

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Potencial e Eficiência da Utilização de Rochas
Silicáticas como Fonte de Potássio na Agricultura**

Ricardo de Castro Dias

2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**POTENCIAL E EFICIÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE ROCHAS
SILICÁTICAS COMO FONTE DE POTÁSSIO NA AGRICULTURA**

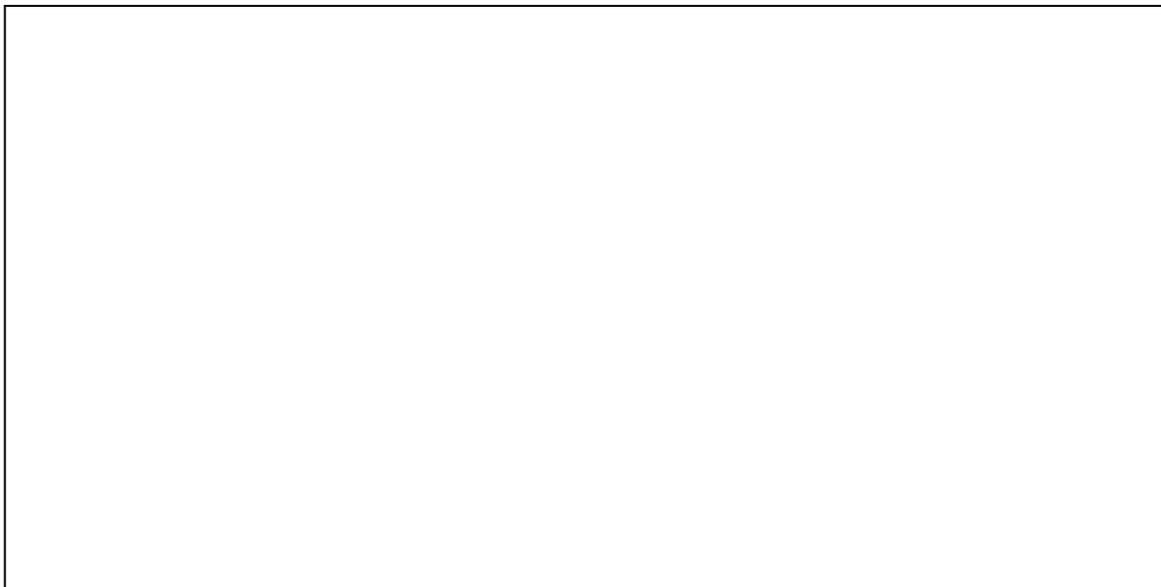
RICARDO DE CASTRO DIAS

Sob a Orientação do Professor
Everaldo Zonta

e Coorientação do Pesquisador
Paulo César Teixeira

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

Seropédica, RJ
Dezembro de 2022



É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); da Embrapa (Projeto 20.20.06.001.00.00) e Convênio Finep 01.22.0080.00.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DP RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

RICARDO DE CASTRO DIAS

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

TESE APROVADA EM 16/12/2022.

Paulo César Teixeira. Dr. Embrapa Solos
(Coorientador)

Vinicius de Melo Benites. Dr. Embrapa Solos

Marisa Bezerra de Mello Monte. Dr. CETEM

Reinaldo Bertola Cantarutti. Dr. UFV

Andrés Calderín García Dr. UFRRJ

“É um paradoxo a Terra se mover ao redor do Sol e a água ser constituída por dois gases altamente inflamáveis. A verdade científica é sempre um paradoxo, se julgada pela experiência cotidiana que se agarra à aparência efêmera das coisas”.

Karl Marx

DEDICATÓRIA

*À minha família!
Dedico*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria e ao meu pai José, por todo o apoio, motivação e carinho. Sem vocês eu jamais teria realizado este grande sonho.

À minha irmã Patrícia, aos meus sobrinhos Otávio Henrique e Lorena, e ao meu cunhado Adriano (*in memoriam*), por todo apoio e incentivo. Sem o apoio e incentivo de vocês, eu não teria conseguido concluir este trabalho.

Ao professor, orientador e amigo Dr. Everaldo Zonta, pela orientação, atenção e esforço hercúleo dedicado à viabilização das pesquisas do Laboratório de Estudos das Relações Solo-Planta (LSP) da UFRRJ.

Ao meu coorientador, pesquisador da Embrapa Solos e amigo, Dr. Paulo César Teixeira, pelo imenso apoio, dedicação, incentivo e motivação durante toda minha trajetória acadêmica que sempre me fez sonhar em ir além.

Ao pesquisador Dr. Vinícius de Melo Benites, pela idealização e coordenação da revisão sistemática e meta-análise, e pelas discussões sobre os assuntos correlatos à esta tese que contribuíram enormemente na melhoria deste trabalho.

À pesquisadora do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Dra. Marisa de Melo Monte, pelo fornecimento de informações e materiais vinculados ao projeto de pesquisa e também pelas sugestões e revisão do trabalho.

Aos professores da Universidade Federal de Viçosa, Dr. Reinaldo Bertola Cantarutti, e da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Dr. Andres Garcia, pela discussão e valiosas contribuições na defesa.

Às amigas Marinete, Adriana França e Melissa Teles, pela dedicação e companheirismo durante a condução das atividades laboratoriais.

Ao Dr. Diego Macedo Veneu, pela valiosa ajuda na coleta e análise de materiais silicáticos.

Aos amigos Dérique Biassi, Rafael Mota e João Augusto Loiola, por todo o apoio durante a execução desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade de realizar o doutoramento.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica da Coordenação de Análises Mineraias do CETEM, em especial ao pesquisador Reiner Neumann, pelas análises de materiais silicáticos e interpretação dos resultados.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), pelo apoio técnico, operacional e logístico à pesquisa (Projeto SEG 20.20.06.001.00.00).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

À FINEP/CT-AGRO/FNDCT, pelo apoio financeiro, por meio do Convênio 01.22.0080.00, Ref. FINEP 1219/21.

BIOGRAFIA

Ricardo de Castro Dias, filho de José Ferreira Dias e Maria de Fátima Castro Dias, nasceu em 30 de novembro de 1992, na cidade de Monte Santo de Minas – MG. Em 2011 concluiu o curso Técnico em Agropecuária pelo Instituto Federal de Ciência, Tecnologia e Educação do Sul de Minas Gerais. Em 2012 ingressou no curso de graduação em Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, obtendo o título de bacharel em 2016. Ocupou o cargo de estagiário da Embrapa Solos entre 2013 e 2014, e executou projetos relacionados aos estudos da eficiência de fontes alternativas de nutrientes em parceria com o Laboratório de Estudos das Relações Solo – Planta da UFRRJ. Foi bolsista PIBIC/CNPq da Embrapa Solos durante o biênio 2014-2016. Em agosto de 2016 ingressou no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, obtendo o título de Mestre em setembro de 2018. No mesmo ano, ingressou no doutorado do Programa de Pós-Graduação supracitado. Em fevereiro de 2020 matriculou-se no Curso de Especialização em Estatística Aplicada da UFRRJ, obtendo o título de especialista em dezembro de 2021.

RESUMO GERAL

DIAS, Ricardo de Castro. **Potencial e eficiência da utilização de rochas silicáticas como fonte de potássio na agricultura.** 2022. 135f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

O Brasil é um grande importador de fertilizantes, especialmente de fertilizantes potássicos. Diante deste cenário, a busca por fontes alternativas aos fertilizantes convencionais solúveis cresceu muito nas últimas duas décadas. O uso de pó de rocha silicática como fonte alternativa de potássio é atualmente recomendada por muitos técnicos, entretanto existem muitas incertezas quanto a eficiência destas fontes no meio científico. Desta maneira, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de diferentes resíduos provenientes da mineração de rochas silicáticas como fonte de potássio na agricultura brasileira. Para tanto, foi dividida em quatro capítulos. No capítulo I foi realizada a revisão sistemática da literatura seguida de meta-análise com o intuito de apresentar o estado da arte sobre a eficiência de pós de rochas silicáticas como fonte de potássio para plantas cultivadas. De maneira geral, o efeito da aplicação de pó de rocha foi superior em relação a não aplicação de K e inferior com relação à aplicação de fertilizante solúvel. Apenas doses acima de 5 Mg ha⁻¹ proporcionaram efeitos significativos ou expressivos. Não foi observado benefício em decorrência da aplicação de pó de rocha em granulometria superior à 2 mm. Estudos de longa duração apresentaram resultado semelhante ao de estudos de curta duração, evidenciando não haver efeito residual na aplicação de pó de rochas silicáticas. No capítulo II, foram realizados ensaios de cinética de liberação de potássio a partir de resíduos da mineração de rochas silicáticas utilizando diferentes extratores. Os resultados mostraram haver maior proporção de K solúvel no resíduo de serpentinito (SER), rico em filossilicatos, após 48 h de extração. Em geral, a liberação de K dos resíduos foi relativamente rápida nas primeiras 4 h, se tornando praticamente estável após este período. O capítulo III teve como objetivo determinar a curva de resposta da produção de massa seca e acúmulo de potássio em plantas de milho. Para tanto, foi realizado experimento em casa de vegetação para definir a adubação corretiva, assim como modelar matematicamente a produção de matéria seca e acúmulo de K em plantas do milho em função da adubação potássica. O melhor ajuste para produção de matéria seca foi obtido por meio do modelo raiz quadrático, que indicou a necessidade de 163 mg kg⁻¹ de K para atingir 90% da produtividade máxima de matéria seca. O acúmulo de K apresentou comportamento quadrático em função do aumento da dose. O Capítulo IV teve por objetivo avaliar a eficiência de resíduos da mineração de rochas silicáticas como fonte de K. Foi realizado experimento em casa de vegetação para definir a eficiência dos resíduos, comparativamente ao KCl, na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho, adotando o tratamento sem aplicação de K como controle negativo. Os resíduos foram aplicados em três granulometrias distintas ($\emptyset < 103 \mu\text{m}$, $\emptyset < 300 \mu\text{m}$ e $\emptyset < 4.800 \mu\text{m}$), de maneira incorporada ou em superfície. Após dois cultivos sucessivos, a produção de matéria seca obtida pela aplicação do RSE ($\emptyset < 300 \mu\text{m}$) proporcionou produção de matéria seca equivalente à obtida pela aplicação de KCl. O acúmulo de K proporcionado pela aplicação de maneira incorporada do RSE em granulometria inferior a 103 μm foi equivalente ao proporcionado pela aplicação de KCl. Os demais resíduos proporcionaram valores de matéria seca e acúmulo de K significativamente inferiores aos proporcionados pela aplicação de KCl. A aplicação dos resíduos em granulometria classificada como farelada ($\emptyset < 4.800 \mu\text{m}$) implicou em decréscimo significativo do desempenho.

Palavras-chave: Adubação. Fertilidade do solo. Remineralizador.

GENERAL ABSTRACT

DIAS, Ricardo de Castro. **Potential and efficiency of the use of silicate rocks as a source of potassium in agriculture.** 2022. 135p. Thesis (Doctorate in Agronomy – Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022

Brazil is a major importer of fertilizers, especially potassium fertilizers. Given this scenario, the search for alternative sources to conventional soluble fertilizers has grown a lot in the last two decades. The use of silicate rock powder as an alternative source of potassium is currently recommended by many technicians, however there are many uncertainties regarding the efficiency of these sources in the scientific community. Thus, the present work aimed to evaluate the potential of different residues from the mining of silicate rocks as a source of potassium in Brazilian agriculture. Therefore, it was divided into four chapters. In chapter I, a systematic review of the literature was carried out followed by a meta-analysis in order to present the state of the art on the efficiency of silicate rock powders as a source of potassium for cultivated plants. In general, the effect of the application of rock powder was superior in relation to the non-application of K and inferior in relation to the application of soluble fertilizer. Only doses above 5 Mg ha⁻¹ provided significant or expressive effects. No benefit was observed as a result of the application of rock dust in granulometry greater than 2 mm. Long-term studies showed results similar to those of short-term studies, showing that there is no residual effect in the application of silicate rock powder. In chapter II, assays were carried out on the kinetics of potassium release from silicate rock mining residues using different extractors. The results showed that there was a higher proportion of soluble K in the serpentinite residue (SER), rich in phyllosilicates, after 48 h of extraction. In general, the release of K from the residues was relatively fast in the first 4 h, becoming practically stable after this period. Chapter III aimed to determine the response curve of dry mass production and potassium accumulation in corn plants. For this purpose, an experiment was carried out in a greenhouse to define corrective fertilization, as well as to mathematically model dry matter production and K accumulation in maize plants as a function of potassium fertilization. The best fit for dry matter production was obtained using the root-square model, which indicated the need for 163 mg kg⁻¹ of K to reach 90% of maximum dry matter yield. The accumulation of K showed a quadratic behavior as a function of increasing the dose. Chapter IV aimed to evaluate the efficiency of residues from the mining of silicate rocks as a source of K. An experiment was carried out in a greenhouse to define the efficiency of the residues, comparatively to KCl, in the production of dry matter of the aerial part of plants of maize, adopting the treatment without application of K as negative control. The residues were applied in three different particle sizes ($\emptyset < 103 \mu\text{m}$, $\emptyset < 300 \mu\text{m}$ and $\emptyset < 4,800 \mu\text{m}$), incorporated or on the surface. After two successive cultivations, the dry matter production obtained by the application of RSE ($\emptyset < 300 \mu\text{m}$) provided a dry matter production equivalent to that obtained by the application of KCl. The accumulation of K provided by the incorporated application of RSE in granulometry smaller than 103 μm was equivalent to that provided by the application of KCl. The other residues provided values of dry matter and K accumulation significantly lower than those provided by the application of KCl. The application of residues in granulometry classified as mash ($\emptyset < 4,800 \mu\text{m}$) resulted in a significant decrease in performance.

Key words: Fertilization. Soil fertility. Remineralizer.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Efeito médio da aplicação de pó de rochas silicáticas na produtividade comercial (Produt.), no acúmulo de potássio e na produção de massa seca (Biomassa) de plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Os losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos..... 20
- Figura 2.** Influência da aplicação de dois níveis de pó de rochas silicáticas sobre a produção de matéria seca (Biomassa), acúmulo de potássio e produtividade comercial de plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Os losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais ao intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. 21
- Figura 3.** Influência da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha, de acordo com o grupo de rocha, na produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Os losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. 22
- Figura 4.** Influência da aplicação do pó de diferentes grupos de rochas silicáticas em doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ sobre a produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de potássio em plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. ... 23
- Figura 5.** Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em função da aplicação de pó de rochas silicáticas em doses até 5 Mg ha⁻¹ em diferentes granulometrias, em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. 23
- Figura 6.** Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em função da aplicação de diferentes granulometrias de pó de rochas silicáticas em doses além de 5 Mg ha⁻¹ em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos..... 24
- Figura 7.** Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em solos com distintos níveis de K disponível (extraível em Mehlich-1, acetato de amônio, resina trocadora de íons e afins) em função da aplicação de pó de rochas silicáticas em doses inferiores a 5 Mg ha⁻¹ em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. (Baixo: inferior a 40 mg dm⁻³; Médio: entre 40 e 80 mg dm⁻³; e Alto: superior a 80 mg dm⁻³). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos..... 25
- Figura 8.** Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em solos com distintos níveis de K disponível (extraível em Mehlich-1, acetato de amônio, resina trocadora de íons e afins) em função da aplicação de pó de rochas silicáticas em doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. (Baixo: inferior a 40 mg dm⁻³; Médio: entre 40 e 80 mg dm⁻³; e Alto: superior a 80 mg dm⁻³). Categorias adaptadas de Resende et al. (2016). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. 26

- Figura 9.** Efeito da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha silicática em experimentos de curta (até 150 dias), média (entre 150 e 365 dias) e longa duração (maior que 365 dias). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos... 27
- Figura 10.** Efeito da aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha silicática em experimentos de curta (até 150 dias), média (entre 150 e 365 dias) e longa duração (maior que 365 dias) sobre a produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos... 27
- Figura 11.** Efeito da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rochas silicáticas sobre a produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em diferentes tipos de estudo. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos..... 28
- Figura 12.** Efeito da aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa e acúmulo de K em diferentes tipos de estudo. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos..... 29
- Figura 13.** Efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a Produtividade comercial de acordo com o grupo de rocha (A), a granulometria (B), o teor de K disponível no solo (Baixo: inferior a 40 mg dm⁻³; Médio: entre 40 e 80 mg dm⁻³; e Alto: superior a 80 mg dm⁻³) (C), a duração do experimento (Curta: até 150 dias; Média: entre 150 e 365 dias; e Longa: maior que 365 dias) (D) e o tipo de estudo (E). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001. ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos..... 30
- Figura 14.** Tamanho de efeito da aplicação de pó de rocha silicática como fonte de K na produtividade comercial, no acúmulo de potássio e na produção de biomassa da parte aérea de plantas cultivadas. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos..... 31
- Figura 15.** Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas de acordo com a dose aplicada sobre a produção de matéria seca (Biomassa), o acúmulo de K e a produtividade comercial. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos..... 32
- Figura 16.** Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de matéria seca (biomassa), o acúmulo de K e a produtividade comercial de plantas cultivadas. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos... 33
- Figura 17.** Tamanho de efeito da aplicação pó de rochas silicáticas em diferentes faixas granulométricas sobre a produção de matéria seca (biomassa), acúmulo de K e produtividade comercial. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos..... 34
- Figura 18.** Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial de acordo com o nível de K disponível no

- solo. (Baixo: inferior a 40 mg dm^{-3} ; Médio: entre 40 e 80 mg dm^{-3} ; e Alto: superior a 80 mg dm^{-3}). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. 35
- Figura 19.** Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial de plantas cultivadas em função da duração do experimento. (Curta: até 150 dias; Média: entre 150 e 365 dias; e Longa: maior que 365 dias). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. 36
- Figura 20.** Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial em função do tipo de estudo. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos. ... 37
- Figura 21.** Localização geográfica dos pontos de coleta das amostras. 47
- Figura 22.** Concentração de potássio (K) de amostras de rochas silicáticas moídas, em granulometrias distintas ($\emptyset < 103 \mu\text{m}$ e $\emptyset < 300 \mu\text{m}$), solubilizada por diferentes extratores em função do tempo de agitação (t). Barras verticais representam o erro padrão da média. 52
- Figura 23.** Quantidade acumulada de K solubilizada de diferentes resíduos no decorrer de 48 h de extração em água deionizada realizando a substituição do extrator às 0,5, 2, 8, 24 e 48 h. Barras verticais representam o erro padrão da média. 55
- Figura 24.** Análise de componentes principais dos indivíduos e das variáveis, obtidos por meio da matriz de correlação da composição mineralógica e do K extraído por diferentes extratores após 48 de extração com diferentes resíduos com granulometria inferior a $103 \mu\text{m}$. Indivíduos compostos pelos pós de RSE (Ser), RSI (Sie), RGR (Gra), RSE (Qua), RB1 (Ba1), RB2 (Ba2) e RFO (Fon), com quatro repetições (A, B, C e D). Kagua: K solúvel em água deionizada; Kac: K solúvel em ácido acético $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; Kox: K solúvel em ácido oxálico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; Kta: K solúvel em ácido tartárico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; Kma: K solúvel em ácido málico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ 59
- Figura 25.** Equações de regressão, considerando o modelo cúbico, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos quadrados, B pelos círculos e C pelos triângulos). Barras verticais representam o erro padrão da média. 72
- Figura 26.** Equações de regressão, considerando o modelo raiz quadrática, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos quadrados, B pelos círculos e C pelos triângulos). As barras verticais representam o erro padrão da média. 73
- Figura 27.** Equações de regressão, considerando o modelo Mitscherlich, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos círculos, B pelos triângulos e C pelos quadrados). 73
- Figura 28.** Equações de regressão, considerando o modelo Linear Plateau, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos círculos, B pelos triângulos e C pelos quadrados). 74

- Figura 29.** Equação de regressão do acúmulo de potássio da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de potássio. Barras verticais representam o erro padrão da média. Dados transformados através da transformação de Box-Cox, com $\lambda = 0,45$ 77
- Figura 30.** Produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho (MSPA) obtida pelo tratamento controle (Ct.) e pela aplicação de diferentes fontes de potássio com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e segundo cultivos, e no acumulado nos dois cultivos. A linha horizontal corresponde à produção de MSPA no tratamento controle..... 89
- Figura 31.** Acúmulo de K na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e pela aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. A linha horizontal corresponde ao valor médio obtido pelo tratamento controle. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação para uma mesma fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média. 91
- Figura 32.** Acúmulo de P na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e em função da aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. A linha horizontal corresponde ao valor médio obtido pelo tratamento controle. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro de um mesmo nível de fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média 93
- Figura 33.** Acúmulo de Ca na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e em função da aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação para uma mesma fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média 95
- Figura 34.** Acúmulo de Mg na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e em função da aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro de um mesmo nível de fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média 97
- Figura 35.** Potássio disponível no solo obtido pelo tratamento controle (Ct.) e pela aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) após o primeiro e segundo cultivos. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra

minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro de um mesmo nível de fonte. Barras verticais representam o erro padrão da média.	99
Figura 36. Eficiência relativa (ER) na produção de MSPA e no acúmulo de K da parte aérea e produtividade parcial (PP) de resíduos em diferentes granulometrias e modos de aplicação obtidos após dois cultivos sucessivos. Barras verticais representam o erro padrão da média.	104
Figura 37. Correlação de Pearson entre os teores de K extraídos por soluções 0,02 mol L ⁻¹ com diferentes ácidos orgânicos e a produção de matéria seca (MS) e acúmulo de K (Kac) na parte aérea de plantas de milho adubadas com resíduos aplicados de formas distintas. ***: 0 < p < 0.001 **: 0.001 < p < 0.01 *: 0.01 < p < 0.05 *: 0.05 < p < 0.10.	106
Figura 38. Correlação de Pearson entre os valores de K disponível no solo extraído por Mehlich-1 (K_disp) após o primeiro cultivo e a produção de matéria seca da parte aérea (MS2) e acúmulo de K da parte aérea (Kac2) obtidos no segundo cultivo.	107
Figura 39. Fluxograma PRISMA com as diferentes fases da revisão sistemática.	125
Figura 40. Gráfico de funil dos das variáveis biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial dos controles negativo (sem aplicação de K) e positivo (aplicação de fertilizante solúvel). Tamanhos médios de efeito observados plotados no eixo x em relação aos erros padrão correspondentes (ou seja, a raiz quadrada das variâncias de amostragem) no eixo y.	132

