Resultados das análises da granulometria das rochas teste por fotometria de chama.

AMOSTRA		Granulometria (mm)	Leitura (mg/kg)	Diluição	Concentração Final	Média (mg/Kg)	Desvio Parão	Desvio Padrão Relativo (%)
Fino de Mica Xisto/GO	Original. 1	< 0,15	6,60	45	297,000	312,00	13,75	4,41
	Original. 2		7,00	45	315,000			
	Original. 3		7,20	45	324,000			
	1.1	0,053	7,90	60	474,000	476,00	3,46	0,73
	1.2		7,90	60	474,000			
	1.3		8,00	60	480,000			
	2.1	0,053 - 0,3	4,60	45	207,000	211,50	4,50	2,13
	2.2		4,70	45	211,500			
	2.3		4,80	45	216,000			
	3.1	0,3 - 1	4,90	15	73,500	67,50	5,41	8,01
	3.2		4,40	15	66,000			
	3.3		4,20	15	63,000			
Sienito Ceraíma/BA	Original. 1	< 0,15	7,50	1500	11250,000	11100,00	150,00	1,35
	Original. 2		7,30	1500	10950,000			
	Original. 3		7,40	1500	11100,000			
	1.1	0,053	8,40	1500	12600,000	12850,00	433,01	3,37
	1.2		8,90	1500	13350,000			
	1.3		8,40	1500	12600,000			
	2.1	0,053 - 0,3	6,60	1500	9900,000	10050,00	396,86	3,95
	2.2		7,00	1500	10500,000			
	2.3		6,50	1500	9750,000			
	3.1	0,3 - 1	5,90	750	4425,000	4400,00	263,39	5,99
	3.2		6,20	750	4650,000			
	3.3		5,50	750	4125,000			

## II – Resultados das análises de extrações sucessivas do fino de mica xisto com ácido cítrico a 2% por fotometria de chama.

<b>Fino de Mica Xisto</b>										
Nº da amostra	Leitura	Diluição Total	Concentração (mg/kg)	Média das Concentrações (mg/kg)	Média da Concentração Acumulada (mg/kg)	Desvio Padrão da concentração	Desvio Padrão Relativo (%)	Porcentagem de liberação em relação ao total (%)	Porcentagem de liberação em relação à quantidade de K <sub>2</sub> O na rocha (%)	Porcentagem de liberação em relação à quantidade de K na rocha (%)
FMX 1.1	5,0362	90	453,258							
FMX 1.2	5,2316	90	470,844	456,54	456,54	12,98	2,84	16,73	0,54	0,45
FMX 1.3	4,9501	90	445,509							
FMX 2.1	4,1366	30	124,098							
FMX 2.2	4,6123	30	138,369	132,79	589,33	7,63	5,74	4,87	0,16	0,13
FMX 2.3	4,5299	30	135,897							
FMX 3.1	3,3768	75	253,260							
FMX 3.2	3,0519	75	228,893	226,33	815,66	28,29	12,50	8,29	0,27	0,22
FMX 3.3	2,6246	75	196,845							
FMX 4.1	5,5169	15	82,754							
FMX 4.2	5,8566	15	87,849	97,12	912,78	20,63	21,24	3,56	0,11	0,09
FMX 4.3	4,0252	30	120,756							
FMX 5.1	4,4594	30	133,782							
FMX 5.2	3,727	30	111,822	130,39	1043,16	17,12	13,13	4,78	0,15	0,13
FMX 5.3	4,852	30	145,551							
FMX 6.1	5,863	15	87,938							
FMX 6.2	5,511	15	82,670	96,36	1139,52	19,32	20,05	3,53	0,11	0,09
FMX 6.3	3,949	30	118,461							
FMX 7.1	4,439	30	133,155							
FMX 7.2	3,208	30	96,249	118,16	1257,68	19,40	16,42	4,33	0,14	0,12
FMX 7.3	4,169	30	125,082							
FMX 8.1	4,863	30	145,899							
FMX 8.2	4,5867	30	137,601	138,23	1395,91	7,38	5,34	5,07	0,16	0,13
FMX 8.3	4,3726	30	131,178							
FMX 9.1	4,5168	30	135,504							
FMX 9.2	4,1301	30	123,903	138,70	1534,61	16,63	11,99	5,08	0,16	0,14
FMX 9.3	5,2235	30	156,705							
FMX 10.1	3,7542	30	112,626							
FMX 10.2	4,3504	30	130,512	123,81	1658,42	9,75	7,87	4,54	0,15	0,12
FMX 10.3	4,2765	30	128,295							

Continuação da tabela anterior.