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula química e concentração de potássio de minerais potássicos e alguns silicatos potássicos formadores de rocha (MANNING, 2010).....	11
Tabela 2. Resultado da análise de viés de publicação com base na correlação de Kendall entre o tamanho de efeito e variância amostral, na regressão de Egger entre o tamanho de efeito e o erro padrão e nos números seguros de Rosenthal ^{1/} e Orwin ^{2/}	38
Tabela 3. Identificação das amostras e localização de coleta.....	47
Tabela 4. Distribuição granulométrica das amostras coletadas.....	48
Tabela 5. Teores totais de óxidos obtidos pela fluorescência de raios X (FRX).....	48
Tabela 6. Minerais presentes nas amostras obtidos pelo método de refinamento de espectro multifásico total (Método de Rietveld).....	49
Tabela 7. Equações, coeficientes de detriminação (R^2) e valor máximo de K extraído (K máx.) de diferentes resíduos, com diferentes granulometrias (Gran.) em extratores distintos e no decorrer de 48 h de agitação.....	53
Tabela 8. Equações, coeficientes de determinação (R^2) e valor máximo de K extraído de diferentes resíduos silicática, utilizando água deionizada como extrator após de 48 h de extração e com a substituição do extrator às 0,5; 2; 8; 24 e 48 h.....	55
Tabela 9. Atributos químicos de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade.....	67
Tabela 10. Atributos químicos de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade após incubação.....	68
Tabela 11. Doses e fontes de nutrientes utilizadas no preparo das soluções nutritivas.....	68
Tabela 12. Quadro da análise de variância da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas e doses crescentes de potássio.....	70
Tabela 13. Contraste do tratamento adicional com o fatorial em relação a produção de matéria seca da parte aérea.....	70
Tabela 14. Desdobramento da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho (g vaso ⁻¹) em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas dentro de cada nível de dose de K.....	70
Tabela 15. Desdobramento da análise de variância do ajuste de modelos polinomiais de regressão da matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K dentro de cada nível de solução nutritiva.....	71
Tabela 16. Desdobramento da análise de variância para o ajuste do modelo raiz quadrática para a matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva.....	72
Tabela 17. Critérios de Informação de Akaike (AIC) e de Bayesian (BIC) e coeficientes de determinação (R^2) dos modelos ajustados.....	74
Tabela 18. Quadro da análise de variância do acúmulo de potássio da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas e doses crescentes de potássio. Dados transformados através da transformação de Box-Cox, com $\lambda = 0,45$	75
Tabela 19. Contraste entre o tratamento adicional e o fatorial para o acúmulo de potássio (mg vaso ⁻¹). Dados transformados através da transformação de Box-Cox com $\lambda = 0,45$	76

Tabela 20. Análise de variância da regressão polinomial do acúmulo de potássio em função da aplicação de doses crescentes de potássio. Dados transformados através da transformação de Box-Cox, com $\lambda = 0,45$	76
Tabela 21. Composição mineralógica obtida pela análise de difratometria de raios X e teores dos principais óxidos obtidos pela análise de fluorescência de raios X da amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) utilizado no experimento.....	84
Tabela 22. Teores equivalentes de K_2O , CaO e MgO das diferentes fontes e doses necessárias para suprir ao solo 163 mg dm^{-3} de K.	86
Tabela 23. Produção de matéria seca (MSPA), acúmulos de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho e K disponível no solo obtidos com a aplicação de diferentes fontes de K (Fatorial, $n = 42$) ou sem a aplicação de K (Adicional, $n = 3$) em dois cultivos sucessivos e acumulados nos dois cultivos.	88
Tabela 24. Produção de matéria seca (MSPA), acúmulos de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho e K disponível no solo obtidos com a aplicação de diferentes fertilizantes potássicos (Fatorial, $n = 42$) ou sem a aplicação de K (Adicional, $n = 3$) em dois cultivos sucessivos e acumulados nos dois cultivos ^{1/}	100
Tabela 25. Produção de matéria seca (MSPA), acúmulos de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho e K disponível no solo obtidos com a aplicação de diferentes fertilizantes potássicos (Fatorial, $n = 42$) ou sem a aplicação de K (Adicional, $n = 3$) em dois cultivos sucessivos e acumulados nos dois cultivos.....	102
Tabela 26. Artigos inclusos na meta-análise.	125
Tabela 27. Arquivos com os registros das seleções e extração de dados seguindo as recomendações PRISMA.....	132
Tabela 28. Resumo da análise de variância da produção de matéria seca (MSPA) e acúmulo de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes fontes potássicas (F) e formas de aplicação (FA). Resíduos aplicados em granulometria de até $103 \mu\text{m}$	133
Tabela 29. Resumo da análise de variância potássio disponível no solo em função da aplicação de diferentes fertilizantes potássicos e formas de aplicação após o cultivo de plantas de milho.....	134
Tabela 30. Resumo da análise de variância da produção de matéria seca (MSPA) e acúmulo de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes fontes potássicas (F) e formas de aplicação (FA). Resíduos aplicados em granulometria de até $300 \mu\text{m}$	134
Tabela 31. Resumo da análise de variância da produção de matéria seca (MSPA) e acúmulo de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes fontes potássicas (F) e formas de aplicação (FA). Resíduos aplicados em granulometria classificada como farelado.....	136

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Consideração Sobre as Estruturas de Cristais	2
2.2. Cristais de Silicatos Formadores de Rocha.....	3
2.3. Assembleias Minerais	4
2.3.1. Rochas ígneas.....	4
2.3.2. Rochas sedimentares	5
2.3.3. Rochas metamórficas	6
2.4. Intemperismo	7
2.5. Uso de Pó de Rocha Silicática como Fonte de Nutrientes Para Plantas Cultivadas ..	9
3. CAPÍTULO I EFICIÊNCIA DE AGROMINERAIS SILICÁTICOS COMO FONTE DE POTÁSSIO: UMA META-ANÁLISE.....	12
3.1. RESUMO.....	13
3.2. ABSTRACT.....	14
3.3. INTRODUÇÃO	15
3.4. MATERIAL E MÉTODOS	17
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.5.1. Controle negativo como população de referência.....	20
3.5.2. Controle positivo (fertilizante solúvel) como tratamento de referência	31
3.5.3. Viés de publicação	37
3.6. CONCLUSÕES	41
4. CAPÍTULO II CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE RESÍDUOS DE ROCHAS SILICÁTICAS UTILIZANDO DIFERENTES SOLUÇÕES EXTRATORAS... ..	42
4.1. RESUMO.....	43
4.2. ABSTRACT.....	44
4.3. INTRODUÇÃO	45
4.4. MATERIAL E MÉTODOS	47
4.4.1. Coleta, identificação e preparação das amostras.....	47
4.4.2. Fluorescência de raios X (FRX).....	48
4.4.3. Difractometria de Raios X (DRX)	49
4.4.4. Ensaio cinético de solubilização	49
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.6. CONCLUSÕES	62
5. CAPÍTULO III DETERMINAÇÃO DE CURVA DE RESPOSTA DO MILHO À ADUBAÇÃO POTÁSSICA EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	63
5.1. RESUMO.....	64
5.2. ABSTRACT.....	65
5.3. INTRODUÇÃO	66
5.4. MATERIAL E MÉTODOS	67
5.4.1. Coleta e caracterização do solo	67
5.4.2. Incubação do solo.....	67

5.4.3. Calibração da dose de potássio para a cultura do milho em condições de casa de vegetação.....	68
5.4.4. Análise estatística.....	69
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.6. CONCLUSÕES	78
6. CAPÍTULO IV AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE RESÍDUOS DE ROCHAS SILICÁTICAS NO FORNECIMENTO DE POTÁSSIO PARA PLANTAS DE MILHO.....	79
6.1. RESUMO.....	80
6.2. ABSTRACT.....	81
6.3. INTRODUÇÃO.....	82
6.4. MATERIAL E MÉTODOS	84
6.4.1 Caracterização química e mineralógica da amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo	84
6.4.2 Desenho experimental.....	85
6.4.3 Instalação, condução e coleta dos experimentos.....	86
6.4.4 Análises estatísticas.....	87
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
6.5.1 Resíduos com granulometria inferior a 103 µm.	88
6.5.2. Resíduos com granulometria inferior a 300 µm	100
6.5.3. Resíduos com granulometria farelada.....	101
6.5.4. Eficiência relativa, produtividade parcial e abordagem multivariada.....	103
6.6. CONCLUSÕES	111
7. CONCLUSÕES GERAIS	112
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
9. APÊNDICES E ANEXOS	125

1. INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, o potássio é considerado como uma das commodities mais críticas e estratégicas do mundo, sendo que mais de 90% do potássio produzido globalmente é utilizado como fertilizante. Uma vez que as reservas de potássio são finitas, e a população mundial deve atingir cerca de 10 bilhões em 2050, se não houver novas descobertas, nenhuma inovação tecnológica para produzir novos substitutos e nenhum esforço coletivo para elaborar práticas agrícolas que promovam melhor uso deste recurso, a sua escassez pode causar graves consequências para a segurança alimentar global (AL RAWASHDEH, 2020). Neste contexto, o uso de minerais silicáticos portadores de K como fertilizante vem ganhando notoriedade no debate científico, principalmente em regiões tropicais.

Em condições naturais, a maioria dos solos brasileiros destinados atualmente à agricultura apresentavam caráter distrófico, reduzidos teores de fósforo assimilável, baixas concentrações de potássio e frequentemente níveis tóxicos de alumínio. Estes solos eram caracterizados, portanto, pela baixa fertilidade natural. Entretanto, o conhecimento gerado pelas universidades e instituições de pesquisa associado à atividade das entidades de assistência técnica, extensão rural, iniciativa privada e produtores rurais proporcionou o desenvolvimento e implementação de técnicas capazes de controlar as limitações químicas destes solos. O conjunto destas técnicas passou a ser referida como manejo para a “construção da fertilidade do solo” (RESENDE et al., 2016). Em solos com a fertilidade construída, a adubação é fundamentada essencialmente na reposição dos nutrientes exportados pelos produtos colhidos e pelas eventuais perdas por erosão e lixiviação. A soma das saídas dividida pela soma das entradas de um determinado nutriente em um dado agroecossistema é denominado de balanço parcial de nutrientes (BPN). Em estudo recente, o balanço parcial estimado de potássio na agricultura brasileira foi de 0,8. Portanto, as entradas de K excederam as perdas. O K excedente atua como reserva do solo (MURRELL et al., 2021).

A produtividade parcial dos fatores (PPF) é, para um dado nutriente, a produção de biomassa dividida pela soma dos insumos aplicados. É, em suma, o acréscimo de biomassa produzida para cada quilograma de nutriente aplicado. No caso das rochas silicáticas, este índice, juntamente com o BPN, fornece importante informação. Os minerais silicáticos apresentam limitada solubilidade e parte do K aplicado não é prontamente passível de absorção pelas plantas pois encontra-se fortemente ligado à estrutura cristalina do mineral (HARLEY; GILKES, 2000). Neste caso, se considerado apenas o teor total de K_2O contido no mineral, há grande risco de a adubação potássica de reposição ser insuficiente, havendo decréscimo da fertilidade e, conseqüentemente, da produtividade no decorrer do tempo. Diante do exposto, o presente trabalho fundamentou-se na hipótese científica de que as rochas silicáticas cominuídas liberam K de sua estrutura cristalina para a solução do solo numa taxa condizente com a manutenção de níveis adequados deste nutriente na solução. Desse modo, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial e a eficiência da utilização de rochas silicáticas como fonte de K na agricultura brasileira por meio de revisão sistemática da literatura e ensaios em bancada e casa de vegetação. Para tanto, o estudo foi dividido em capítulos, identificados a seguir:

Capítulo I - Eficiência de minerais silicáticos como fonte de potássio: uma meta-análise;

Capítulo II - Cinética de liberação de potássio a partir de resíduos de rochas silicáticas utilizando diferentes soluções extratoras;

Capítulo III - Determinação de curva de resposta do milho à adubação potássica em latossolo vermelho-amarelo;

Capítulo IV - Avaliação da eficiência agrônômica de resíduos de rochas silicáticas no fornecimento de potássio para plantas de milho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Consideração Sobre as Estruturas de Cristais

As propriedades físico-químicas dos minerais são diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina (XU et al., 2018). A unidade básica da estrutura cristalina de todos os silicatos consiste num poliedro de coordenação onde quatro O^{2-} ocupam os vértices de um tetraedro regular coordenado por um Si^{+4} no centro. A ligação que une os íons oxigênio e silício é de caráter 50% iônico e 50% covalente segundo o conceito de eletronegatividade de Pauling (KLEIN; DUTROW, 2012).

Uma estrutura cristalina estável, formada por poliedros de coordenação, é resultante da atuação de algumas generalizações básicas anunciadas em 1929 por Pauling e que são conhecidas como as Regras de Pauling, enumeradas da seguinte forma: *i)* O princípio da coordenação; *ii)* O princípio da valência eletrostática; *iii)* Compartilhamento de elementos poliédricos I; *iv)* Compartilhamento de elementos poliédricos II; *v)* O princípio da parcimônia (ANDERSEN et al., 2018).

As regras de Pauling foram declaradas como (PAULING, 1929):

- i)* “Um poliedro de coordenação de ânions é formado em torno de cada cátion; a distância cátion-ânion é determinada pela soma dos raios, e o número de coordenação do cátion é determinado pela razão entre raios”.
- ii)* “Em uma estrutura cristalina estável, a força total das ligações de valência que alcançam um ânion a partir de todos os cátions vizinhos é igual a carga do ânion”.
- iii)* “A existência de arestas, e, de modo particular, faces comuns a dois poliedros aniônicos em uma estrutura coordenada, diminuiu a estabilidade das estruturas iônicas”.
- iv)* “Em um cristal contendo diferentes cátions, aqueles de alta valência e com número de coordenação pequeno tendem a não compartilhar elementos poliédricos entre si”.
- v)* “O número de tipos essencialmente diferentes de constituintes em um cristal tende a ser pequeno”.

De acordo com o princípio de coordenação, o número de ânions circundando o cátion num poliedro de coordenação (número de coordenação), assim como o arranjo geométrico resultante, é resultado da relação dos raios do cátion e do ânion. Quando o valor da relação entre raios (raio iônico cátion: raio iônico ânion) é de 0,225, quatro ânions tocam-se mutuamente e também o cátion central, resultando em uma coordenação 4, que é denominada de coordenação tetraédrica. Conforme a relação entre raios aumenta, os ânions continuam a tocar o cátion, porém não se tocam mutuamente. Sendo assim a coordenação tetraédrica, como a do grupo SiO_4 nos silicatos, só é possível quando o valor da relação entre raios varia de 0,225 a 0,414 (OKRUSCH; FRIMMEL, 2020).

Segundo o princípio da valência eletrostática, a força de uma ligação eletrostática pode ser definida como a carga de valência de um íon dividida pelo seu número de coordenação. O valor resultante é chamado de valência eletrostática. É uma medida da força de qualquer uma das ligações entre o íon de coordenação e os íons circundantes. Cristais onde as forças das ligações entre o cátion central e seus ânions coordenados são exatamente iguais à metade da carga do ânion são denominados de mesodésimos. Nesse tipo de estrutura, cada ânion pode estar ligado a uma outra unidade estrutural com ligações tão fortes quanto aquelas que a ligam ao cátion coordenante (PAULING, 1929). Como exemplo, temos as estruturas cristalinas compostas por tetraedros de silício.

Nos tetraedros de silício, a força de qualquer ligação simples Si-O é igual à metade total da energia de ligação disponível do ânion oxigênio. Portanto, cada O^{2-} tem a capacidade potencial de se ligar com outro íon silício, entrando em outro grupo tetraédrico, unindo os

grupos tetraédricos através dos oxigênios compartilhados. As ligações entre tetraedros através de oxigênios compartilhados são denominadas de polimerização (KLEIN; DUTROW, 2012). Esta capacidade é a origem da grande variedade de estruturas dos silicatos que serão discutidas com mais detalhes a seguir.

2.2. Cristais de Silicatos Formadores de Rocha

Praticamente todos os minerais formadores de rochas ígneas são silicatos e compõem mais de 90% da crosta terrestre. Também as rochas metamórficas são compostas principalmente por estes minerais. Os minerais de silicato formadores de rocha mais abundantes na natureza são a olivina, os piroxênios, os anfibólios, as micas, os argilominerais, os feldspatos e o quartzo (KLEIN; DUTROW, 2012).

As diversas configurações estruturais que os tetraedros SiO_4 podem adquirir variam em função do compartilhamento de oxigênios entre os tetraedros, que pode envolver nenhum, um, dois, três, ou todos os quatro íons oxigênio no tetraedro. As principais classes de silicatos formadores de rocha são os nesossilicatos, os inossilicatos, os filossilicatos e os tectossilicatos (OKRUSCH; FRIMMEL, 2020).

Os silicatos nos quais não há compartilhamento de Oxigênio entre os tetraedros de SiO_4 são chamados de nesossilicatos (da palavra grega *nesos* que significa ilha). Eles são ligados entre si através de ligações iônicas com cátions intersticiais. Os membros finais da olivina (Fosterita, Mg_2SiO_4 e faialita, Fe_2SiO_4) são membros comuns do grupo dos nesossilicatos que ocorrem em rochas ígneas de alta temperatura (LAVIKKO; EKLUND, 2016).

Os tetraedros de silícios podem se ligar, dando origem a cadeias lineares infinitas, simples ou duplas. Ambos os tipos de estrutura são denominados de inossilicatos (da palavra grega *inos*, que significa linha). As cadeias simples são formadas pelo compartilhamento de dois oxigênios em tetraedros alternados. Esse grupo é denominado de piroxênio. Ainda pode ocorrer o compartilhamento de três oxigênios em metade dos tetraedros, e dois oxigênios na outra metade dos tetraedros, formando uma estrutura em banda que compõe o grupo dos anfibólios (VELBEL, 2007).

Pode haver o compartilhamento de três oxigênios de um tetraedro de Si com os tetraedros adjacentes, dando origem a estruturas em forma de folhas planas que se estendem infinitamente. Cada folha, se não distorcida, tem simetria hexagonal. Esse tipo de estrutura é denominado como filossilicato (da palavra grega *phylon*, que significa folha). A maioria dos membros dos filossilicatos são hidratados, com o grupo (OH) no centro dos anéis hexagonais, aproximadamente localizado na mesma altura do oxigênio apical não compartilhado nos tetraedros SiO_4 . Quando íons externos são ligados à folha, eles são coordenados à dois oxigênios e um OH. Como o tamanho do triângulo formado entre dois oxigênios e um OH é muito próximo à face triangular de um octaedro ($\text{Mg, Al})\text{O}_6$, pode ocorrer a união das folhas tetraédricas às octaédricas (BIAN; KAWI, 2020).

Os cátions da lâmina octaédrica podem ser bivalentes ou trivalentes. Quando o cátion central na folha octaédrica é bivalente, a folha é denominada de trioctaédrica e quando o cátion central é trivalente a folha é denominada de dioctaédrica. A estrutura de um filossilicato pode ser formada por uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica ligadas quimicamente entre si. Temos como exemplo a lizardita e a caulinita, na configuração trioctaédrica e dioctaédrica respectivamente. As folhas tetraédricas-octaédricas são eletricamente neutras e ligam-se umas às outras através de forças de van der Waals (MONTROYA; HAYNES, 2015).

Também há filossilicatos originados da junção das folhas tetraédricas nos dois lados da folha octaédrica. Tem-se como exemplo de estrutura o talco, na configuração trioctaédrica, e a pirofilita na configuração dioctaédrica. As camadas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica são

estruturas estáveis, eletricamente neutras que são ligadas entre si por forças de van der Waals, considerada como uma ligação muito fraca (ZHAO et al., 2019a).

Quando um Si é substituído por Al nas estruturas do tipo tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, ocorre a formação de uma carga elétrica livre na superfície da folha. Quando um em cada quatro Si é substituído por Al, a carga resultante é de magnitude suficiente para ligar cátions univalente entre as camadas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (cátions intercâmara). Estas ligações resultam em uma estrutura mais firme, de maior dureza, denominadas de micas verdadeiras (BLEAM, 2012). As micas trioctaédricas possuem como cátion intercâmara o íon potássio, enquanto nas micas dioctaédricas o cátion pode ser tanto o potássio como o sódio. Exemplos de micas trioctaédricas e dioctaédricas são a flogopita e a muscovita respectivamente (CHRISTENSON; THOMSON, 2016).

Os tetraedros de SiO_4 podem compartilhar os quatro oxigênios entre si. Isto dá origem a um retículo tridimensional de composição química unitária SiO_2 , que resulta em uma estrutura estável formada por ligações fortes. Estes silicatos são denominados de tectossilicatos (da palavra grega tecton, que significa construtor) e a razão Si:O é 1:2. Quando a estrutura SiO_2 não contem outros cátions, sua carga elétrica é neutra. Existem nove polimorfos de SiO_2 conhecidos, entre eles o quartzo (KLEIN; DUTROW, 2012).

Nos tectossilicatos pode haver a substituição de Si^{+4} por Al^{+3} na estrutura cristalina, sendo necessária uma substituição acoplada para manter o equilíbrio de cargas. Em consequência, grandes cátions monovalentes ou bivalentes podem entrar na estrutura de SiO_2 , dando origem ao grupo dos feldspatos. A composição química dos feldspatos pode ser expressa em termos do sistema ortoclásio (KAlSi_3O_8) - albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$) - anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Os membros da série entre ortoclásio e albita são denominados de feldspatos alcalinos e os membros entre a série entre albita e anortita são denominados de feldspatos plagioclásios, usualmente chamados de plagioclásios simplesmente (LARSEN et al., 2019). Existem tectossilicatos quimicamente semelhantes aos feldspatos, denominados de feldspatóides. A principal diferença entre eles é que os feldspatóides possuem 1/3 a menos de sílica que os feldspatos alcalinos (HALDAR; TIŠLJAR, 2014).

2.3. Assembleias Mineralis

A grande maioria das rochas encontradas na natureza são compostas não por um único mineral, mas sim por uma variedade deles. Portanto, as rochas são também denominadas de assembleias mineralis. Podem ser divididas em três grupos primários: ígneas, sedimentares e metamórficas (HALDAR, 2020b; KLEIN; DUTROW, 2012; OKRUSCH; FRIMMEL, 2020).

2.3.1. Rochas ígneas

As rochas ígneas são provenientes do resfriamento e solidificação de uma fusão silicatada, denominada magma. O magma é composto majoritariamente por O, Si, Al, Fe, Mg, Na e K. Em função de sua composição, há uma ordem definida de cristalização dos mineralis, sendo que o mineral com maior ponto de fusão cristaliza primeiro com o decréscimo da temperatura (HALDAR, 2020a).

As reações contínuas de cristalização ocorrem sob condições de equilíbrio entre a fusão e a precipitação de cristais, como uma função do decréscimo de temperatura. Corresponde ao grupo dos plagioclásios e denomina-se de série contínua pois a alteração gradual dos íons nos plagioclásios não altera sua estrutura interna (HALDAR, 2017). Nas reações de descontinuidade, o mineral anteriormente formado reage com o magma remanescente dando origem a um mineral com composição química e estrutura diferentes e que é estável nas novas condições de temperaturas. Esses grupos de mineralis são denominados de ferromagnesianos. O

processo de reações contínuas e descontínuas, assim como a separação entre o magma e os cristais, é denominado de diferenciação magmática (GROVE; BROWN, 2018; KLEIN; DUTROW, 2012).

Durante a diferenciação magmática, a relação espacial entre líquidos e sólidos define a frente de solidificação em um corpo magmático. Nessa frente, o magma passa de totalmente líquido na borda interna, mais quente, para totalmente sólido na borda externa e mais fria. Dentro de uma frente de solidificação há, ao menos, 4 divisões reológicas: *i*) Zona de suspensão: há formação de pequenos e esparsos cristais, que podem se mover livremente uns em relação aos outros, e até mesmo ultrapassar a frente inferior que delimita a extremidade líquida, livre de cristais; *ii*) Frente de captura: a viscosidade aparente aumenta, havendo aumento das concentrações de cristais; *iii*) Zona macia: delimitada inferiormente pela frente de captura (onde o percentual volumétrico de cristais = 25%), tendo como limite superior a crosta rígida onde o percentual volumétrico de cristais é de 100%; *iv*) Crosta rígida: zona externa e adjacente à zona macia. Aqui, o volume de cristalização é total, sendo esta porção recorrentemente referida como “crosta” (MARSH, 1996, 2015).

As rochas ígneas são divididas em dois grandes grupos: as rochas extrusivas (ou vulcânicas) e intrusivas (ou plutônicas). O primeiro grupo é proveniente do magma que atingiu a superfície terrestre em estado fundido ou parcialmente fundido, sendo rapidamente resfriado. O segundo grupo é proveniente do magma que não conseguiu atingir a superfície, e seu resfriamento se deu de maneira gradual. Podemos diferencia-las visualmente pelo tamanho de grão que é pequeno para rochas extrusivas e maior para rochas intrusivas (WOLFF, 2021).

Em relação à composição química de rochas ígneas, há variação limitada. Quando o magma original apresenta baixo teor de SiO_2 , as rochas resultantes apresentam teores mais elevados de minerais ferromagnesianos, com coloração mais escura. Em contrapartida, a cristalização de magma rico em SiO_2 resulta em rochas ricas em quartzo e feldspato alcalino (FARMER, 2013; MARSH, 2015).

A classificação química das rochas ígneas se dá em relação à concentração de SiO_2 da seguinte forma: *i*) Félsica: coloração clara, e minerais ricos em sílica. Os minerais félsicos mais comuns são o quartzo, ortoclásio, plagioclásio rico em Na, feldspato e muscovita. As rochas félsicas mais comuns são o granito e o riolito (~63% SiO_2); *ii*) Intermediária: rochas ígneas contendo entre 52% e 63% de SiO_2 , como por exemplo andesito e dacito; *iii*) Máfica/básica: rochas ígneas com teor de SiO_2 variando entre 45% e 52%, tipicamente composta por minerais ricos em Fe e Mg, como é o caso dos piroxênios e da olivina. Os exemplos de rochas mais comuns são o gabro e o basalto; *iv*) Ultramáfica/ultrabásica: rochas ígneas que contém menos que 45% de SiO_2 , > 18% de MgO, muito FeO, pouco K e, geralmente, mais de 90% de minerais máficos. Os exemplos mais comuns são o periodito e o dunito (HALDAR, 2017).

Os constituintes minerais das rochas ígneas são classificados de acordo com a sua abundância em minerais essenciais, mais abundantes, e minerais acessórios, menos abundantes. Os minerais essenciais são a base para a classificação. Por exemplo: quartzo, K-feldspato e biotita são minerais essenciais que compõem o granito (LEWIS et al., 2021).

2.3.2. Rochas sedimentares

Sedimento é definido como “material sólido fragmentado que se origina do intemperismo de rochas e é transportado ou depositado pelo ar, água, ou gelo, ou que se acumula pela ação de outros agentes naturais, como a precipitação química da solução e que se forma em camadas sobre a superfície da terra em temperaturas normais em forma não consolidada. Neste sentido, rocha sedimentar é definida como “rocha resultante da consolidação de sedimentos inconsolidados que se acumulam em camadas”. Tais sedimentos inconsolidados são convertidos em rochas através dos processos de diagênese e litificação, os quais incluem a

compactação e cimentação dos minerais desagregados (HALDAR, 2020c; KLEIN; DUTROW, 2012; SLATT, 2013).

As rochas sedimentares silicáticas (arenitos e folhelhos) são derivados do intemperismo de rochas preexistentes em fragmentos de vários tamanhos. O intemperismo geralmente ocorre em regiões montanhosas onde chuva e neve podem reagir com a rocha para fragmentá-la fisicamente. Os fragmentos são transportados e depositados em vários ambientes. Com o decorrer do tempo, mais material é depositado e o material antigo fica soterrado. Após o soterramento, os sedimentos se tornam litificados em um conglomerado (SLATT, 2013).

As rochas sedimentares são distinguidas em três classes: *i*) clásticas: formadas a partir da fragmentação e posterior deposição de rochas pré-existentes (ex.: arenito); *ii*) químicas: formadas pela precipitação química, como a de carbonatos (ex.: calcário, dolomita) ou como evaporitos (ex.: gesso, anidrita e silvita) e; *iii*) orgânicas: formadas por precipitação biológica ou acumulação de material orgânico (ex: turfa, carvão, calcário) (SCHÖN, 2015).

A base primária para a classificação de rochas sedimentares clásticas é o diâmetro das partículas ou grãos constituintes. Duas outras propriedades mensuráveis usadas para caracterizar os sedimentos são “circularidade e esfericidade”. Juntas essas propriedades constituem os principais “atributos texturais” das rochas sedimentares clásticas (MANGOLD et al., 2017).

2.3.3. Rochas metamórficas

Rochas metamórficas são o produto do metamorfismo de rochas pré-existentes (ígneas, sedimentares, metamórficas). Quando há perturbação nas condições de pressão e temperatura, os minerais podem se tornar instáveis e tendem a originar novos minerais, mais estáveis nas condições vigentes. Isso resulta em mudanças mineralógicas, estruturais e texturais (GHENT, 2003).

São caracterizadas visualmente por, na maioria dos casos, apresentarem alinhamento dos minerais ao longo de superfícies planas. Com o aumento na temperatura de metamorfismo, a recristalização de minerais irá originar xistos de granulometria mais grossa com minerais alinhados em camadas paralelas que é conhecido como xistosidade (HALDAR, 2020d; KLEIN; DUTROW, 2012).

Diferentes processos metamórficos (metamorfismo regional, metamorfismo de contato, metamorfismo cataclástico, etc.) e a grande variedade de rochas originais resultam num amplo espectro de rochas metamórficas. Membros típicos das rochas metamórficas são os filitos, xistos, gnaisses, skarns, mármore, quartizitos, serpentinitos e anfibolitos (SCHÖN, 2015).

O metamorfismo dinâmico, cinético ou cataclástico acontece devido à, principalmente, deformações mecânicas de longo prazo sob mudanças de temperatura. O aumento de temperatura é gerado devido ao atrito de fricção que ocorre dentro da falha. As rochas magmáticas cataclásticas são formadas pela pressão mecânica exercida sobre rochas pré-existentes, durante a movimentação das placas tectônicas. A pressão é causada pela muito alta e localizada de energia cinética (WINTER, 2021).

O metamorfismo de contato (térmico) ocorre numa grande variação de temperatura promovida pelo contato do magma com rochas mais frias da litosfera numa pressão relativamente baixa. O metamorfismo de contato pode ser compreendido como as mudanças na composição da rocha original que são ocasionadas pelo aumento da temperatura devido ao contato com o magma (ZHAO, 2021).

O metamorfismo regional é causado pelo aumento da pressão e da temperatura cobrindo uma grande área ou região da crosta continental. O processo está normalmente associado à cadeia de montanhas, principalmente nas zonas de subducção com gradiente geotérmico. O gradiente geotérmico aumenta gradualmente a temperatura em cerca de 1 °C a cada 33-40 m de

profundidade. A pressão também aumenta proporcionalmente à profundidade. O aumento da pressão em profundidade também pode se dar pelos movimentos tectônicos como a colisão de massas continentais ou entre duas placas tectônicas. Isso causa forte compressão e flexibilização das rochas (FEENSTRA; FRANZ, 2015).

O metamorfismo plutônico ocorre sob temperaturas muito altas e forte pressão nas camadas mais profundas da litosfera, geralmente ocorrendo a fusão parcial de rochas pré-existentes devido à influência das altas temperaturas. As condições são semelhantes às condições ígneas (HALDAR, 2020d).

2.4. Intemperismo

O Intemperismo é a fonte primária de todos os elementos essenciais para os organismos, exceto nitrogênio e carbono. Pode ser compreendido como a decomposição de rochas terrestres, solos e seus minerais constituintes por meio do seu contato direto e indireto com a atmosfera, hidrosfera, criosfera e biosfera. O intemperismo é consequência de dois processos: quebra mecânica e dissolução química. A quebra mecânica ocorre em decorrência de processos físicos que implicam na fragmentação de materiais. O intemperismo químico envolve o ataque direto de rochas por produtos químicos atmosféricos ou produzidos biologicamente e é comumente mediado pela água. O ataque químico leva à dissolução da rocha que pode ser acelerada por ácidos derivados principalmente da atmosfera, plantas, bactérias e poluição (GISLASON; OELKERS, 2011).

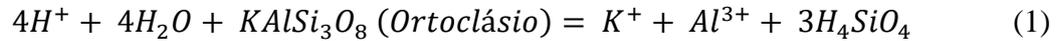
No intemperismo físico, primeiro há a fratura da rocha, que gradualmente prossegue para sua desintegração em partículas minúsculas, mas sem qualquer alteração química. Este processo resulta essencialmente da mudança de tensão nas camadas próximas à superfície. Quando a tensão aumenta de forma a exceder a resistência da rocha, ela se desintegra. Mudanças nas condições de tensão são causadas pelos seguintes processos: *i*) remoção das rochas sobrejacentes por erosão; *ii*) congelamento de água em fissuras; *iii*) crescimento de cristais; *iv*) mudanças de volume da rocha devido a variações da temperatura; *v*) ação das plantas, principalmente das raízes das árvores (ZÁRUBA; MENCL, 1976).

O intemperismo químico de rochas é um processo termodinâmico espontâneo (isto é, irreversível), que conduz a um estado mais estável para materiais naturais sob um determinado conjunto de condições (por exemplo, temperatura e pressão). Resulta da reação de soluções aquosas, ácidas e oxidantes com os minerais presentes em rochas e solos. Os principais agentes do intemperismo químico são a água da chuva, oxigênio, dióxido de carbono e ácidos orgânicos. A taxa e a intensidade do intemperismo químico dependem principalmente da temperatura e da precipitação. A petrografia das rochas também exerce influência sobre a intensidade do intemperismo (VIERS et al., 2014).

Em seu estudo sobre intemperismo de rochas, Goldich (1938) concluiu que a resistência dos minerais ao intemperismo apresenta relação com a série de Bowen e estabeleceu o conceito de princípio de estabilidade. Ele sugere que a diferença entre as condições de equilíbrio no momento da formação e aquelas existentes na superfície terrestre governa a ordem de estabilidade. Sendo assim, aqueles minerais formados em condições de elevada temperatura e pressão são mais instáveis em condições naturais de pressão e temperatura, sendo mais propensos ao intemperismo.

As alterações químicas causadas pelo intemperismo são predominantemente de natureza exotérmica, havendo a formação de minerais secundários com a liberação de calor, como no caso da oxidação. É frequente em minerais contendo ferro bivalente (Fe^{2+}) que é oxidado para Fe^{3+} e liga-se à íons de OH^- para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Este fenômeno pode ser observado visualmente em muitas rochas que apresentam coloração marrom-amarelada em sua superfície.

As reações de dissolução de minerais são frequentemente consideradas como reações de hidrólise pois, durante a reação de dissolução, água é consumida. Por exemplo na dissolução do ortoclásio em solução ácida, quatro mols de água são necessários para cada mol de ortoclásio dissolvido. Na Equação 1 os prótons mostram-se importantes na determinação do equilíbrio da hidrólise de um mineral silicático (BLOOM; NATER, 1991):



A hidratação é essencialmente um processo em que água é incorporada na composição química dos minerais anidros, com conseqüente aumento de volume. Remanescentes hidratados foram observados na estrutura de feldspatos intemperizados naturalmente (TAZAKI; FYFE, 1987) e em laboratório (NATER; BOUABID, 1990) por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Há a expansão da rede cristalina na borda dos cristais após a hidratação. Estruturas semelhantes à fios também se formam, aparentemente por perda de cátions de equilíbrio de carga.

A carbonatação é um processo de intemperismo no qual carbonatos e bicarbonatos secundários são produzidos pela combinação do dióxido de carbono com alguns produtos do intemperismo, como óxidos de cálcio, magnésio, potássio e outros elementos. O início da maioria dos processos de carbonatação mineral é a dissolução e hidratação de CO_2 , formando ácido carbônico, como indicado na Equação 2 (RACKLEY, 2017).



O ácido carbônico é um ácido diprótico fraco, produzindo dois prótons sob sucessivas dissociações (GISLASON et al., 2010).



As constantes de equilíbrio para essas desprotonações são conhecidas como constantes de dissolução do ácido, K_{a1} e K_{a2} . São dadas em termos de concentração de equilíbrio por (MA; YOON, 2015):

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (5)$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (6)$$

Estas constantes são geralmente expressas na forma logarítmica como (MA; YOON, 2015):

$$pK_a = -\log K_a \quad (7)$$

A 30 °C esses valores são de $pK_{a1} = 6,33$ e $pK_{a2} = 10,29$. O pK_a é relacionado com o pH por meio da equação de Henderson Hasselbalch (MA; YOON, 2015):

$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \right) \quad (8)$$

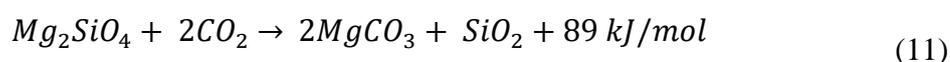
$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \right) \quad (9)$$

A reação de carbonatação mais simples ocorre quando um óxido de metal, como óxido de magnésio, reage com CO₂ para produzir carbonato de magnésio (RACKLEY, 2017):

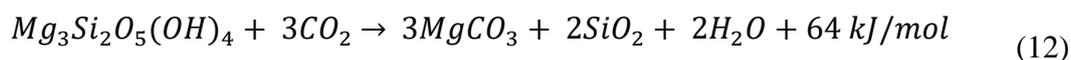


O átomo de carbono em um carbonato está em seu estado de energia mais baixo. A consequência termodinâmica é que a reação de carbonatação é exotérmica, com o excesso de energia sendo liberado na forma de calor. As rochas silicáticas são uma fonte de óxidos de metal, em particular as rochas máficas e ultramáficas. A seguir são apresentados dois exemplos de reações de carbonatação de minerais (BOBICKI et al., 2012).

Olivina (fosterita):



Serpentina



Em uma reação em meio aquoso, o segundo produto final geralmente será o ácido ortossilícico (H₄SiO₄) em vez de dióxido de silício (SiO₂) (RACKLEY, 2017).

As raízes das plantas e os microrganismos secretam muitos ácidos orgânicos no solo, que influenciam o intemperismo químico por meio da acidificação do meio e pela capacidade de quelar íons. No processo de quelação, os ácidos orgânicos combinam-se com íons metálicos, como o ferro férrico (Fe³⁺) e alumínio (Al³⁺), tornando-os solúveis e móveis. A quelação diminui a concentração de íons inorgânicos na superfície do mineral, promovendo o desequilíbrio entre as formas minerais primárias e dissolvidas, acelerando o intemperismo (CHAPIN; MATSON; MOONEY, 2002).

Especiação química, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), consiste na distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema. Pode ser considerada como a distribuição de diferentes espécies de um dado elemento químico numa amostra, considerando as espécies complexadas e não complexadas e a distinção entre os diferentes estados de oxidação. A especiação química dos metais da solução do solo é dominada pela tendência de metais e ligantes interagirem por meio de atração eletrostática (iônica) e ligação covalente.

As associações metal-ligante podem ser classificadas aproximadamente como par de íons, um complexo ou um quelato, dependendo da força de associação. Os pares de íons são associações fracas entre metais iônicos e ligantes que são completamente baseadas na atração eletrostática. Os verdadeiros complexos metal-ligantes são de esfera interna de modo que o ligante substitui parcial ou totalmente a camada de hidratação do metal, e desse modo não há molécula de água entre o metal e os centros do ligante. A complexação geralmente surge da combinação de atração iônica e ligação covalente entre o metal e o ligante (PARKER; REICHMAN; CROWLEY, 2015).

2.5. Uso de Pó de Rocha Silicática como Fonte de Nutrientes para Plantas Cultivadas

São conhecidos 92 elementos químicos de ocorrência natural, cerca dos quais 60 são encontrados em plantas (RESH, 2013). Entretanto, muitos desses elementos não são considerados essenciais. Para ser considerado como tal, os elementos devem atender aos

seguintes requisitos: *i*) na sua ausência, a planta não pode completar seu ciclo de vida; *ii*) a planta apresenta sintomas de deficiência na ausência de determinado elemento, mesmo que os demais nutrientes estejam em quantidades adequadas; *iii*) apenas o elemento específico pode reverter os sintomas, não havendo outro elemento que o substitua; *iv*) O elemento está diretamente envolvido na nutrição ou metabolismo da planta (ARNON; STOUT, 1939).

Atualmente são conhecidos 17 elementos que obedecem aos critérios de essencialidade. Esses elementos são divididos em duas categorias, de acordo com o montante exigido pela planta. Aqueles exigidos em quantidades relativamente grandes são denominados de macronutrientes, enquanto que aqueles requeridos em pequenas quantidades são denominados de micronutrientes. Na categoria dos macronutrientes estão inclusos nove elementos: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S). Os micronutrientes são compostos por oito elementos: boro (B), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo), Cloro (Cl) e níquel (Ni). Alguns nutrientes adicionais são necessários para algumas plantas ou sob condições ambientais particulares: cobalto (Co), sódio (Na), silício (Si), selênio (Se) e alumínio (Al) (TSUKAGOSHI; SHINOHARA, 2019).

Nutrientes essenciais para as plantas ocorrem em variadas concentrações em rochas silicáticas. Dentre estes, o K tem sido o mais amplamente estudado. Propostas para o uso de rochas e minerais silicáticos como fontes de nutrientes são debatidas há mais de um século. O primeiro trabalho sobre rochas silicáticas ricas em potássio como fonte do nutriente levou a uma patente em 1847 por Tilghman (1847). O processo foi baseado na moagem de um feldspato rico em K com carbonato de cálcio e sulfato de cálcio. Entretanto, Lloyd (1918) indicou que é economicamente inviável extrair K de rochas silicáticas para produzir fertilizantes, apesar da disponibilidade de vários métodos diferentes.

Um dos principais problemas associados ao uso de pó de rocha como fonte de K (ou outros nutrientes) é a falta de ensaios experimentais robustos que sejam consistentes em termos de seu desenho agrônomico e mineralógico (MANNING, 2010). Revisão da literatura foi realizada por Harley e Gilkes (2000). De acordo com os autores, para que o pó de rocha silicática seja um fertilizante eficiente, é necessária a liberação de cátions nutrientes à uma taxa que atenda a demanda da planta, promovendo adequado desenvolvimento. Os autores afirmam que um requisito básico para aumentar a eficiência agrônômica destes minerais é o desequilíbrio da solução do solo em relação aos nutrientes do mineral e que os processos de absorção de nutrientes com o aumento da concentração de H^+ da solução e a exsudação de compostos orgânicos complexos, desempenham papel importante na dissolução mineral.

A Tabela 1 lista os principais minérios de fertilizantes potássicos, assim como alguns minerais silicáticos portadores de potássio. É assumido que a dissolução de feldspatos e feldspatóides se dá de maneira muito lenta. Sua aplicação ao solo recorrentemente não implica em benefícios às culturas, principalmente quando comparado com fertilizantes potássicos convencionais que, sendo sais, são prontamente solúveis, alterando profusamente a concentração de K em solução, prontamente disponível. Portanto, não há dúvidas de que os sais solúveis convencionais continuarão a dominar na agricultura em países desenvolvidos (MANNING, 2010).

O uso de minerais portadores de K ou fertilizantes constituídos em rocha silicática em práticas agrícolas tradicionais foi considerado ineficiente pela baixa solubilidade, implicando em baixa disponibilidade de nutrientes em formas passíveis de absorção por plantas, além da necessidade de aplicar grandes quantidades de rocha cominuída, o que pode inviabilizar financeira e metodologicamente sua aplicação (BASAK et al., 2017).

É importante salientar que problemas ambientais que afetam a saúde e a segurança humana são um dos vários impactos socioeconômicos associados à mineração. Outros fatores podem incluir economia, renda, emprego, educação, uso da terra, demografia e direitos

humanos. Os efeitos podem ser positivos ou negativos e podem ocorrer em diferentes escalas. Os impactos negativos ocorrem, mais comumente, em nível local e são associados a questões ambientais e de saúde humana, reassentamento, discriminação de grupos vulneráveis, desigualdade de renda e questões relacionadas ao uso da terra (ARNOTT et al., 2021; MANCINI; SALA, 2018). Portanto, o assunto deve ser tratado com extrema cautela.