FMX 11.1	3,7339	30	112,017							
FMX 11.2	3,7545	30	112,635	115,86	1774,28	6,13	5,29	4,25	0,14	0,11
FMX 11.3	4,0976	30	122,928							
FMX 12.1	5,3518	15	80,277							
FMX 12.2	4,4878	15	67,317	75,63	1849,91	7,22	9,54	2,77	0,09	0,07
FMX 12.3	5,2866	15	79,299							
FMX 13.1	3,9478	30	118,434							
FMX 13.2	4,5103	30	135,309	131,55	1981,47	11,70	8,90	4,82	0,15	0,13
FMX 13.3	4,6972	30	140,916							
FMX 14.1	3,5104	30	105,312							
FMX 14.2	3,1430	30	94,290	98,36	2079,82	6,05	6,15	3,60	0,12	0,10
FMX 14.3	3,1821	30	95,463							
FMX 15.1	4,5621	30	136,863							
FMX 15.2	3,0591	30	91,773	105,92	2185,74	26,83	25,33	3,88	0,12	0,10
FMX 15.3	2,9707	30	89,121							
FMX 16.1	4,3195	30	129,585							
FMX 16.2	2,9676	30	89,028	105,72	2291,46	21,21	20,06	3,87	0,12	0,10
FMX 16.3	3,2848	30	98,544							
FMX 17.1	4,8134	30	144,402							
FMX 17.2	3,5591	30	106,773	114,25	2405,71	27,19	23,80	4,19	0,13	0,11
FMX 17.3	3,0528	30	91,584							
FMX 18.1	4,9850	15	74,775							
FMX 18.2	4,0873	30	122,619	110,18	2515,89	31,11	28,23	4,04	0,13	0,11
FMX 18.3	4,4378	30	133,134							
FMX 19.1	4,6114	30	138,342							
FMX 19.2	3,9462	30	118,386	126,66	2642,55	10,41	8,22	4,64	0,15	0,12
FMX 19.3	4,1082	30	123,246							
FMX 20.1	5,8129	15	87,194							
FMX 20.2	5,6871	15	85,307	86,03	2728,57	1,02	1,18	3,15	0,10	0,08
FMX 20.3	5,7058	15	85,587							
			<b>Somatório</b>	2728,57			<b>TOTAL</b>	100,00	3,21	2,66

## III - Resultados das análises de extrações sucessivas do sienito Ceraíma com ácido cítrico a 2% por fotometria de chama.

<b>Sienito Ceraíma</b>										
Nº da amostra	Leitura	Diluição	Concentração (mg/kg)	Média da Concentração (mg/kg)	Média da Concentração Acumulada (mg/kg)	Desvio Padrão da concentração	Desvio Padrão Relativo (%)	Porcentagem de liberação em relação ao total (%)	Porcentagem de liberação em relação à quantidade de K <sub>2</sub> O na rocha (%)	Porcentagem de liberação em relação à quantidade de K na rocha (%)
TA 15 1.1	5,2123	1500	7818,450							
TA 15 1.2	5,8107	1500	8716,050	8171,20	8171,20	478,64	5,86	64,94	8,12	6,74
TA 15 1.3	5,3194	1500	7979,100							
TA 15 2.1	4,6407	300	1392,210							
TA 15 2.2	4,7600	300	1428,000	1391,19	9562,39	37,33	2,68	11,06	1,38	1,15
TA 15 2.3	4,5112	300	1353,360							
TA 15 3.1	3,6500	225	821,250							
TA 15 3.2	3,7923	225	853,268	852,32	10414,71	30,60	3,59	6,77	0,85	0,70
TA 15 3.3	3,9219	225	882,428							
TA 15 4.1	5,1492	60	308,952							
TA 15 4.2	5,4152	60	324,912	315,58	10730,28	8,32	2,64	2,51	0,31	0,26
TA 15 4.3	5,2145	60	312,870							
TA 15 5.1	4,7856	60	287,136							
TA 15 5.2	5,097	60	305,790	270,17	11000,45	46,49	17,21	2,15	0,27	0,22
TA 15 5.3	3,626	60	217,572							
TA 15 6.1	5,275	30	158,250							
TA 15 6.2	5,869	30	176,082	167,75	11168,20	8,97	5,35	1,33	0,17	0,14
TA 15 6.3	5,631	30	168,927							
TA 15 7.1	3,322	30	99,657							
TA 15 7.2	5,185	30	155,562	135,09	11303,29	30,81	22,81	1,07	0,13	0,11
TA 15 7.3	5,001	30	150,039							
TA 15 8.1	3,923	30	117,675							
TA 15 8.2	3,9771	30	119,313	126,47	11429,76	13,84	10,94	1,01	0,13	0,10
TA 15 8.3	4,7475	30	142,425							
TA 15 9.1	3,6893	30	110,679							
TA 15 9.2	3,8254	30	114,762	125,36	11555,12	21,99	17,54	1,00	0,12	0,10
TA 15 9.3	5,0212	30	150,636							
TA 15 10.1	4,6972	30	140,916							
TA 15 10.2	4,7394	30	142,182	146,96	11702,08	9,39	6,39	1,17	0,15	0,12
TA 15 10.3	5,2591	30	157,773							

Continuação da tabela anterior.