Tabela 1. Fórmula química e concentração de potássio de minerais potássicos e alguns silicatos potássicos formadores de rocha (MANNING, 2010).

Mineral	Formula	% K em peso	% K₂O em peso
Minerais potássicos			
Silvita	KCl	52,35	63,09
Carnalita	MgCl ₂ .KCl.6H ₂ O	14,05	16,94
Kainita	KMgSO ₄ Cl.3H ₂ O	15,69	18,91
Langbeinita	2MgSO ₄ .K ₂ SO ₄	48,84	22,71
Minerais silicáticos			
K-feldspato	KAlSi ₃ O ₈	14,03	16,91
Leucita	KAlSi ₂ O ₆	17,89	21,56
Nefelina	(Na,K)AlSiO ₄	13,00	15,67
Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	9,03	10,88
Biotita	K ₂ Fe ₆ Si ₆ Al ₂ O ₂₀ (OH) ₄	7,62	9,18
Flogopita	K ₂ Mg ₆ Si ₆ Al ₂ O ₂₀ (OH) ₄	9,38	11,30

3. CAPÍTULO I

EFICIÊNCIA DE AGROMINERAIS SILICÁTICOS COMO FONTE DE POTÁSSIO: UMA META-ANÁLISE

3.1. RESUMO

O potássio, ao lado do nitrogênio, é o nutriente exigido em maiores quantidades pelas culturas de interesse agrônomo. As principais reservas de minerais potássicos são restritas a um pequeno número de nações, todas localizadas fora da zona tropical. Devido à grande demanda por fontes alternativas de K por parte da maioria dos países de vocação agrícola, muito tem se discutido sobre a utilização do pó de rochas silicáticas como fonte alternativa deste nutriente. Muitos estudos têm avaliado o efeito da aplicação de pó de rochas sobre o desenvolvimento de plantas. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do pó de rochas silicáticas como fonte de K para plantas cultivadas por meio da síntese destes trabalhos. Para tanto, foi realizada uma revisão sistemática da literatura conforme as recomendações PRISMA com a seguinte pergunta estruturada de pesquisa: “Rochas silicáticas moídas são fontes eficientes de potássio para plantas cultivadas?”. Em seguida foi realizada a meta-análise e computados os tamanhos de efeito como o logaritmo natural da razão de resposta. Dos 161 estudos selecionados, apenas 43 atenderam a todos os critérios de elegibilidade. Os efeitos observados para doses de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha foram menos pronunciados. Neste caso, houve aumento de 12% na produção de biomassa e de 25% no acúmulo de K. A aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de rocha ultramáfica proporcionou acréscimo de 56% sobre a produção de biomassa e de 69% sobre o acúmulo de K em relação ao controle, sem aplicação de K. Não foi observado efeito significativo da aplicação de rochas moídas em granulometria superior a 2 mm. Já a aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ em granulometria inferior a 0,3 mm incrementou em 84% a produção de biomassa e 351% no acúmulo de K em relação ao controle negativo. Quando considerada à aplicação de fertilizante solúvel como tratamento de referência, a aplicação de pó de rocha silicática proporcionou efeito médio de -16% na produção de biomassa e de -47% no acúmulo de K, para todas as doses. Em todas as condições de dose e granulometria, a aplicação de pó de rocha proporcionou produção de matéria seca e acúmulo de K inferiores às proporcionadas pela aplicação de fertilizante solúvel. Porém, quando aplicado, o pó de rocha silicática deve apresentar granulometria inferior a 300 µm e origem máfica ou ultramáfica. Embora a aplicação de pó de rocha silicática tenha efeitos positivos em relação a não aplicação de K sobre todas as variáveis avaliadas, estes efeitos são significativamente inferiores aos proporcionados pela aplicação de fertilizante convencional solúveis para a produção de matéria seca e acúmulo de K. Portanto, o pó de rocha silicática não é um substituto potencial dos fertilizantes solúveis convencionais.

Palavras-chave: Pó de rocha. Nutrição mineral de plantas. Eficiência agrônomo. Rocha silicática. Remineralizador.

3.2. ABSTRACT

Potassium, alongside nitrogen, is the nutrient required in greater amounts by crops of agronomic interest. The main reserves of potassium minerals are restricted to a small number of nations, all located outside the tropical zone. Due to the great demand for alternative sources of K by most agricultural countries, much has been discussed about the use of silicate rock dust as an alternative source of this nutrient. Many studies have evaluated the effect of rock powder application on plant development. The objective of this work was to evaluate the efficiency of silicate rock dust as a source of K for cultivated plants through the synthesis of these works. To this end, a systematic review of the literature was carried out in accordance with the PRISMA recommendations with the following structured research question: “Are ground silicate rocks an efficient source of potassium for cultivated plants?”. Then meta-analysis was performed and effect sizes were computed as the natural logarithm of the response ratio. Of the 161 selected studies, only 43 met all eligibility criteria. The effects observed for doses of up to 5 Mg ha⁻¹ rock dust were less pronounced. In this case, there was an increase of 12% in biomass production and 25% in K accumulation. The application of up to 5 Mg ha⁻¹ of ultramafic rock provided an increase of 56% in biomass production and 69% in accumulation of K in relation to the control, without application of K. No significant effect of the application of ground rocks in granulometry superior to 2 mm was observed. On the other hand, the application of doses higher than 5 Mg ha⁻¹ in granulometry smaller than 0.3 mm increased by 84% the biomass production and 351% in the accumulation of K in relation to the negative control. When considering the application of soluble fertilizer as a reference treatment, the application of silicate rock powder provided an average effect of -16% on biomass production and -47% on K accumulation, for all doses. In all conditions of dose and granulometry, the application of rock powder provided lower dry matter production and K accumulation than those provided by the application of soluble fertilizer. However, when applied, the silicate rock powder must have a granulometry of less than 300 µm and be of mafic or ultramafic origin. Although the application of silicate rock powder has positive effects in relation to the non-application of K on all evaluated variables, these effects are significantly lower than those provided by the application of conventional soluble fertilizers for the production of dry matter and accumulation of K. Therefore, silicate rock powder is not a potential substitute for conventional soluble fertilizers.

Key words: Rock dust. Plant mineral nutrition. Agronomic efficiency.

3.3. INTRODUÇÃO

A adubação potássica apresenta um prognóstico de profundos desafios. Mais de 80% do potássio global é produzido por apenas cinco países do hemisfério norte (Bielorrússia, Canadá, China, Alemanha e Rússia), o que torna muitos países em desenvolvimento dependentes da importação de quase a totalidade do potássio consumido internamente, como é o caso do Brasil (OGASAWARA; KULAIIF; FERNANDES, 2010; SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022). Como é um nutriente exigido em grandes quantidades nos cultivos comerciais, agricultores com poucos recursos em países em desenvolvimento podem fertilizar suas plantações com potássio de maneira insuficiente, devido aos altos custos de aquisição de fertilizantes convencionais. Tal cenário por si só torna urgente a procura por fontes alternativas de K que apresentem boa eficiência, de menor custo, e que possibilitem a diminuição da dependência de países sem reservas solúveis deste nutriente.

Embora as reservas de K altamente solúvel estejam concentradas em um pequeno número de países, a ocorrência de minerais silicáticos portadores de potássio, como é o caso das micas e dos feldspatos, por exemplo, é abundante e amplamente distribuída entre os países localizados nas mais distintas áreas do globo terrestre (ZHAO et al., 2019b). Neste contexto, o estudo aprofundado sobre a eficiência destes materiais se torna extremamente estratégico.

É normalmente assumido que os minerais silicáticos, como os feldspatos por exemplo, se intemperizam numa taxa muito lenta, e que sua aplicação ao solo não resulta em benefício para o desenvolvimento das culturas, principalmente ao serem comparados com fertilizantes potássicos convencionais. Estudos envolvendo rochas silicáticas como fonte de K geralmente são motivados por: *i*) necessidade de fontes alternativas de K em substituição aos sais solúveis para agricultores orgânicos, principalmente em países desenvolvidos; e *ii*) fornecimento de K com menor custo para agricultores em países em desenvolvimento. No entanto, os resultados destes estudos estão dispersos em várias publicações.

A revisão sistemática é uma revisão fundamentada em uma pergunta formulada de forma clara, que utiliza métodos sistemáticos e explícitos para identificar, selecionar e avaliar criticamente pesquisas relevantes, e coletar e analisar dados dos estudos que são incluídos na revisão. Meta-análise é uma técnicas estatísticas que pode ser utilizada em uma revisão sistemática para integrar os resultados dos estudos incluídos (MOHER et al., 2009).

As revisões sistemáticas exigem mais tempo e esforço, mas podem ser usadas para realizar uma revisão abrangente da literatura, identificando artigos potencialmente elegíveis sobre pesquisa agrícola primária e respondendo a certas perguntas específicas. É uma modalidade de revisão da literatura mais completa, eficaz, replicável e menos tendenciosa, que pode levar, com sucesso, a conclusões baseadas em evidências. O número de revisões sistemáticas e meta-análises publicadas nos últimos anos com temas relacionados à pesquisa agrícola e agroambiental mostra que há uma tendência crescente no uso deste tipo de revisão da literatura como forma eficaz de resumir a pesquisa agrícola primária (KOUTSOS; MENEXES; DORDAS, 2019).

A recomendação PRISMA (Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-Análises) consiste em um *checklist* com 27 itens e um fluxograma de quatro etapas (descritos detalhadamente no site <https://prisma-statement.org/>): identificação, seleção, elegibilidade e inclusão. O objetivo das recomendações PRISMA é ajudar os autores a melhorarem o relato de revisões sistemáticas e meta-análises (MOHER et al., 2009).

A etapa de identificação de trabalhos é maximizada por meio de uma pergunta PICOT bem formulada. PICOT é um acrônimo para cinco componentes-chave de uma pergunta de pesquisa: P: população (Qual é o grupo de interesse?); I: intervenção (Qual a principal intervenção ou tratamento de interesse?); C: intervenção de comparação (Intervenção ou tratamento alternativo que se deseja comparar); O: resultado (*outcome*) (Qual o(s) resultado(s)

de interesse?); e T: tempo (Qual o tempo para a expressão do(s) resultado(s) de interesse?) (ECHEVARRIA; WALKER, 2015).

Enquanto a revisão sistemática é considerada como o processo de definição dos melhores estudos metodologicamente desenhados para uma hipótese científica baseada em critérios selecionados, a meta-análise é considerada como o processo estatístico de cálculo de um desfecho baseado nos estudos considerados no âmbito da revisão sistemática. Portanto, a condução de uma revisão sistemática para responder uma questão científica em conjunto com a meta-análise pode levar a conclusões mais seguras (CIPRIANI; GEDDES, 2003).

A meta-análise é a combinação estatística dos resultados de vários estudos em um valor combinado e pode ser uma maneira útil de integrar os resultados dos estudos incluídos e aumentar o poder estatístico da pesquisa primária (SOUSA; RIBEIRO, 2009). Entretanto, a meta-análise pode se tornar enganosa, a menos que seja precedida por uma revisão sistemática da literatura para evitar vieses sistemáticos (AGUINIS; GOTTFREDSON; WRIGHT, 2011).

O tamanho de efeito é um valor obtido por meio da meta-análise que reflete a magnitude do efeito do tratamento. Calcula-se o tamanho de efeito para cada caso e, em seguida, trabalha-se com os tamanhos médios de efeito para avaliar a consistência do efeito entre os estudos e calcular um efeito resumido. Este valor oferece uma maneira prática de resumir a magnitude dos resultados da pesquisa. Nas pesquisas em que o resultado é medido em uma escala física (como comprimento, massa ou área) e é improvável que o resultado seja igual a zero, a razão das médias nos dois grupos pode servir como índice de tamanho de efeito. Esse índice é chamado de razão de resposta (RR), frequentemente reportada como logaritmo natural da razão de resposta (lnRR) (BORENSTEIN et al., 2009). Esta métrica de tamanho de efeito (lnRR) quantifica os resultados de um experimento como a alteração log-proporcional entre as médias de um grupo de tratamento e um grupo controle (LAJEUNESSE, 2015).

Muitos estudos foram feitos sobre o efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas como fonte de K sobre o desenvolvimento de plantas. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do pó de rochas silicáticas como fonte de K para plantas cultivadas por meio da síntese destes trabalhos.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

A pergunta de pesquisa foi elaborada de acordo com os componentes PICOT, em que definiu-se como população todas as espécies de plantas cultivadas; a intervenção foi considerada como a aplicação de pó de rocha silicática como fonte de potássio; como comparadores foram definidos a não aplicação de potássio (controle negativo) e a aplicação de fertilizantes solúveis (controle positivo); como resultado as produções de matéria seca e/ou do produto de interesse comercial assim como o acúmulo de potássio pela planta (potássio absorvido). Em seguida, definiu-se a pergunta estruturada de pesquisa como: “Rochas silicáticas moídas são fontes eficientes de potássio para plantas cultivadas?”.

As buscas das publicações indexadas por bases de dados internacionais foram realizadas nas seguintes plataformas: Oasis (<https://oasisbr.ibict.br/vufind/>), Scopus (<https://www.scopus.com/>), Web of Science (<https://clarivate.com/webofsciencegroup/solutions/web-of-science/>), ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com/>) e Springer Science (<https://link.springer.com/>) para artigos publicados até o dia 20 de outubro de 2020. Foram utilizados filtros de acordo com as áreas do conhecimento, buscando artigos publicados nas áreas das ciências biológicas, agrícolas e ambientais. Os termos de busca foram definidos em “(“*rock powder*” OR “*crushed rock*” OR “*Remineralizer*” OR “*rock dust*” OR “*basalt powder*” OR “*sienite powder*” OR “*phonolite powder*” OR “*glauconite powder*” OR “*granite powder*”) AND (“*crop yield*” OR “*plant* growth*”)”. De posse do resultado da busca, procedeu-se a exclusão de artigos duplicados, obtendo-se 580 artigos científicos.

Na primeira seleção foram considerados títulos e resumos dos artigos, excluindo-se aqueles cujos títulos e resumos indicavam não haver aplicação de pó de rocha silicática e/ou cultivo de plantas. Após esta seleção, permaneceram 169 artigos elegíveis (Tabela 27 - Anexos). Em seguida, foi feita avaliação minuciosa destes artigos, incluindo a seção Material e Métodos dos trabalhos, em que foram considerados os seguintes critérios de elegibilidade: *i*) o trabalho possuir, ao menos, um tratamento com a aplicação de pó de rocha silicática; *ii*) haver a avaliação da produção de matéria seca, de produto de interesse comercial (grãos, frutos, tubérculos, colmos, fibras, etc.) e/ou acúmulo de potássio; *iii*) Aplicação dos princípios da experimentação agrícola (casualização, repetição e controle local) de maneira correta; *iv*) haver aplicação de pó de rocha silicática como fonte de potássio de maneira isolada, sem a associação a outros fertilizantes ou insumos que possam interferir nos resultados. Ao término desta etapa, permaneceram 91 artigos científicos aptos à extração de dados (Tabela 27 - Anexos).

Na extração dos dados foram considerados os trabalhos com as seguintes variáveis da resposta de interesse, apresentadas pela média acompanhada da medida de dispersão e do número de repetições: *i*) produção de matéria seca da parte aérea ou total; *ii*) produção comercial (grãos, frutos, tubérculos, colmos e, ou fibras, etc.); e *iii*) acúmulo de potássio na parte aérea ou total. Foram documentadas algumas variáveis referentes às condições experimentais, tais como: tipo, granulometria e dose da rocha, K disponível no solo, duração e condição do experimento (câmara de crescimento, casa de vegetação ou campo).

Foram estipulados dois níveis de dose de pó de rocha ($\leq 5 \text{ Mg ha}^{-1}$ ou $> 5 \text{ Mg ha}^{-1}$), três níveis de granulometria ($\emptyset < 0,3 \text{ mm}$, \emptyset entre $0,3$ e 2 mm e \emptyset superior a 2 mm), três níveis de K disponível no solo definidos por meio de Resende et al. (2016) (baixo: $< 40 \text{ mg dm}^{-3}$; médio: $40 - 80 \text{ mg dm}^{-3}$; alto: $> 80 \text{ mg dm}^{-3}$), três níveis de duração: (curta: < 150 dias; média: entre 150 e 365 dias; longa: > 365 dias). Quanto ao tipo de rocha, inicialmente foram divididas em três categorias: ígneas, metamórficas e sedimentares. As rochas ígneas foram subdivididas, de acordo com o teor de SiO_2 , em: félsicas: $\text{SiO}_2 > 65\%$; intermediárias: entre $52,5$ e 65% de SiO_2 ; máficas: entre 45 e $52,5\%$ de SiO_2 ; e ultramáficas: $\text{SiO}_2 < 45\%$. As rochas metamórficas foram divididas em xistosas (clivagem bem desenvolvida e granulometria fina. ex.: xistos,

micaxistos e ardósias) e massivas (não ocorre xistosidade. ex: gnaiss). As rochas sedimentares não foram subdivididas totalizando assim sete grupos de rocha.

Dos 91 artigos eleitos, foi possível realizar extração de dados em 43 deles pois nos demais não houve apresentação da média, ou da dispersão, ou do número de repetições, ou foi verificada a infração de, ao menos, um dos quatro critérios de elegibilidade (Tabela 26 - Anexos). Considerando a não aplicação de K como controle negativo (referência), foram obtidos 217 casos de produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) em 27 artigos, 37 casos de produção comercial em 11 artigos e 108 casos de acúmulo de potássio em 21 artigos. Considerando a aplicação de KCl como controle positivo (referência positiva), foram extraídos 65 casos de produção de biomassa em 10 artigos, 18 casos de produção comercial em cinco artigos e 32 casos de acúmulo de K em oito artigos.

O logaritmo natural da razão de resposta ($\ln(R)$) foi calculado como o tamanho de efeito, representando os efeitos da aplicação de pó de rocha silicática na MSPA, produção comercial e acúmulo de potássio em plantas cultivadas comparado à não aplicação de potássio, e também comparado à aplicação de fertilizante potássico solúvel. O logaritmo natural da razão de resposta foi obtido através da Equação 13 (BLOUIN et al., 2019; WANG et al., 2021, 2022):

$$\ln(R) = \ln\left(\frac{\bar{X}_t}{\bar{X}_c}\right) \quad (13)$$

Em que \bar{X}_t e \bar{X}_c são as médias das variáveis resposta para o grupo que recebeu a aplicação de pó de rocha e para o grupo controle, respectivamente.

A variância (Var) do tamanho de efeito foi calculada conforme Equação 14:

$$Var(\ln(R)) = \frac{SD_t^2}{nt \times \bar{X}_t^2} + \frac{SD_c^2}{nc \times \bar{X}_c^2} \quad (14)$$

em que SD_t e SD_c são os desvios padrões do grupo de intervenção e do grupo controle, respectivamente, e nt e nc são os tamanhos amostrais do grupo de intervenção e do grupo controle, respectivamente.

Como os estudos apresentavam precisão estatística diferente, o tamanho de efeito geral [$\ln(R)_+$], o peso (w_i) e a variância (Var) de $\ln(R)_+$ e o intervalo de confiança (95%IC) de $\ln(R)_+$ foram calculados baseados nas seguintes equações (BORENSTEIN et al., 2009):

$$\ln(R)_+ = \frac{\sum_{i=1}^k w_i \cdot \ln(R_i)}{\sum_{i=1}^k w_i} \quad (15)$$

$$w_i = \frac{1}{Var(\ln(R_i))} \quad (16)$$

$$Var(\ln(R)_+) = \frac{1}{\sum_{i=1}^k w_i} \quad (17)$$

$$\ln(R)_+ (95\% IC) = \ln(R)_+ \pm 1.96\sqrt{Var(\ln(R)_+)} \quad (18)$$

O intervalo de confiança é uma medida de imprecisão do verdadeiro tamanho de efeito na população de interesse (diferença entre duas médias) estimado na amostra de estudo. É importante para indicar a incerteza ou imprecisão do tamanho de efeito calculado. O intervalo de confiança de 95% é o mais comumente relatado na literatura (PATINO; FERREIRA, 2015).

Como Q de heterogeneidade mostrou significância para todas as variáveis ($p < 0,01$), um modelo de efeito aleatório foi adotado, conforme Duffy et al. (2017). As análises meta-analíticas foram feitas com o pacote estatístico metafor (VIECHTBAUER, 2010) e os gráficos gerados com o pacote ggplot2 (WICKHAM, 2016) em ambiente R (R CORE TEAM, 2021).

Nos gráficos, as barras horizontais representam o intervalo de confiança de 95% do tamanho de efeito. No caso de sobreposição entre duas barras de erro, considera-se que não há diferença significativa entre os tamanhos de efeito, caso contrário considera-se que há diferença significativa. Se houver sobreposição entre a barra do intervalo de confiança e o eixo Y ($\ln(R) = 0$), considera-se que não há diferença entre o grupo controle e o grupo experimental, caso contrário é considerada diferença significativa. Quando constatada diferença significativa entre doses para uma determinada variável, foi realizado o desdobramento dos demais moderadores dentro dos níveis de dose.

Para avaliar a confiabilidade dos tamanhos de efeito calculados foi aplicada a análise de viés. Três abordagens foram usadas: (i) a forma dos gráficos de funil, (ii) correlação e regressão entre o tamanho de efeito e o erro padrão, e (iii) os números seguros de Rosenthal e Orwin.

O gráfico de funil foi plotado com os tamanhos de efeito de cada caso no eixo x e, no presente caso, com os respectivos erros padrão no eixo y. Estudos mais precisos (com menor erro padrão) foram apresentados no topo do gráfico e geralmente se agruparam em torno do tamanho de efeito médio. Estudos menos precisos (maior erro padrão) foram apresentados na parte inferior do gráfico e tenderam a se espalhar por uma ampla faixa de valores. Esse padrão se assemelha a um funil. Na ausência de viés de publicação, os estudos foram distribuídos simetricamente em relação ao tamanho médio do efeito, uma vez que o erro amostral é aleatório (HALL; ROSENTHAL, 1995; WILLIAMSON, 1987).

Vários testes de assimetria de gráfico de funil têm sido sugeridos na literatura, incluindo o teste de correlação de postos baseado no tau de Kendall (BEGG; MAZUMDAR, 1994) e o teste de correlação de Egger (1997). A ideia entre os testes é a mesma: se houver uma relação entre os tamanhos de efeito observados e o preditor escolhido (os preditores sugeridos incluem o erro padrão, a variância de amostragem e o tamanho da amostra ou suas transformações), geralmente há assimetria no gráfico de funil, o que, por sua vez, pode indicar viés de publicação.

O método de Rosenthal calcula o número de estudos com média de resultados nulos que teriam que ser inclusos ao conjunto de resultados observados para reduzir o nível de significância combinado (valor p) para um nível alfa específico, aqui definido em 0,05. Em outras palavras, o número seguro de Rosenthal expressa o número de estudos com efeito nulo necessários para tornar o tamanho de efeito geral $[\ln(R)_+]$ não significativo, numa significância de 0,05 (IC = 95%), para uma determinada variável. O cálculo foi baseado no método de Stouffer para combinar valores de p conforme descrito em Rosenthal (1979).

O método de Orwin (Orwin, 1983) foi usado para calcular o número de estudos com média de resultados nulos que teriam que ser adicionados ao conjunto de resultados para reduzir, ou aumentar, o tamanho de efeito geral $[\ln(R)_+]$ a um determinado valor alvo. Definiu-se como alvo algum valor que reflita um resultado considerado praticamente irrelevante. No presente estudo, foi adotado 0,01 (acréscimo de 1%) como valor alvo para o tamanho de efeito geral no teste de Orwin. Portanto, neste trabalho, o número de Orwin representou o número de estudos que precisam ser inclusos à meta-análise para tornar o tamanho de efeito geral $[\ln(R)_+]$ igual a 0,01, para cada uma das variáveis resposta.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Controle negativo como população de referência

Considerando o efeito médio geral da aplicação de pó de rocha, foi observado incremento significativo médio de 19% de produtividade ($p < 0,05$), 30% na produção de biomassa ($p < 0,01$) e de 108% no acúmulo de potássio ($p < 0,01$) em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K (Figura 1). O tamanho de efeito estimado para a produção de massa seca foi estatisticamente semelhante ao observado para a produtividade comercial, enquanto o acúmulo de potássio foi a variável mais influenciada pela aplicação de pó de rocha.

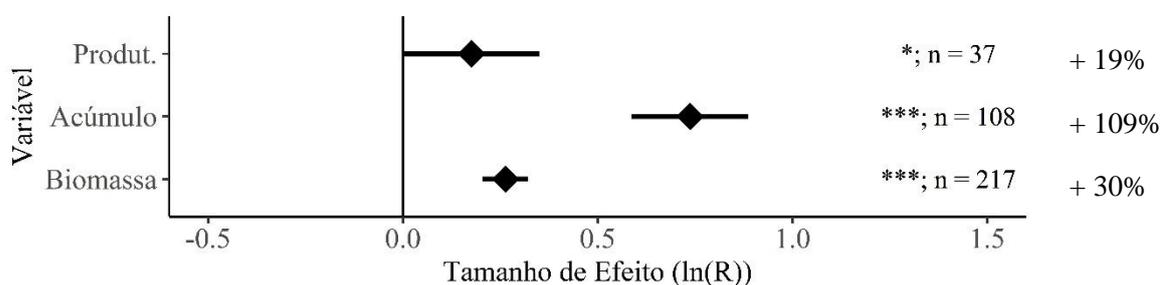


Figura 1. Efeito médio da aplicação de pó de rochas silicáticas na produtividade comercial (Produt.), no acúmulo de potássio e na produção de massa seca (Biomassa) de plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Os losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

A aplicação de doses superiores a 5 Mg ha^{-1} de pó de rocha silicática proporcionou incremento de 41% na produção de biomassa e de 206% no acúmulo de K em relação ao controle sem nenhuma adubação, ambos em nível de significância inferior à 0,1% (Figura 2). Para as variáveis mencionadas, o incremento foi significativamente menor quando aplicadas doses $\leq 5 \text{ Mg ha}^{-1}$. Nesta condição de dose houve aumento de 12% na produção de biomassa e de 25% no acúmulo de K. Não foi observada diferença significativa entre os níveis de dose quanto a produtividade comercial. Porém, ressalta-se o intervalo de confiança relativamente amplo e o pequeno número de casos ($n = 9$) do tamanho de efeito médio de doses superiores a 5 Mg^{-1} . O tamanho médio de efeito da aplicação de até 5 Mg de pó de rocha sobre a produtividade comercial é composto por um número maior de casos ($n = 28$) e apresenta um intervalo de confiança mais estrito. Neste intervalo de dose, pode-se afirmar que houve aumento médio de 41% da produtividade comercial em decorrência da aplicação de pó de rocha silicática, em relação ao controle sem adubação.

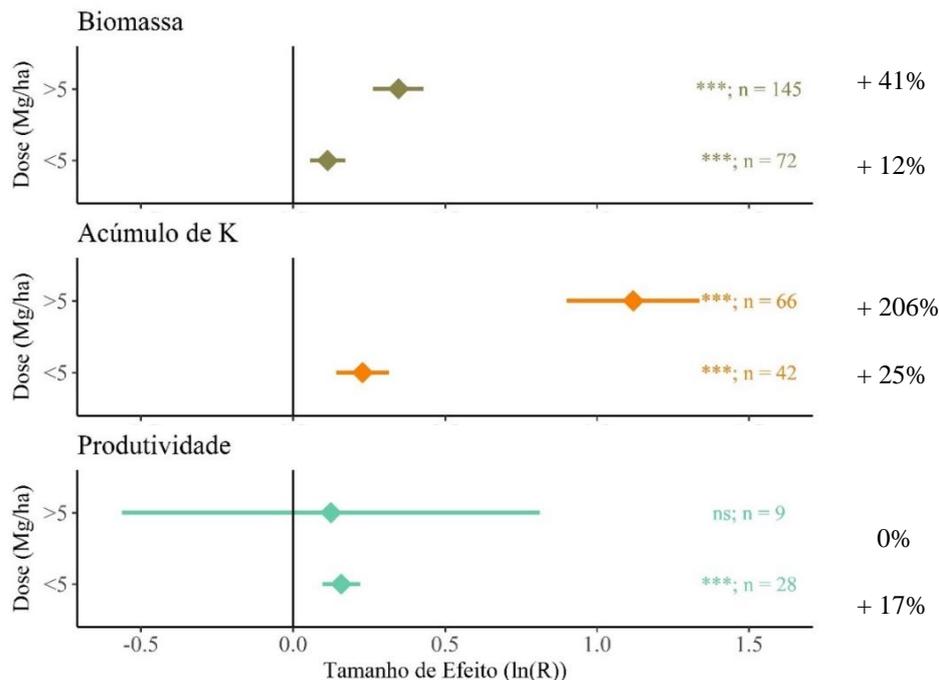


Figura 2. Influência da aplicação de dois níveis de pó de rochas silicáticas sobre a produção de matéria seca (Biomassa), acúmulo de potássio e produtividade comercial de plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Os losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais ao intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Considerando-se apenas a aplicação de até 5 Mg ha^{-1} de pó de rocha, constatou-se eficiência positiva e significativa na produção de biomassa com o uso de rochas metamórficas xistosas (+113%) e ultramáficas (+56%), e no acúmulo de K com a aplicação de rochas máficas (+127%), ultramáficas (69%) e félsicas (28%) (Figura 3). A aplicação até 5 Mg ha^{-1} de pó de rochas silicáticas sedimentares não promoveu incrementos significativos em ambas as variáveis. Entretanto, os resultados devem ser interpretados com a ressalva de que o número de casos dentro de cada classe de rocha, com exceção das rochas félsicas, foi bem pequeno.

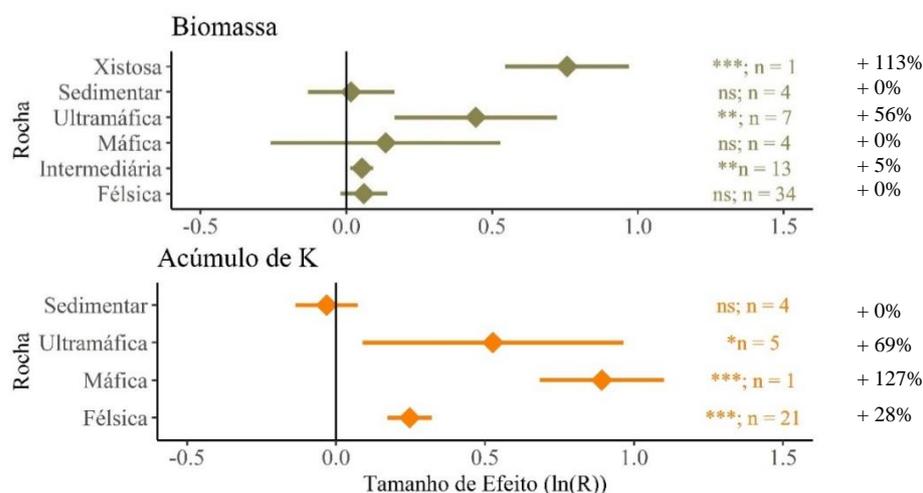


Figura 3. Influência da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha, de acordo com o grupo de rocha, na produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Os losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Nos casos em que a aplicação de pó de rocha silicática excedeu a dose de 5 Mg ha⁻¹, houve incremento significativo da produção de biomassa em todos os grupos de rocha avaliados, exceto para as rochas silicáticas sedimentares (Figura 4). O grupo de rochas metamórficas xistosas apresentou o resultado mais positivo, porém só há um caso para este grupo. As rochas metamórficas massivas e ultramáficas foram aquelas com resultados mais positivos de produção de biomassa (+190% e +130%, respectivamente) a diferir significativamente dos grupos de rochas félsicas (+27%), intermediárias (+35%), máficas (+53%) e sedimentares (0%). O resultado mais expressivo para o acúmulo de K foi observado no grupo de rochas metamórficas massivas, com um incremento de 1.708%. Os grupos de rochas sedimentares, máficas e intermediárias não apresentaram incrementos significativos no acúmulo de K, enquanto que os grupos de rochas metamórficas xistosas, ultramáficas e félsicas incrementaram em, respectivamente, 335%, 325% e 158% a variável mencionada.

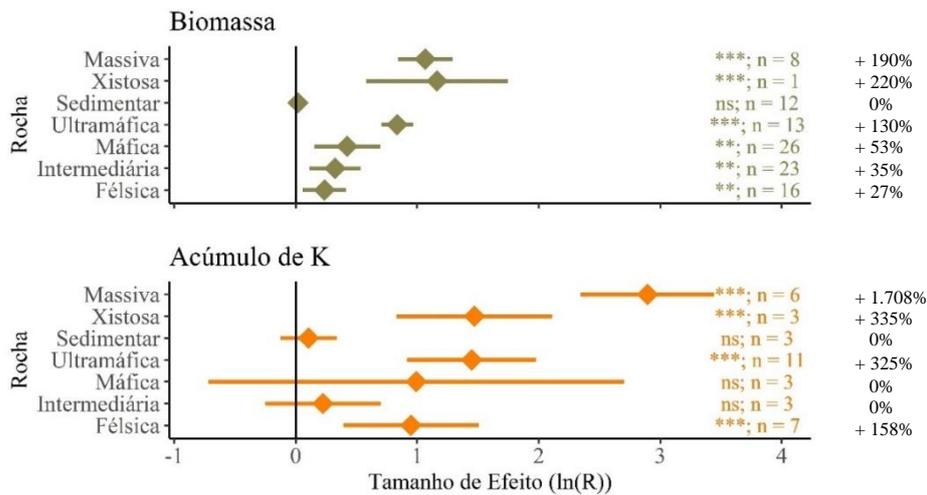


Figura 4. Influência da aplicação do pó de diferentes grupos de rochas silicáticas em doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ sobre a produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de potássio em plantas cultivadas em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Considerando-se a granulometria do pó de rocha como moderador, o incremento médio na produção de biomassa quando aplicado até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha em ambas as granulometrias avaliadas foi nulo (Figura 5). A aplicação de pó de rochas silicáticas em granulometria inferior a 0,3 mm incrementou, em média, 32% o acúmulo de K enquanto que em granulometria entre 0,3 e 2 mm o incremento médio foi de 13% para esta variável, não havendo diferença significativa entre as duas classes de granulometria.

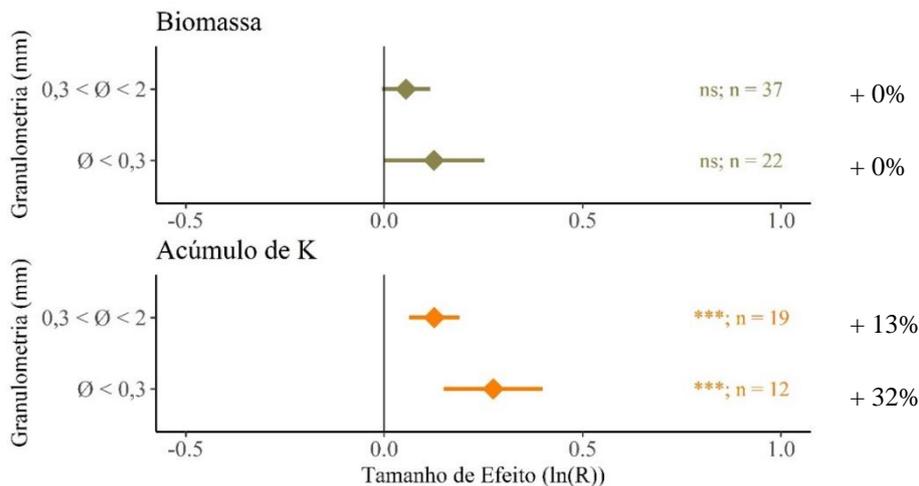


Figura 5. Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em função da aplicação de pó de rochas silicáticas em doses até 5 Mg ha⁻¹ em diferentes granulometrias, em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

A aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ proporcionou incremento médio de 84% na produção de biomassa quando o pó de rocha silicática apresentava granulometria inferior a 0,3 mm, sendo este resultado significativamente superior aos resultados observados para os demais grupos (Figura 6). Materiais com granulometria entre 0,3 e 2 mm proporcionaram aumento de 26% na produção de biomassa enquanto que granulometrias superiores a 2 mm não influenciaram a variável em questão. O efeito mais pujante no acúmulo de K foi observado quando aplicado pó de rochas silicáticas em granulometria inferior a 0,3 mm, com incremento médio de 351% enquanto que na faixa de granulometria entre 0,3 e 2 mm o acréscimo médio foi de 53%.

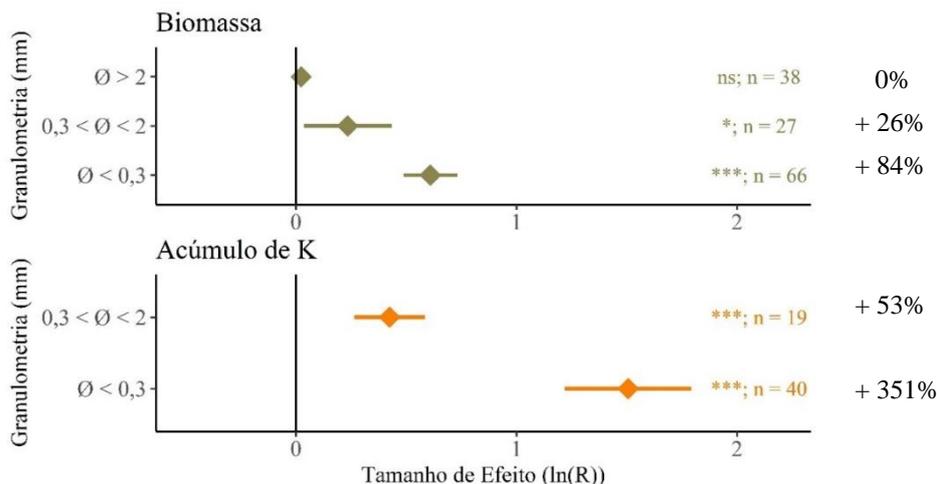


Figura 6. Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em função da aplicação de diferentes granulometrias de pó de rochas silicáticas em doses além de 5 Mg ha⁻¹ em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Em solos com teor alto de K disponível (> 80 mg dm⁻³), não houve influência da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha sobre a produção de biomassa (Figura 7). Neste intervalo de dose, em solos com baixo e médio teores de K disponível, houve acréscimo de 14% e 22%, respectivamente, na produção de biomassa. Incrementos médios de 70%, 32% e 19% no acúmulo de K foram observados em solos com, respectivamente, alto, médio e baixo teor de K disponível no solo. Apesar da grande disparidade, a única diferença significativa é observada entre os efeitos médios obtidos em solos com alto e baixo teor de K disponível. Contudo, deve-se salientar o pequeno número de casos para a categoria de alto K disponível no solo, com apenas duas observações.

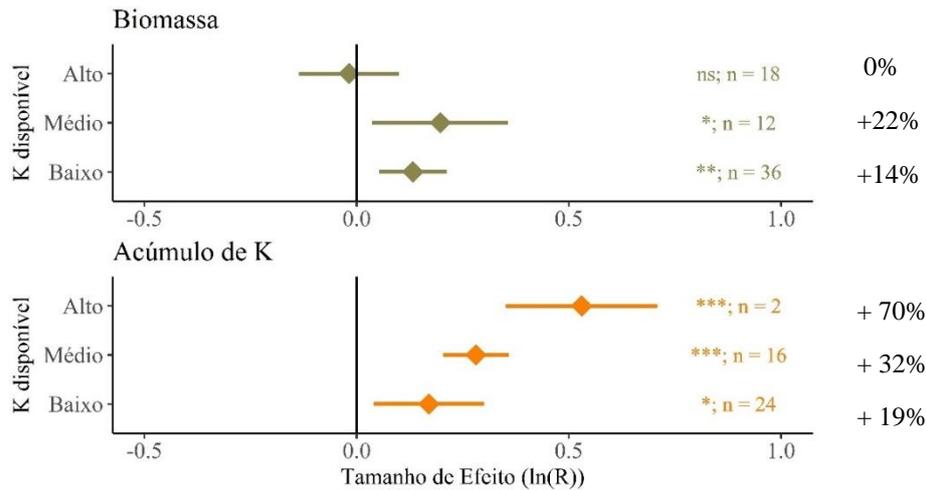


Figura 7. Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em solos com distintos níveis de K disponível (extraível em Mehlich-1, acetato de amônio, resina trocadora de íons e afins) em função da aplicação de pó de rochas silicáticas em doses inferiores a 5 Mg ha^{-1} em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. (Baixo: inferior a 40 mg dm^{-3} ; Médio: entre 40 e 80 mg dm^{-3} ; e Alto: superior a 80 mg dm^{-3}). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Com a aplicação de doses de pó de rochas superiores a 5 Mg ha^{-1} houve incremento na produção de biomassa em todas as categorias de K disponível (Figura 8). Em solos com baixo, médio e alto teores de K disponível os incrementos foram de, respectivamente, 34, 140 e 30%. O acúmulo de K foi influenciado de maneira mais pronunciada em solos com alto teor de K disponível (+1.319%), enquanto que em solos com baixo e médio teores de K disponível os acréscimos foram de 159 e 77%, respectivamente.

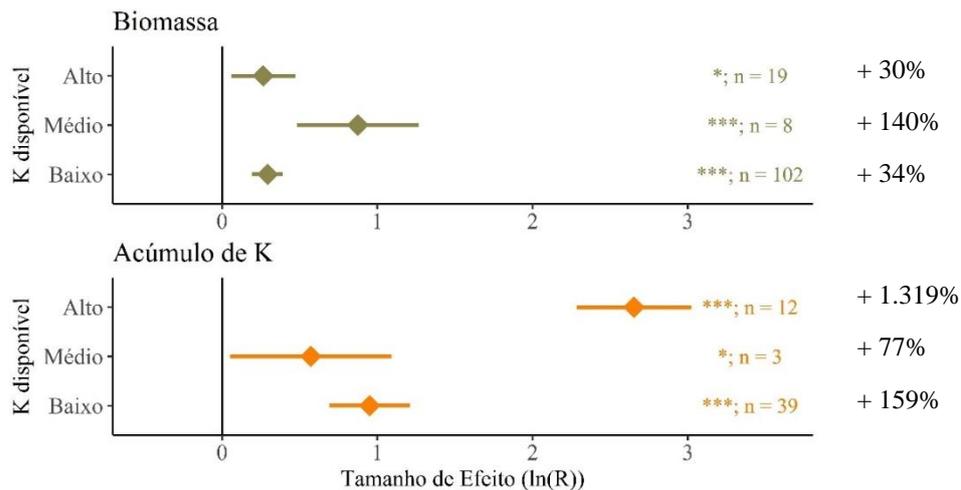


Figura 8. Produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em plantas cultivadas em solos com distintos níveis de K disponível (extraível em Mehlich-1, acetato de amônio, resina trocadora de íons e afins) em função da aplicação de pó de rochas silicáticas em doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ em relação ao tratamento controle, sem aplicação de K. (Baixo: inferior a 40 mg dm⁻³; Médio: entre 40 e 80 mg dm⁻³; e Alto: superior a 80 mg dm⁻³). Categorias adaptadas de Resende et al. (2016). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Em experimentos de curta e longa duração houve incrementos na produção de biomassa na ordem de 16 e 14%, respectivamente, decorrente da aplicação de até 5 Mg de pó de rocha silicática (Figura 9). Nesta categoria de dose, observa-se decréscimo médio de 31% da biomassa em experimentos de média duração. Entretanto, o número de casos foi limitado para este nível de duração (apenas 4). O acúmulo de K foi influenciado positivamente pela aplicação de até 5 Mg de pó de rocha na ordem de 22% em experimentos de curta duração e 36% em experimentos de longa duração. Não houve diferenças significativas entre as classes curta e longa para ambas as variáveis resposta, indicando que não há efeito residual desses materiais.