TA 15 11.1	4,3002	30	129,006								
TA 15 11.2	3,6256	30	108,768	122,33	11824,40	11,74	9,60	0,97	0,12	0,10	
TA 15 11.3	4,3070	30	129,210								
TA 15 12.1	4,7228	15	70,842								
TA 15 12.2	5,7498	15	86,247	76,84	11901,25	8,25	10,73	0,61	0,08	0,06	
TA 15 12.3	4,8958	15	73,437								
TA 15 13.1	5,6346	15	84,519								
TA 15 13.2	5,5903	15	83,855	83,65	11984,89	0,99	1,18	0,66	0,08	0,07	
TA 15 13.3	5,5048	15	82,572								
TA 15 14.1	3,7030	30	111,090								
TA 15 14.2	3,4368	30	103,104	114,76	12099,65	13,85	12,07	0,91	0,11	0,09	
TA 15 14.3	4,3358	30	130,074								
TA 15 15.1	5,5647	15	83,471								
TA 15 15.2	5,8566	15	87,849	84,34	12183,99	3,16	3,75	0,67	0,08	0,07	
TA 15 15.3	5,4473	15	81,710								
TA 15 16.1	4,2346	15	63,519								
TA 15 16.2	5,3346	15	80,019	67,98	12251,97	10,54	15,51	0,54	0,07	0,06	
TA 15 16.3	4,0267	15	60,401								
TA 15 17.1	2,9564	30	88,692								
TA 15 17.2	3,0600	30	91,800	101,10	12353,07	18,87	18,66	0,80	0,10	0,08	
TA 15 17.3	4,0938	30	122,814								
TA 15 18.1	4,6101	15	69,152								
TA 15 18.2	5,5906	15	83,859	70,94	12424,01	12,13	17,10	0,56	0,07	0,06	
TA 15 18.3	3,9868	15	59,802								
TA 15 19.1	5,8931	15	88,397								
TA 15 19.2	5,0387	15	75,581	78,50	12502,51	8,81	11,22	0,62	0,08	0,06	
TA 15 19.3	4,7678	15	71,517								
TA 15 20.1	5,4464	15	81,696								
TA 15 20.2	5,4077	15	81,116	79,66	12582,17	3,04	3,82	0,63	0,08	0,07	
TA 15 20.3	5,0777	15	76,166								
<b>Somatório</b>				12582,17				<b>Total</b>	100,00	12,50	10,38

IV – Resultado das extrações por NaBPh<sub>4</sub> após análises sucessivas.

AMOSTRAS DAS ANÁLISES SUCESSIVAS								
Amostra	Leitura	Diluição Inicial	Diluição do Extrato	Diluição Final	Concentração (mg/Kg)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
FMX.1	7,3	56,0	50,0	2800,0	23858,80	23094,40	681,95	2,95
FMX.2	7,0	56,0	50,0	2800,0	22876,00			
FMX.3	6,9	56,0	50,0	2800,0	22548,40			
TA 15.1	5,1	56,0	30,0	1680,0	9990,96	9794,40	196,56	2,01
TA 15.2	4,9	56,0	30,0	1680,0	9597,84			
TA 15.3	5,0	56,0	30,0	1680,0	9794,40			

V – Resultado das extrações apenas por NaBPh<sub>4</sub>.

AMOSTRAS SEM ATAQUE ÁCIDO								
Amostra	Leitura	Diluição Inicial	Diluição do Extrato	Diluição Final	Concentração (mg/Kg)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
FMX.1	5,9	56,0	30,0	1680,0	14982,58	14479,25	1331,68	9,20
FMX.2	5,1	56,0	30,0	1680,0	12969,26			
FMX.3	6,1	56,0	30,0	1680,0	15485,90			
TA 15.1	5,0	56,0	50,0	2800,0	21196,00	22034,88	1828,30	8,30
TA 15.2	4,9	56,0	50,0	2800,0	20776,56			
TA 15.3	5,7	56,0	50,0	2800,0	24132,08			