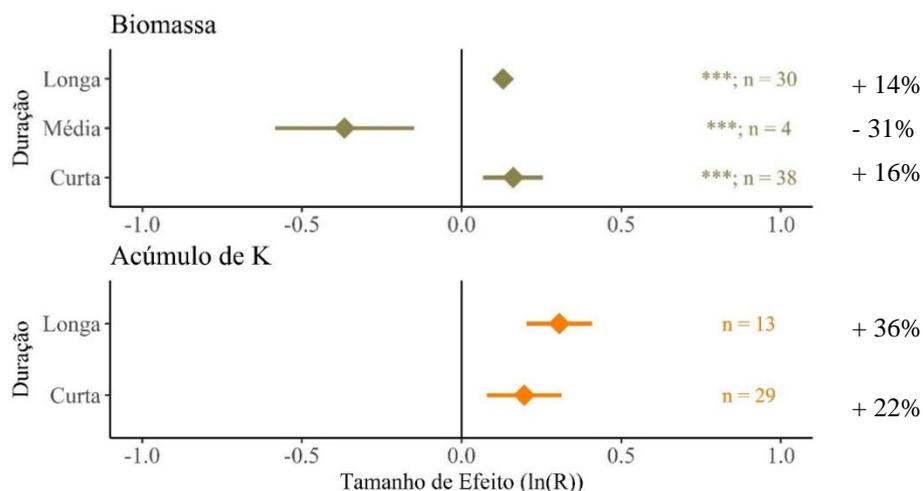


Figura 9. Efeito da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha silicática em experimentos de curta (até 150 dias), média (entre 150 e 365 dias) e longa duração (maior que 365 dias). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

A produção de biomassa em função da aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha não diferiu em relação ao tempo de duração dos experimentos (curta e média duração) (Figura 10). Em relação à variável resposta mencionada, houve acréscimo de 45 e 41% em experimentos de curta e média duração, respectivamente. Considerando o acúmulo de K, os números de casos em experimentos de média e longa duração foram diminutos, sendo mais representativos os casos de experimentos de curta duração. Nesta última categoria, houve acréscimo de 203% no acúmulo de K, não diferindo significativamente das demais classes de duração.

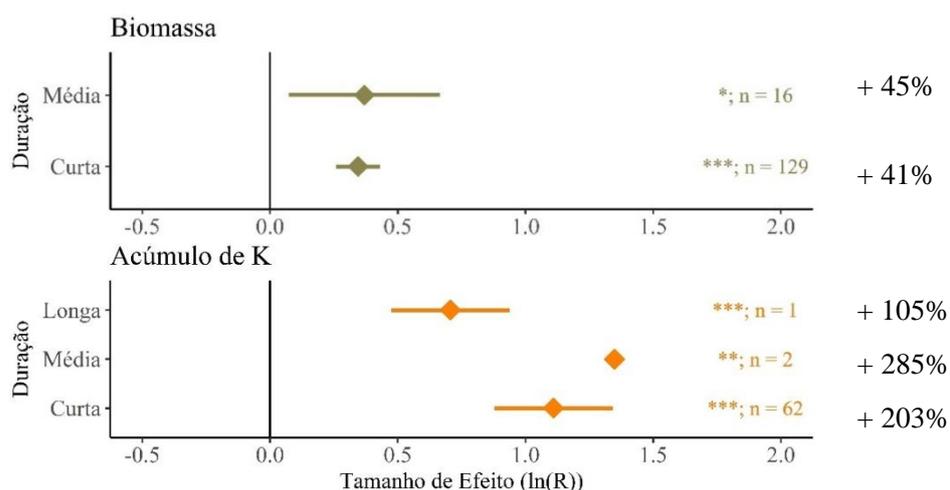


Figura 10. Efeito da aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha silicática em experimentos de curta (até 150 dias), média (entre 150 e 365 dias) e longa duração (maior que 365 dias) sobre a produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

A produção de matéria seca em função da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha foi influenciada positivamente em experimentos de campo, com aumento de 10% (Figura 11). Ínfimos casos de estudos realizados em casa de vegetação e câmara de crescimento indicam o efeito não significativo da intervenção sobre a variável mencionada. O número de estudos realizados em casa de vegetação quanto ao acúmulo de K é relativamente alto, proporcionando um tamanho de efeito mais robusto. Nesta categoria, houve aumento de 24%, enquanto que em estudos de campo o incremento foi de 39%. Não foi verificado efeito significativo sobre o acúmulo de K em estudos realizados em câmara de crescimento.

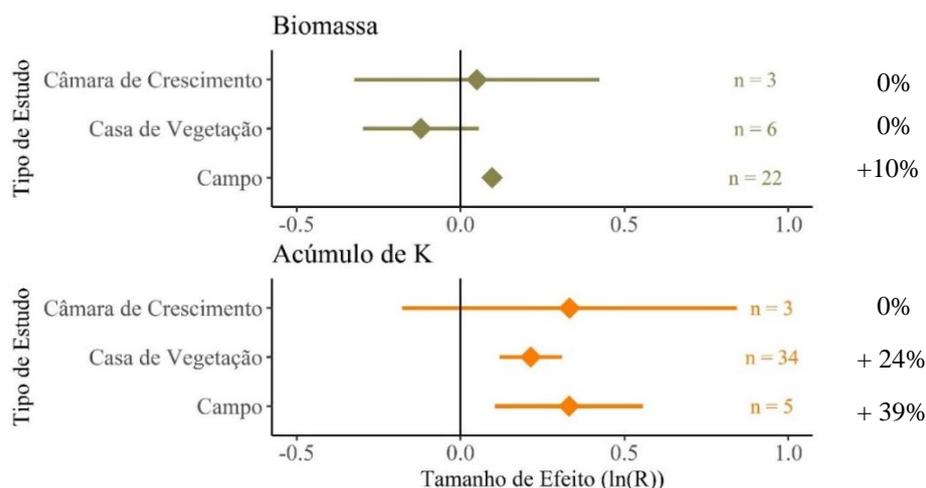


Figura 11. Efeito da aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ de pó de rochas silicáticas sobre a produção de matéria seca (Biomassa) e acúmulo de K em diferentes tipos de estudo. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Quando aplicadas doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ de pó de rocha silicática, o efeito sobre a produção de matéria seca foi positivo, independentemente das condições de cultivo das plantas (Figura 12). Os efeitos médios observados em condições de campo, casa de vegetação e câmara de crescimento foram, respectivamente, 79%, 42% e 30% de aumento em relação ao controle negativo. O acúmulo de K foi influenciado pela aplicação de pó de rocha em estudos realizados em casa de vegetação, com incremento médio de 275% sobre esta variável. Foram encontrados somente três casos de estudos em câmara de crescimento e um caso em campo que avaliaram esta variável e, para ambos os ambientes de avaliação, o efeito médio foi nulo.

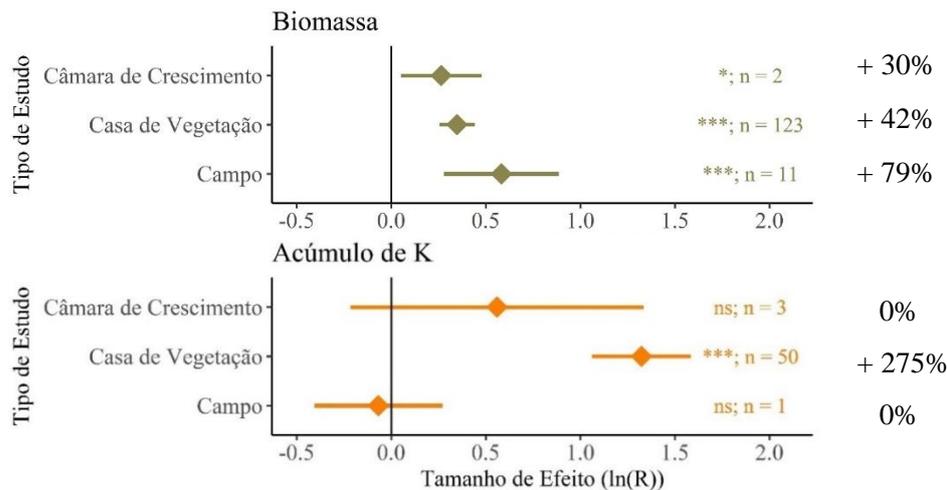


Figura 12. Efeito da aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹ de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa e acúmulo de K em diferentes tipos de estudo. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Os grupos de rochas ultramáficas e máficas proporcionaram aumento médio de 139% e 22% sobre a produtividade comercial em relação ao controle negativo, enquanto que as demais categorias não exerceram influência sobre esta variável (Figura 13). Entretanto, como foram encontrados poucos casos dentro de cada categoria de rocha, os resultados devem ser interpretados com ressalvas. Ao considerar a granulometria, não foram observados efeitos significativos sobre a produtividade quando aplicados pó de rochas em granulometrias inferiores a 0,3 mm ou entre 0,3 e 2 mm. Nos casos em que o K disponível no solo se encontrava dentro das categorias baixo, médio e alto, os acréscimos de produtividade foram de, respectivamente, 55, 25 e 11%, não havendo diferença significativa entre as categorias. Os experimentos de longa duração resultaram em efeito médio positivo, com aumento de 19% na produtividade comercial, porém há poucas observações. Em experimentos de curta e média duração os efeitos não foram significativos. Não foi observado efeito significativo da aplicação de pó de rocha sobre a produtividade comercial em experimentos realizados em condição de campo. Nos casos de experimentos conduzidos em câmara de crescimento e casa de vegetação, houve incremento significativo de 22% e 95%. Ressalta-se, novamente, o muito pequeno número de casos para ambas as categorias.

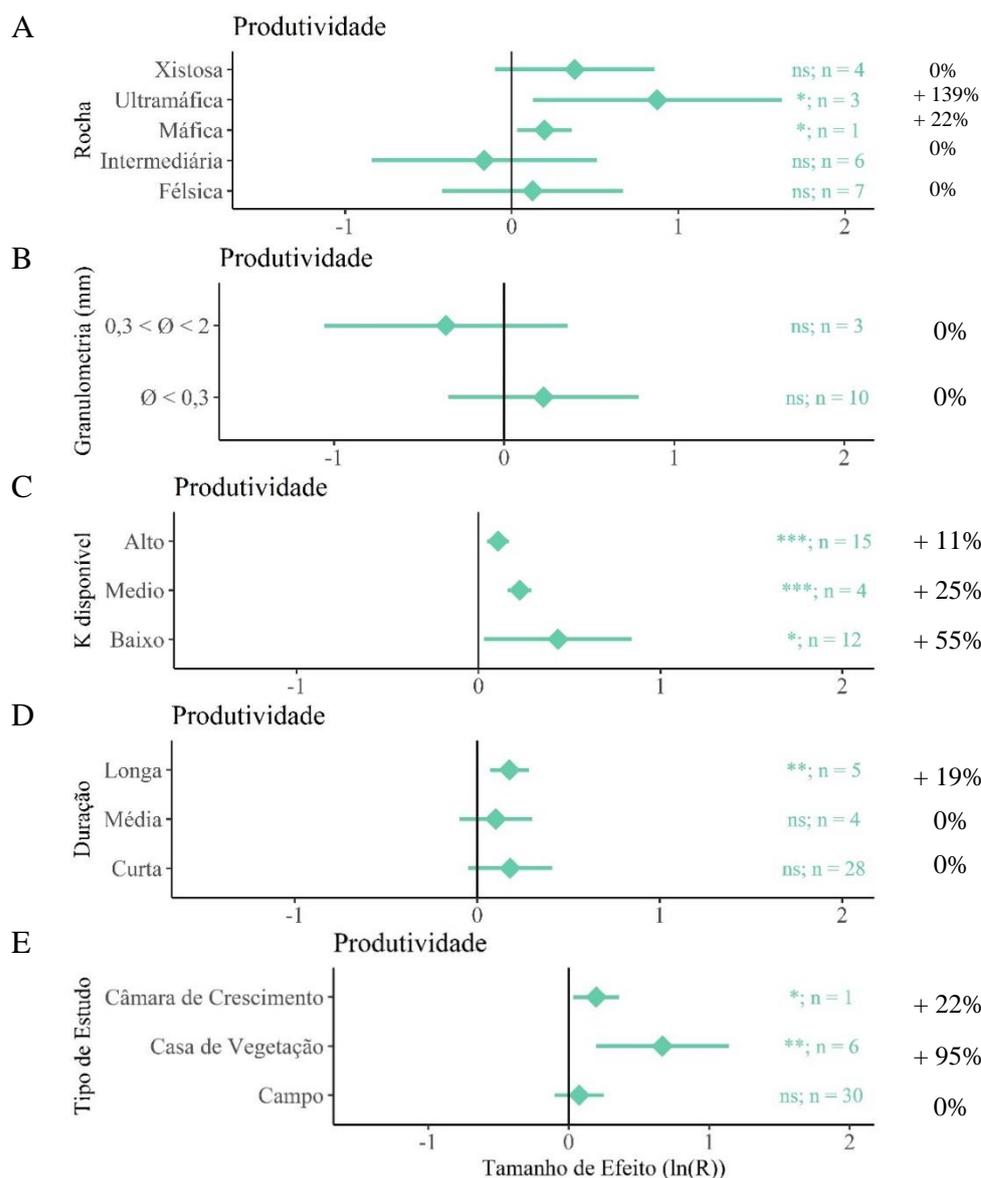


Figura 13. Efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a Produtividade comercial de acordo com o grupo de rocha (A), a granulometria (B), o teor de K disponível no solo (Baixo: inferior a 40 mg dm⁻³; Médio: entre 40 e 80 mg dm⁻³; e Alto: superior a 80 mg dm⁻³) (C), a duração do experimento (Curta: até 150 dias; Média: entre 150 e 365 dias; e Longa: maior que 365 dias) (D) e o tipo de estudo (E). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001. ns: não significativo (p<0,05); n=número de casos.

Quando foi adotada a granulometria dos pós de rocha como moderador não houve efeito significativo em nenhum dos níveis avaliados. Entretanto, para os demais moderadores, houve efeito significativo para, ao menos, uma categoria. Esta discrepância pode ser justificada por dois fatos. O primeiro é que o intervalo de confiança é influenciado pela divergência entre os resultados. Quanto mais heterogêneos os tamanhos de efeito dos casos que compõem uma categoria dentro de um determinado moderador, maior o intervalo de confiança. Quando o artigo não especifica determinada condição referente aos moderadores (tipo de rocha, granulometria, duração, etc.), este estudo não é incluído na análise referente ao moderador ausente, porém é incluído nas análises referentes aos moderadores em que foi possível extrair

as informações necessárias. Portanto, não são exatamente os mesmos estudos que foram incluídos para os diferentes moderadores. Considerando a variável produtividade comercial, por exemplo, para os moderadores tipo de rocha, granulometria, K disponível, duração e tipo de estudo foram incluídos 21, 13, 31, 37 e 37 casos, respectivamente, de um total de 37 casos.

3.5.2. Controle positivo (fertilizante solúvel) como tratamento de referência

A produção de biomassa e o acúmulo de K foram influenciados de maneira negativa pela aplicação de pó de rocha silicática quando considerada a aplicação de fertilizantes solúveis como referência (Figura 14). Os decréscimos médios foram de 16% e 47% para a produção de biomassa e acúmulo de K, respectivamente. O tamanho de efeito médio não foi significativo para a produtividade comercial, ou seja, não houve diferença significativa entre as aplicações de pó de rocha silicática e de fertilizantes solúveis para esta variável.

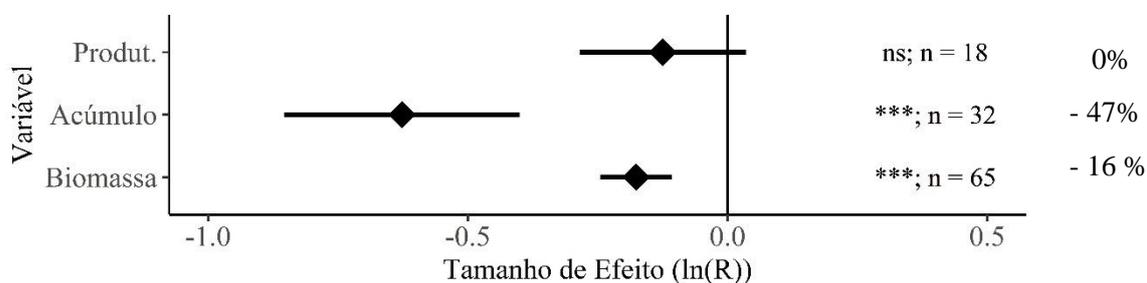


Figura 14. Tamanho de efeito da aplicação de pó de rocha silicática como fonte de K na produtividade comercial, no acúmulo de potássio e na produção de biomassa da parte aérea de plantas cultivadas. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Em nenhuma das variáveis foi observada diferença significativa entre os tamanhos de efeito das doses inferiores e superiores a 5 Mg ha^{-1} de pó de rocha silicática. A produção de biomassa foi influenciada de maneira negativa pela aplicação de pó de rocha silicática com decréscimo médio de 21% com a aplicação de doses superiores a 5 Mg ha^{-1} de pó de rocha e de 14% com doses inferiores ao especificado. Tendência semelhante foi observada para o acúmulo de K, com diminuição média de 54% com aplicação de doses superiores a 5 Mg ha^{-1} e decréscimo de 40% com a aplicação de doses inferiores ao mencionado. Não foram constatados efeitos significativos de ambas as faixas de doses sobre a produtividade comercial.

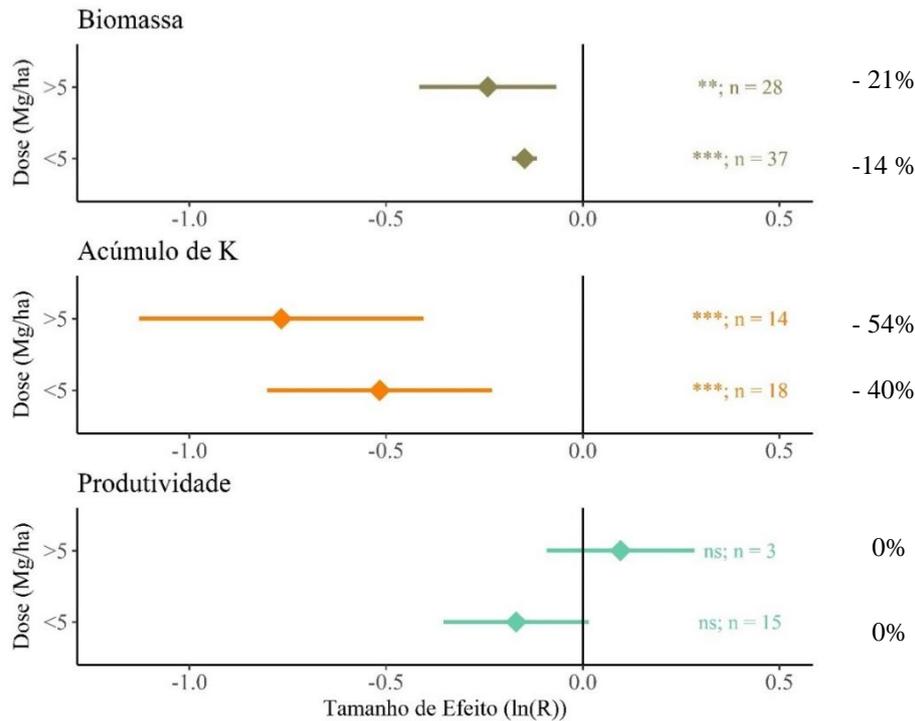


Figura 15. Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas de acordo com a dose aplicada sobre a produção de matéria seca (Biomassa), o acúmulo de K e a produtividade comercial. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

As rochas ultramáficas e máficas não proporcionaram efeito significativo quanto a produção de biomassa (Figura 16). As rochas félsicas, intermediárias e metamórficas massivas e xistosas proporcionaram em efeito negativo sobre a biomassa, com decréscimos de 22%, 8%, 65% e 42% respectivamente. Ressalta-se o pequeno número de casos observados para, especialmente, as rochas metamórficas (massivas e xistosas). Quanto ao acúmulo de K, todos os grupos de rocha apresentaram efeito negativo, havendo diferença significativa do grupo de rochas sedimentares (-88%), com apenas um caso, em relação aos demais grupos. Os tamanhos médios dos efeitos para os demais grupos oscilaram entre -30 e -55%. O grupo de rochas félsicas foi o único a influenciar a produtividade, com diminuição de 43% desta variável.

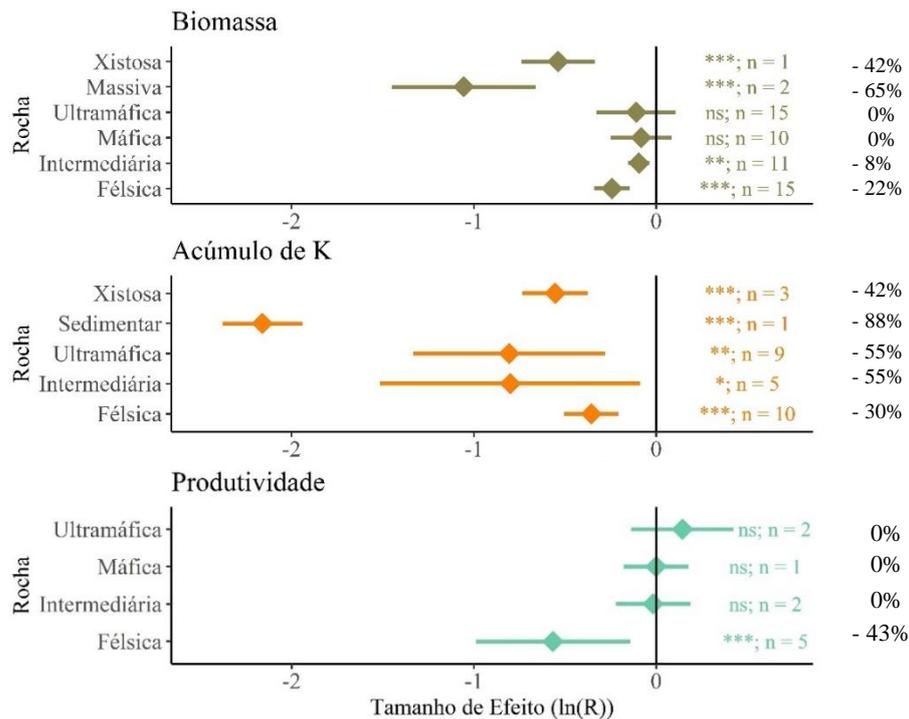


Figura 16. Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de matéria seca (biomassa), o acúmulo de K e a produtividade comercial de plantas cultivadas. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Houve diferença significativa entre os efeitos médios das faixas de granulometrias sobre a produção de biomassa (Figura 17). A aplicação de pó de rocha em granulometrias inferiores a 0,3 mm implicou em decréscimo médio de 6% enquanto que as granulometrias entre 0,3 e 2mm diminuíram em média 29% a produção de biomassa. Não foi constatada diferença significativa entre os tamanhos de efeito das faixas de granulometria sobre o acúmulo de K.

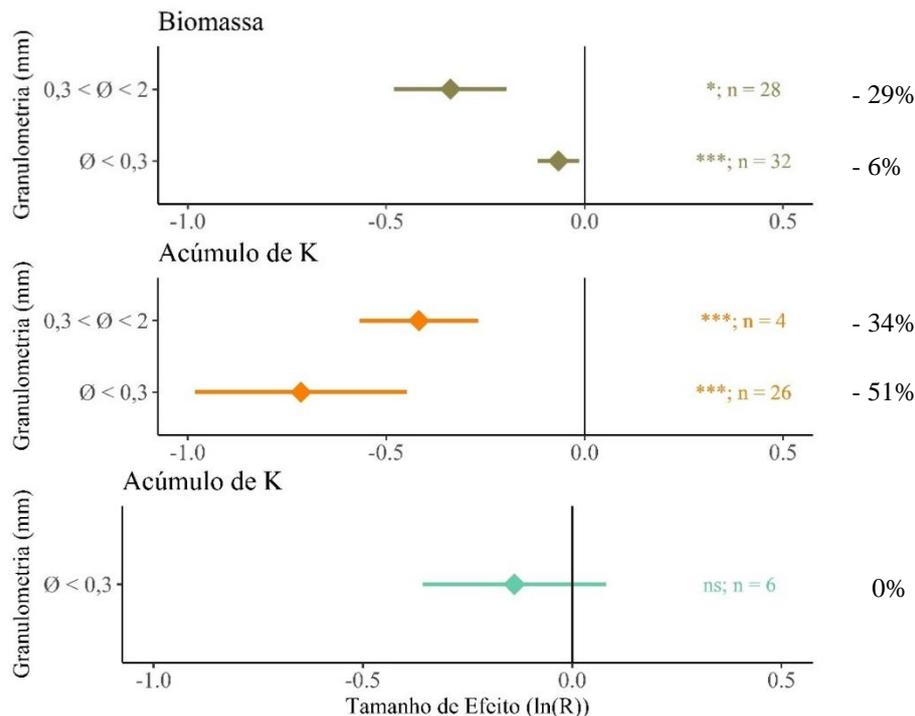


Figura 17. Tamanho de efeito da aplicação pó de rochas silicáticas em diferentes faixas granulométricas sobre a produção de matéria seca (biomassa), acúmulo de K e produtividade comercial. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Os tamanhos de efeito médio não diferiram entre os níveis de K disponível no solo em relação à produção de biomassa (Figura 18). O efeito médio observado em solos com baixo teor de K disponível foi de -7% enquanto que em solos com médio teor o tamanho médio de efeito foi de -15%. O acúmulo de K foi influenciado de maneira distinta, de acordo com os níveis de K disponível no solo. Em solos com alto teor de K disponível no solo, o efeito foi nulo, com um número ínfimo de casos (apenas 2). Nos casos com médio teor de K disponível no solo, houve diminuição de 29% no acúmulo, enquanto que em casos com baixo K disponível, o decréscimo foi significativamente menor, equivalente a 59%. Não foi observado efeito significativo sobre a produtividade comercial em ambos os níveis de K disponível encontrados para esta variável (baixo e médio).

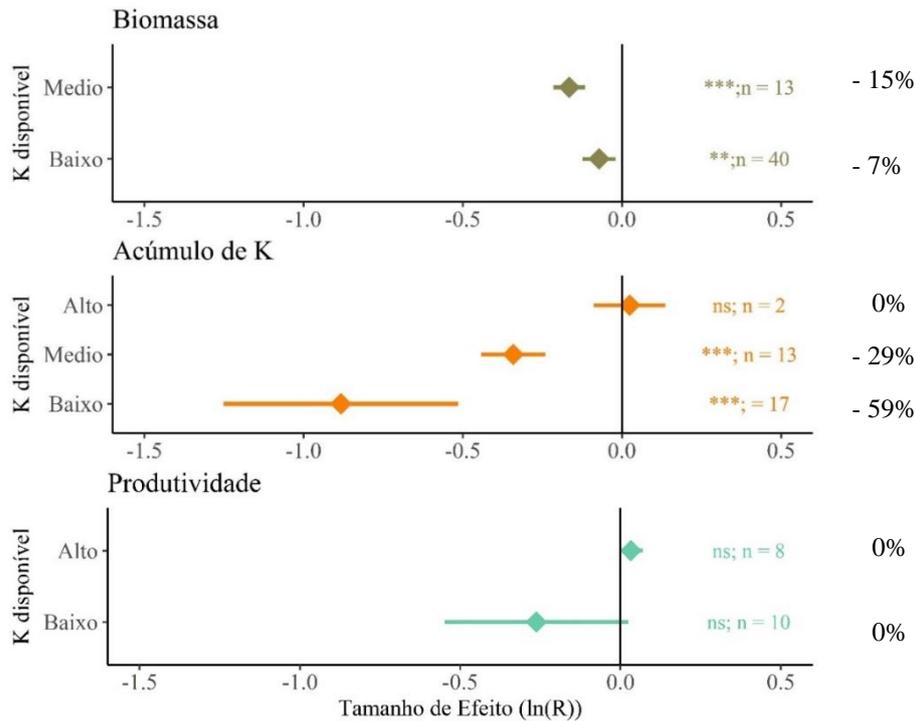


Figura 18. Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial de acordo com o nível de K disponível no solo. (Baixo: inferior a 40 mg dm^{-3} ; Médio: entre 40 e 80 mg dm^{-3} ; e Alto: superior a 80 mg dm^{-3}). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Experimentos de curta duração não influenciaram a produção de biomassa em função da aplicação de pós de rocha silicática (Figura 19). O efeito médio observado em experimentos de longa duração (-14%) foi significativamente inferior ao observado em experimentos de curta duração. Entretanto o efeito médio mais negativo foi observado em experimentos de média duração (-59%). O efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre o acúmulo de K foi negativo em ambas as condições de duração verificadas, com os experimentos de curta duração apresentando efeito significativamente mais negativo (-59%) quando comparados aos experimentos de longa duração (-22%). O efeito da aplicação de pós de rocha sobre a produtividade comercial foi significativo somente em experimentos de longa duração, com diminuição de 23% sobre esta variável.

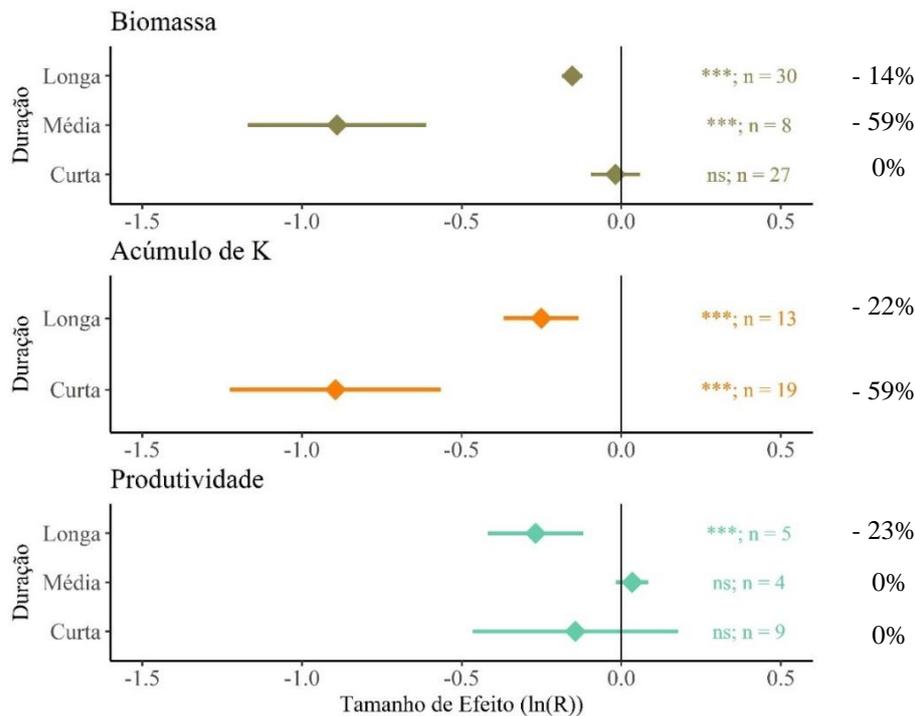


Figura 19. Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial de plantas cultivadas em função da duração do experimento. (Curta: até 150 dias; Média: entre 150 e 365 dias; e Longa: maior que 365 dias). Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

Não houve diferença significativa entre os tamanhos médios de efeito dos diferentes ambientes de estudo sobre a produção de biomassa (Figura 20). Em condições de casa de vegetação, observou-se decréscimo de 18% e em condições de campo a diminuição foi de 14%. Em relação ao acúmulo de K, não houve influência da aplicação de pó de rocha em estudos realizados em condições de campo, enquanto que nos estudos conduzidos em casa de vegetação e câmara de crescimento os decréscimos foram de 51 e 48%, respectivamente. A produção comercial não foi influenciada em decorrência da aplicação de pó de rocha, independentemente da condição experimental.

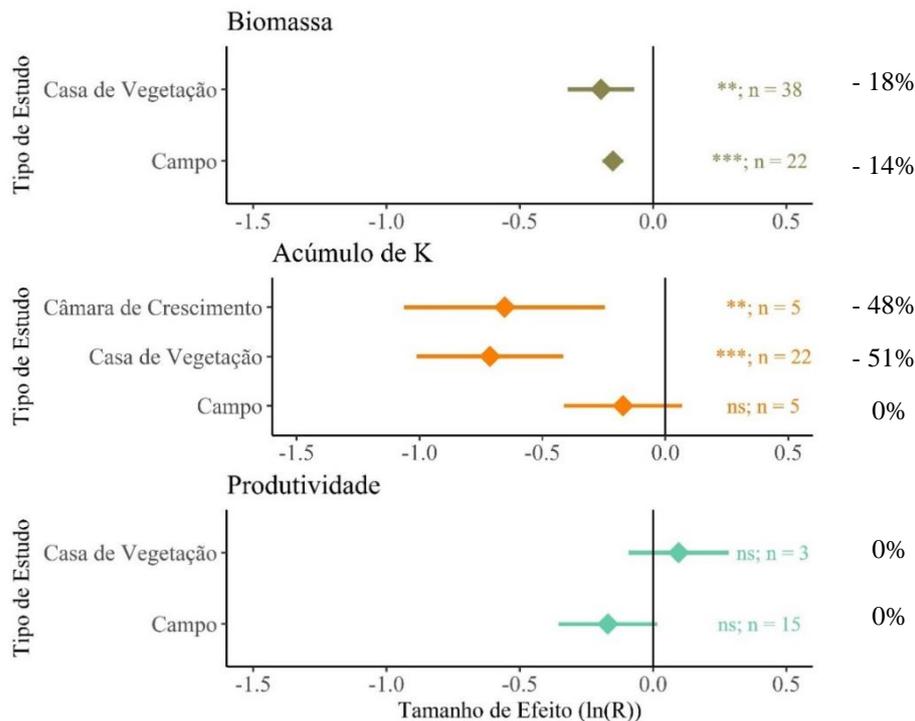


Figura 20. Tamanho de efeito da aplicação de pó de rochas silicáticas sobre a produção de biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial em função do tipo de estudo. Losangos correspondem ao tamanho médio de efeito e as barras horizontais o intervalo de confiança a 95%. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns: não significativo ($p < 0,05$); n=número de casos.

3.5.3. Viés de publicação

Em uma meta-análise alguns estudos não são incluídos, devido ao sistema de publicação, a cobertura das bases de dados, os algoritmos adotados pelos mecanismos de busca ou pela escolha de palavras chave. Se o tamanho de efeito dos estudos faltantes for distribuído aleatoriamente, eles não devem afetar o valor médio do tamanho de efeito calculado na meta-análise, mas se os estudos ausentes apresentarem tamanho de efeito diferente do tamanho de efeito médio, o tamanho de efeito calculado é tendencioso (BORENSTEIN et al., 2009). No presente estudo, não foram realizadas buscas na literatura cinzenta, sendo recuperadas referências das bases indexadoras Scopus, Web of Science, Springer, ScienceDirect e Oasis, que são amplamente utilizadas por pesquisadores. Portanto, é interessante determinar se as buscas por estudos nestas bases indexadoras proporcionam uma amostragem representativa da literatura como um todo, pois estudos que relatam efeitos relativamente grandes são mais propensos a serem publicados do estudos que relatam efeitos menores para uma mesma questão (BORENSTEIN et al., 2009). Esta determinação é feita por meio da análise de viés de publicação.

Os gráficos de funil (Figura 40 - Anexos) da produção de biomassa e do acúmulo de K tomando como referência o controle negativo (sem aplicação de K) indicaram a possível existência de viés de publicação devido à sua assimetria, com ausência de casos situados no quadrante inferior esquerdo, para ambas as variáveis. Este viés, de acordo com o gráfico, consiste na possível ausência de publicações com resultado não significativo. Tal hipótese foi corroborada pela correlação significativa entre o tamanho de efeito e variância amostral e pela regressão entre o tamanho de efeito e erro padrão também significativos para ambas as variáveis (Tabela 2). No entanto, os resultados destes testes estatísticos não apresentaram significância

para a variável produtividade comercial. Segundo Begg e Mazumdar (BEGG; MAZUMDAR, 1994), se houver menor probabilidade da publicação de estudos com efeito negativo, há indução de uma correlação significativa e positiva entre estimativas de efeitos e suas variâncias ou erros padrões.

Tabela 2. Resultado da análise de viés de publicação com base na correlação de Kendall entre o tamanho de efeito e variância amostral, na regressão de Egger entre o tamanho de efeito e o erro padrão e nos números seguros de Rosenthal^{1/} e Orwin^{2/}.

	Casos	Kendall		Egger		Rosenthal	Orwin
		Tau	p valor	z	p valor		
Biomassa	217	-0,191	<0,0001	4,7057	<0,0001	70.406	2.423
Acúmulo de K	108	0,204	0,0018	5,8551	<0,0001	162.396	4.378
Produtividade	37	0,050	0,6659	-0,0544	0,9566	3.043	433
Biomassa	65	-0,056	0,5115	-4,0613	<0,0001	11.094	820
Acúmulo de K	32	-0,164	0,1888	-1,275	0,2022	23.118	1.123
Produtividade	18	-0,238	0,1713	-2,352	0,0187	84	0

1/ O número seguro de Rosenthal representa o número de estudos com valor nulo faltantes que devem ser adicionados para obter uma diferença não significativa numa significância de 0,05.

2/ O número seguro de Orwin representam o número de estudos faltantes com tamanho de efeito igual a zero que devem ser adicionados para tornar o tamanho de efeito geral igual a 0,01.

Os números seguros de Rosenthal e Orwin apresentaram a mesma ordenação: produtividade < biomassa < acúmulo. Os números seguros indicam quantos estudos não significativos não publicados que precisam ser adicionados a uma meta-análise para reduzir um efeito geral médio significativo observado a não significativo. Se o número seguro for grande em relação ao número de estudos observados, há segurança sobre as conclusões (ROSENBERG, 2005). No caso do teste de Rosenthal, número superior à $5n + 10$ (n é o número de observações da análise), indica que os resultados da meta-análise podem ser considerados robustos (BARBOSA et al., 2022). O único caso de não atendimento à esta regra foi observado para a Produtividade considerando-se o controle positivo. Nota-se que, embora havendo um viés significativo para a produção de biomassa e acúmulo de K, os números seguros indicam um valor elevado de estudos não significantes necessários para tornar os efeitos médios insignificantes.

Quando levado em consideração a aplicação de fertilizante potássico solúvel como tratamento de referência (controle positivo), notou-se a significância da regressão de Egger entre os tamanhos de efeito para a produção de biomassa e os erros padrões associados, indicando possível viés de publicação. Entretanto, os números seguros de Rosenthal e Orwin indicam a necessidade de uma grande soma de trabalhos não significativos para tornar o efeito médio nulo. Não foram encontradas evidências de enviesamento para o acúmulo de K e produtividade comercial adotando o controle positivo como tratamento de referência.

A eficiência dos pós de rochas silicáticas depende de uma complexa interação entre vários fatores. Os fatores mais relevantes incluem o tipo de solo, espécies vegetais, tipo de rocha/mineral, tamanho de partícula, quantidade de aplicação, duração do estudo e modificações do mineral através da ação de micro-organismos (SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022).

Não há consenso sobre a recomendação da dose ideal de pó de rocha silicática pois as concentrações de nutrientes biodisponíveis destoam das concentrações totais. Entre os artigos selecionados no presente estudo as doses oscilaram entre 280 kg ha^{-1} até 1.000 Mg ha^{-1} de pó de rocha. Entretanto, aplicação comercial de doses de até aproximadamente 5 Mg ha^{-1} de pó de rocha são mais frequentes (FAGERIA; BALIGAR, 2008). Nesta faixa de dose, a aplicação de pó de rocha proporcionou valores de biomassa e acúmulo de K significativamente superiores

ao tratamento controle (+12 e +25%, respectivamente) e significativamente inferiores à aplicação de KCl (-14 e -40%, respectivamente).

O tamanho das partículas da rocha se relaciona com a área de superfície reativa, que aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Entretanto, a relação entre a taxa de intemperismo e superfície específica é complexa, não sendo necessariamente proporcionais. O esperado é que partículas de menor diâmetro apresentem maior área superficial exposta, decorrendo em maior liberação de nutrientes (DALMORA et al., 2020). No presente trabalho as diferenças significativas entre granulometrias foram observadas em decorrência da aplicação de doses superiores a 5 Mg ha⁻¹. A aplicação de partículas com diâmetro acima de 2 mm não proporcionou acréscimos de matéria seca. Granulometrias de até 0,3 mm proporcionam resultados mais positivos em relação às demais faixas de diâmetro. Nestas faixas, a produção de matéria seca foi ligeiramente inferior à observada para os fertilizantes solúveis, não havendo diferença significativa para a produtividade comercial. Entretanto, os acúmulos de K foram pronunciadamente menores em decorrência da aplicação de pó de rocha em detrimento aos fertilizantes solúveis, independentemente da granulometria.

A mineralogia de uma rocha indica não apenas os elementos químicos presentes, mas também a forma molecular e as ligações químicas associados ao elemento. Diferentes rochas apresentam potenciais amplamente variados em alterar as propriedades físico-químicas de um determinado solo. Entretanto, tal potencial pode ser previsível com base no conhecimento da resistência dos minerais ao intemperismo (RAMEZANIAN et al., 2013).

O mecanismo de dissolução de um cristal mineral em um líquido (na solução do solo, por exemplo), envolve várias etapas, uma das quais é a taxa de quebra de ligações químicas na superfície do cristal. Por se tratar de uma superfície heterogênea, a taxa de quebra de ligação mais lenta determina a taxa global. Dentro da série de cristalização descontínua, observam-se maiores taxas de dissolução para as olivinas seguida pelos piroxênios, anfibólios e biotita. Na série de cristalização contínua, os plagioclásios ricos em Ca são os mais susceptíveis ao intemperismo, seguido pelos plagioclásios ricos em Na. Os minerais que apresentam maior resistência ao intemperismo são, em ordem crescente, os feldspatos ricos em K, a muscovita e o quartzo (FRANKE, 2009). Diante disto, foi possível realizar uma analogia da composição mineral das rochas e os tamanhos de efeito obtidos neste trabalho.

A fusão de um magma supersaturado em sílica resulta em rochas félsicas, ricas em quartzo e feldspato alcalino, minerais mais resistentes ao intemperismo (WOLFF, 2021). Os resultados obtidos por meio da meta-análise indicam não haver benefício proporcionado pela aplicação de até 5 Mg ha⁻¹ destas rochas em relação à produção de biomassa e produtividade comercial. Harley e Gilkes (2000) ressaltam que minerais máficos são mais susceptíveis à dissolução em relação aos minerais félsicos. Observando as Figuras 3, 4 e 16 notou-se uma tendência de melhora de desempenho das rochas com a diminuição do teor de sílica, principalmente com relação à produção de biomassa.

Na estrutura cristalina das micas trioctaédricas, abundantes em rochas máficas e Xistos, ocorre a substituição isomórfica parcial de silício por alumínio nos tetraedros das folhas de SiO₂. Esta substituição parcial gera uma carga negativa de magnitude capaz de ligar cátions intercadas univalentes que, no caso das micas trioctaédricas, o cátion interlamelar é o K (KLEIN; DUTROW, 2012). O K intercada pode ser trocado por cátions da solução do solo, deixando a estrutura da camada inalterada. Adicionalmente, a estabilidade das micas é parcialmente dependente da repulsão entre os cátions superpostos nas folhas intercadas, tetraédricas e octaédricas. As micas dioctaédricas como a muscovita, com ocorrência mais comum em rochas félsicas, têm uma repulsão menor, proporcionando uma estrutura mais estável. As micas trioctaédricas, mais comuns em rochas máficas, exibem maior repulsão e, portanto, intemperizam mais facilmente (HARLEY; GILKES, 2000). Estas informações

justificam, em parte, o efeito positivo mais positivo das rochas máficas e xistosas em comparação às rochas félsicas na presente meta-análise.

Apesar de haver poucos casos, as rochas metamórficas proporcionaram acréscimos na produção de matéria seca superiores a 100% em relação ao tratamento controle negativo. Os xistos apresentam mais de 30% de filossilicatos (entre eles clorita, muscovita, talco e biotita) e menos de 20% de feldspatos (feldspato potássico ou plagioclásio) além de quartzo (SCHÖN, 2015). Os gnaisses são caracterizados mineralogicamente por apresentarem mais de 20% de feldspatos (feldspatos potássicos e plagioclásio formados no processo metamórfico), além de quartzo, biotita, hornblenda, granada e epidoto (UNESP, 2022). Dentre os minerais mencionados, a biotita é aquele com maior frequência de relatos positivos sobre a nutrição de plantas com potássio, enquanto que os feldspatos potássicos frequentemente são reportados como fontes ineficientes deste nutriente (BAKKEN et al., 2000; GAUTNEB; MYHR, 1997a; MOHAMMED et al., 2014; PRAMANIK; KALITA, 2019; ZHAO et al., 2019b). Contudo, mesmo no caso da biotita, a eficiência é geralmente inferior à obtida pelos fertilizantes solúveis.

Em revisão bibliográfica, Swoboda et al. (SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022) constataram que as respostas significativas da produção de biomassa em função da aplicação de pós de rocha são mais recorrentes em solos altamente intemperizados. Geralmente as respostas insignificantes à aplicação de pós de rocha nestes solos é decorrente da aplicação de partículas grosseiras, pequenas doses e rochas ricas em K-feldspatos e quartzo.

A adubação potássica em solos com elevado teor de K disponível tende a não ser responsiva. Existe um valor crítico de K no solo que, a partir desta concentração, a adição de fertilizantes não proporciona acréscimos de produtividade (FERREIRA; ZOCCHI; BARON, 2017). Entretanto, o acúmulo de K aumenta em resposta ao aumento da dose mesmo após atingir este nível crítico. Na presente meta-análise, esta lógica se fez valer quando a aplicação de até 5 Mg de pó de rocha silicática em solo com elevado teor de K não proporcionou acréscimo de biomassa, mas influenciou de maneira positiva o acúmulo de K. Além disso, a dissolução mineral é aumentada pelo desequilíbrio entre a solução do solo e as superfícies minerais o que, obviamente, é maior em solos com baixo teor de K.

Os resultados obtidos pela presente meta-análise indicaram não haver diferenças significativas entre os tamanhos de efeito obtidos em experimentos de curta e longa duração, com exceção do acúmulo de K ao considerar o KCl como controle. Neste caso, o tamanho de efeito em experimentos de curta duração foi mais negativo do que nos de longa. É amplamente reportado na literatura que os minerais silicáticos se dissolvem seguindo uma lei de velocidade parabólica tal que $t = k.t^{0.5}$ (BRANTLEY; OLSEN, 2014). Este comportamento é atribuído à difusão de elementos mais solúveis na camada superficial formando uma camada de depleção e à adesão eletrostática de partículas ultrafinas na superfície mineral. Portanto, seguindo esta lógica, espera-se que a maior parte do K seja solubilizado nas primeiras horas após a aplicação e, após este período, a solubilidade diminui para valores muito próximos de zero. Portanto, não são esperadas diferenças significativas quanto a duração do experimento em relação ao tamanho de efeito.

3.6. CONCLUSÕES

A aplicação de doses superiores a 5 Mg ha^{-1} de pó de rocha silicática em granulometria inferior a 0,3 mm incrementou significativamente o tamanho médio de efeito sobre a produção de biomassa (+ 84%) e, principalmente, no acúmulo de K (+351%), enquanto que a aplicação de materiais com granulometria superior a 2 mm não proporcionou qualquer efeito significativo.

A produção de biomassa e produtividade comercial foram pouco afetadas pela aplicação de pó de rocha em solos com elevado teor de K disponível.

Os efeitos médios obtidos em experimentos de curta e longa duração não diferiram significativamente entre si. Também não foi verificada diferença entre os tamanhos de efeito obtidos através de experimentos em casa de vegetação, campo e câmara de crescimento.

Os resultados demonstram que o pó de rocha silicática não é capaz de substituir as fontes solúveis de potássio de modo eficiente. Também foi evidenciado que estes minerais não atuam como fertilizante de liberação lenta. Entretanto, ao se optar pela aplicação destes materiais, a granulometria deve ser inferior a 0,3 mm, excluindo o uso de rochas de composição félsicas e intermediária.

4. CAPÍTULO II

CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE RESÍDUOS DE ROCHAS SILICÁTICAS UTILIZANDO DIFERENTES SOLUÇÕES EXTRATORAS

4.1. RESUMO

Muitos resíduos são gerados em atividades mineradoras e, entre eles, alguns apresentam teores variados de K total como, por exemplo, os da exploração de rochas silicáticas. Esses resíduos podem ser aplicados buscando melhoria das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Entretanto, quando usados como fonte de K, a eficiência destes produtos está mais associada ao teor de K solúvel em detrimento ao de K total. Portanto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a cinética de solubilização de K contido em resíduos da exploração de rochas silicáticas, utilizando diferentes soluções extratoras. Os resíduos foram caracterizados química e mineralogicamente. Foram utilizados resíduos de serpentinito (SER = 4% de K₂O total), sienito (RSI = 12,6% de K₂O total), granito (RGR = 1,9 % de K₂O total), rocha estéril da mineração de ouro (RES = 0,92% de K₂O total), basalto 1 (RB1 = 0,64% de K₂O total), basalto 2 (RB2 = 1,18% de K₂O total) e fonolito (RFO = 8,1% de K₂O total) em duas faixas granulométricas: inferior a 103 µm e inferior a 300 µm. Para avaliação da solubilização de K, foram utilizados frascos erlenmeyers contendo 10 g de amostra de cada amostra e 100 mL das seguintes soluções extratoras: água deionizada, e os ácidos acético, oxálico, tartárico e málico, todos na concentração de 0,2 mol L⁻¹. Os frascos foram colocados em mesa agitadora orbital e alíquotas foram coletadas nos tempos de 0,5; 2; 8; 24 e 48 h, após o início da agitação, para a determinação da concentração de K na solução. Os dados obtidos foram submetidos ao ajuste de modelos de regressão lineares e não lineares, e comparados pelos critérios de informação de Akaike e Bayesianana. As concentrações de K obtidas ao final das extrações foram submetidas à análise multivariada de componentes principais por meio da matriz de correlação com a composição mineral. Foi observada uma rápida liberação inicial de K que, após aproximadamente 4 h de extração, tendeu à estabilização na maioria dos casos. As maiores concentrações de K solubilizado entre os tratamentos foram promovidas pela extração em ácido málico do RFO e em ácido acético para o RSE, para ambos na menor faixa granulométrica. Nestas condições, foram solubilizados 1.303 mg kg⁻¹ e 1.011 mg kg⁻¹ de K após 48 h de extração, e os melhores ajustes foram obtidos por meio dos modelos linear e logaritmo neperiano, respectivamente. Foi constatada associação entre os valores de K solúveis em água e ácido acético com as concentrações de filossilicatos (biotita, muscovita, talco, chamosita), enquanto as concentrações de K solúveis em ácido oxálico, tartárico e málico apresentaram associação intermediária entre as concentrações de tectossilicatos (microclima, ortoclásio, nefelina e analcima) e filossilicatos presentes nas amostras.

Palavras-chave: Solubilidade. Ácidos orgânicos. Agromineral silicático. Remineralizador.

4.2. ABSTRACT

Many residues are generated in mining activities and, among them, some have varied levels of total K, such as, for example, those from the exploration of silicate rocks. These residues can be applied seeking to improve the chemical, physical and biological properties of the soil. However, when used as a source of K, the efficiency of these products is more associated with the content of soluble K rather than the total K. Therefore, the present work aimed to evaluate the solubilization kinetics of K contained in residues from the exploration of silicate rocks, using different extracting solutions. The residues were characterized chemically and mineralogically. Waste from serpentinite (SER = 4% of total K₂O), syenite (RSI = 12.6% of total K₂O), granite (RGR = 1.9 % of total K₂O), waste rock from gold mining (RES = 0.92% of total K₂O), basalt 1 (RB1 = 0.64% of total K₂O), basalt 2 (RB2 = 1.18% of total K₂O) and phonolite (RFO = 8.1% of total K₂O) in two granulometric ranges: less than 103 µm and less than 300 µm. To evaluate the solubilization of K, Erlenmeyer flasks containing 10 g of each sample and 100 mL of the following extracting solutions were used: deionized water, and acetic, oxalic, tartaric and malic acids, all at a concentration of 0.2 mol L⁻¹. The flasks were placed on an orbital shaking table and aliquots were collected at times of 0.5; 2; 8; 24 and 48 h, after the beginning of the agitation, for the determination of the K concentration in the solution. The data obtained were submitted to the adjustment of linear and non-linear regression models, and compared using the Akaike and Bayesian information criteria. The K concentrations obtained at the end of the extractions were submitted to the multivariate analysis of principal components through the correlation matrix with the mineral composition. An initial rapid release of K was observed which, after approximately 4 h of extraction, tended to stabilize in most cases. The highest concentrations of solubilized K between the treatments were promoted by the extraction in malic acid for the RFO and in acetic acid for the RSE, for both in the smallest granulometric range. Under these conditions, 1,303 mg kg⁻¹ and 1,011 mg kg⁻¹ of K were solubilized after 48 h of extraction, and the best adjustments were obtained using the linear and Napierian logarithm models, respectively. An association was found between the values of K soluble in water and acetic acid with the concentrations of phyllosilicates (biotite, muscovite, talc, chamosite), while the concentrations of K soluble in oxalic, tartaric and malic acids showed an intermediate association between the concentrations of tectosilicates (microclimate, orthoclase, nepheline and analcime) and phyllosilicates present in the samples.

Key words: Solubility. Organic acids. Organic acids. Silicate agromineral. Remineralizer.

4.3. INTRODUÇÃO

O potássio (K) é um dos nutrientes essenciais exigidos pelas culturas em grandes quantidades. Este elemento desempenha papel vital em vários processos fisiológicos e metabólicos na planta, incluindo fotossíntese, acúmulo de açúcares e crescimento e desenvolvimento geral da planta. A regulação dos estômatos e, portanto, a transpiração e absorção de água, está diretamente ligada ao crescimento e desenvolvimento das plantas. A resistência mediada pelo potássio contra estresses bióticos, como aqueles causados por micróbios e insetos também estão bem documentados na literatura (SATTAR et al., 2019).

A absorção de nutrientes pelas plantas depende da taxa em que estes entram em contato com as raízes. Este contato se dá por meio de três mecanismos: interceptação radicular, fluxo de massa e difusão. A difusão é caracterizada pelo movimento térmico ao acaso de íons em direção a raiz em virtude do gradiente de concentração gerado na superfície radicular e, no caso do potássio, é o mecanismo de maior importância. Portanto, a disponibilidade de K na rizosfera depende, entre outros fatores, de sua concentração na solução do solo e do transporte até a superfície radicular (OLIVEIRA et al., 2004).

O potássio dissolvido na solução do solo se torna a forma mais importante para a nutrição mineral das plantas. A concentração de K na solução, por sua vez, depende da taxa de liberação deste nutriente por outras frações (principalmente trocável) e do material fertilizante para a solução do solo, repondo as quantidades absorvidas pelas plantas até atingir-se um equilíbrio. As informações cinéticas são necessárias para caracterizar adequadamente a capacidade de abastecimento de K, projetar o gerenciamento de fertilizantes, otimizar a eficiência de uso de nutrientes e reduzir a poluição ambiental desenvolvendo diretrizes para a recomendação de materiais fertilizantes (NISHANTH; BISWAS, 2008).

Muitos modelos matemáticos e equações têm sido usados para descrever a liberação de K no solo (JALALI; KHANLARI, 2013; RAO, 2015). Inúmeros trabalhos em cinética de liberação de K foram realizados com pós de rocha em soluções de sal diluído, ácidos orgânicos de baixo peso molecular e resinas trocadoras de íons (MEIRA et al., 2014; SILVA et al., 2013; SOUZA, 2013).

Os experimentos envolvendo ácidos orgânicos de baixo peso molecular na dissolução mineral são recorrentes pois simulam de forma simples um ambiente de intemperismo ou mesmo do solo durante a absorção de nutrientes pelas plantas. Alguns destes ácidos são de ocorrência natural nas camadas superficiais do solo, principalmente na rizosfera, resultado da exsudação radicular e do metabolismo de microrganismos (JACKSON, 2015). Os prótons associados às moléculas de ácidos orgânicos diminuem o pH da solução e, portanto, induzem a capacidade de liberação de cátions. Dentre os ácidos mais encontrados no solo estão os ácidos cítrico, oxálico, málico, fumárico, succínico e acético (DAKORA; PHILLIPS, 2002; PRIYONO; GILKES, 2008a).

Segundo White et al. (1999), enquanto a termodinâmica preocupa-se com a distribuição dos componentes em várias fases e espécies de um sistema em equilíbrio químico, a cinética preocupa-se com o caminho deste sistema rumo ao equilíbrio. Portanto, na cinética abordam-se os mecanismos de reação que incluem o caminho e o tempo para que determinado sistema atinja o equilíbrio químico.

A taxa de dissolução de minerais nas rochas determina a reposição de nutrientes no solo. Esta informação se torna extremamente relevante em condições climáticas tropicais onde a intensa lixiviação de íons torna os solos ácidos e pobres em nutrientes (FAGERIA; NASCENTE, 2014; MANNING, 2018). Uma vez que o processo de intemperismo se dá de maneira extremamente lenta em condições naturais, é necessário compreender a dinâmica das reações que afetam as taxas de dissolução mineral (KORCHAGIN et al., 2019).

As investigações sobre o potencial de uso de minerais silicáticos como fonte de nutrientes para a agricultura têm se fundamentado principalmente na mudança de atributos químicos do solo ou na produtividade de culturas. Em grande parte, estas investigações não consideram fatores associados à cinética (PLATA et al., 2020).

No presente trabalho, foram conduzidos ensaios de dissolução como parte da avaliação de agrominerais silicáticos como fonte de K para plantas cultivadas. O objetivo dos ensaios de cinética de dissolução foi avaliar a cinética de solubilização de K contido em resíduos da mineração de rochas silicáticas, utilizando diferentes soluções extratoras.

rpm durante 20 minutos. Posteriormente, foi realizada a determinação da massa das frações retidas nas peneiras. Os resultados são apresentados pela Tabela 4.

Tabela 4. Distribuição granulométrica das amostras coletadas.

Diâmetro (mm)	RSE	RSI	RGR	RES	RB1	RB2	RFO
	-----Massa Acumulada Passante (%)-----						
+4,8	80,80	100	99,55	81,83	98,53	100	100,00
-4,8 +2,8	58,49	99,41	94,07	56,42	90,87	99,69	100,00
-2,8 +2,0	49,76	97,09	84,25	46,85	81,48	99,46	100,00
-2,0 +0,84	29,61	74,92	55,87	28,95	43,69	93,61	100,00
-0,84 +0,3	20,51	49,93	44,99	20,60	26,28	70,75	100,00
-0,3 (Fundo)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Para a padronização da granulometria, foram tomadas duas subamostras de 1 kg de cada amostra, com distribuição granulométrica especificada pela Tabela 4. A primeira subamostra foi cominuída, em moinho de bolas, até todo seu conteúdo apresentar diâmetro de partícula inferior a 300 μm . A segunda subamostra foi cominuída até todo seu conteúdo apresentar diâmetro de partícula inferior a 103 μm . A amostra de RFO apresentava originalmente granulometria inferior a 103 μm . Portanto, exclusivamente para RFO, foi preparada apenas a subamostra com granulometria inferior a 103 μm .

4.4.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A determinação química quantitativa elementar das amostras dos resíduos foi realizada por análise de fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento PanAnalytical, modelo AXIOS MAX, utilizando o método *standardless* (análise semi quantitativa) para leitura das amostras. Essas amostras foram preparadas por fusão na diluição de 1 para 10 utilizando como fundente a mistura de boratos ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiBO}_2$) da *Maxxifluxi*. As análises de FRX determinaram as concentrações dos óxidos presentes nas amostras (Tabela 5).

Tabela 5. Teores totais de óxidos obtidos pela fluorescência de raios X (FRX).

Óxido	Amostras						
	RSE	RSI	RGR	RES	RB1	RB2	RFO
-----%							
K ₂ O	4,00	12,64	1,94	0,92	0,64	1,18	8,1
P ₂ O ₅	0,26	1,85	0,22	0,01	0,14	0,39	n/a
CaO	5,24	0,75	6,85	0,35	10,6	9,32	1,3
MgO	17,1	0,76	5,73	0,52	6,67	5,18	0,34
Na ₂ O	0,11	0,48	3,2	0,27	2,18	0,35	7,9
SiO	50,2	57,8	56,6	95,9	50,08	48,40	52,7
Al ₂ O ₃	7,88	21,1	15,8	1,54	13,4	12,40	20,0
Fe ₂ O ₃	9,03	1,85	1,71	0,59	12,4	15,70	4,0

4.4.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos por meio do método do pó em um equipamento *Bruker – D4 Endeavor*, com as seguintes condições de operação: Radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 20 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados em software *Bruker Diffrac Plus*. A determinação de sílica livre das amostras foi realizada pelo método de refinamento de espectro multifásico total (Método de Rietveld), com o software *Bruker AXSTopas*, v. 3.0. Os resultados são apresentados pela Tabela 6.

Tabela 6. Minerais presentes nas amostras obtidos pelo método de refinamento de espectro multifásico total (Método de Rietveld).

Fase Mineral	RSE	RSI	RGR	RES	RB1	RB2	RFO
----- (%) -----							
Actinolita	---	---	3,5	---	---	---	---
Albita	1,5	1,1	58,6	7,0	2,5	---	5,3
Analcima	---	---	---	---	---	---	16,3
Andesina	---	---	---	---	48,6	---	---
Augita	---	---	---	---	39,7	25,0	---
Biotita	11,6	1,1	4,9	0,5	---	0,6	---
Calcita	4,9	0,7	0,4	---	0,5	0,8	---
Caulinita	---	---	0,5	1,0	---	---	---
Chamosita	0,8	---	---	---	---	---	---
Dolomita	5,3	1,6	2,8	0,5	1,5	0,8	---
Egirina	---	---	---	---	---	---	9,6
Hornblenda	24,8	---	3,9	---	---	3,8	---
Ilmenita	---	---	---	---	0,1	1,4	---
Magnetita	---	---	---	---	2,4	0,7	---
Microclina	4,8	32,3	2,6	2,6	1,2	6,2	17,7
Montmorinolita	0,3	2,5	---	---	---	---	---
Muscovita	19,9	23,1	5,2	2,6	---	1,0	6,8
Nefelina	---	---	---	---	---	---	14,3
Oligoclase	---	---	---	---	---	44,6	---
Ortoclássio	1,3	34,3	5,7	0,6	0,8	1,8	30
Quartzo	9,9	2,1	11,9	84,5	2,5	0,9	---
Talco	14,6	---	---	---	---	---	---
Vermiculita	---	---	---	---	---	12,4	---
Zircão	0,3	1,2	---	0,7	0,2	---	---
Total	100	100	100	100	100	100	100

4.4.4 Ensaio cinético de solubilização

Foram utilizadas soluções dos ácidos acético glacial, oxálico, tartárico e málico, todos a 0,02 mol L⁻¹ e água deionizada como soluções extratoras para avaliar as concentrações de potássio solubilizada em diferentes materiais silicáticos (RSE, RSI, RGR, RES, RB1, RB2 e RFO) em duas granulometrias ($\varnothing < 300 \mu\text{m}$ e $\varnothing < 103 \mu\text{m}$). Os experimentos foram realizados em mesa agitadora orbital com agitação recíproca com velocidade de 150 rotações por minuto (rpm) e em condições controladas de temperatura em $24 \pm 1,5^\circ\text{C}$. Foram utilizados como

unidades experimentais erlenmeyers com volume total de 125 mL contendo 10 g de amostra de resíduo, juntamente com 100 mL de solução extratora.

Foram avaliados sete resíduos com granulometria inferior a 103 μm , seis resíduos com granulometria inferior a 300 μm , utilizando-se cinco extratores, com quatro repetições, totalizando 260 parcelas. Durante as extrações, foram coletadas alíquotas de 5 mL em cada parcela, ao completar 0,5; 2; 8; 24 e 48 horas de agitação. As alíquotas coletadas foram dispensadas em balão volumétrico de 50 mL que foi avolumado com água deionizada. Em seguida, o conteúdo foi filtrado em papel filtro JP42 com porosidade média de 8 μm . Após a filtração, procedeu-se a determinação da concentração de K por fotometria de chama.

Um segundo experimento foi conduzido utilizando apenas água deionizada como extrator. Foram utilizados sete resíduos e um tratamento controle composto apenas por água deionizada, com quatro repetições, totalizando assim 32 unidades experimentais. Estas, consistiram-se de tubos de centrifugação do tipo Falcon com capacidade de 50 mL. Às unidades experimentais foram adicionados 5 g de amostra e 50 mL de água deionizada. Foi utilizada a faixa granulométrica inferior à 300 μm , exceto para RFO que apresentava granulometria inferior a 103 μm . Os tubos foram hermeticamente fechados e imediatamente transferidos para mesa agitadora orbital, a 150 rpm.

Coletou-se todo o sobrenadante às 0,5; 2; 8; 24 e 48 horas de agitação por meio da centrifugação dos tubos. Ao atingir o tempo de extração de 0,5 horas, os tubos foram centrifugados a 3.500 rpm durante 10 minutos. Após este período, todo o sobrenadante foi coletado para a determinação da concentração de K. Imediatamente em seguida, realizou-se a reposição nos tubos com 50 mL de água deionizada e, posteriormente, os tubos retornaram à mesa agitadora. O procedimento de centrifugação e substituição do extrator foi repetido após 2, 8, 24 e 48 h de agitação.

Os dados foram categorizados de acordo com o extrator, o resíduo e a granulometria e, para cada categoria, procedeu-se com o teste de Bartlett para a verificação da homogeneidade das variâncias. Considerando o tempo como variável preditiva, procedeu-se com o ajuste de modelos de regressão, a saber: logarítmico, logarítmico quadrado, Brain-Cousens, Hill, linear, quadrático, raiz quadrático, Lorentz, Michaelis-Menten, Page, quadrático-plateau, Potencial, Thompson, Valcam, Von Bertalanffy, Vega-Galvez, Weibull, linear-plateau e linear-linear. Os critérios de informação de Akaike (AIC) e Bayesiana (BIC) foram utilizados como principais critérios na escolha dos modelos, sendo adotado o modelo com menores valores de AIC e BIC. Definido o modelo, realizou-se a análise gráfica dos resíduos. Esta etapa foi realizada com o auxílio do pacote estatístico AgroReg (SHIMIZU; GONCALVES, 2021) do software R[®] (R CORE TEAM, 2021).

Os resultados de solubilidade após 48 h de extração da fração granulométrica de até 103 μm obtidos no primeiro experimento foram confrontados com a composição mineralógica dos resíduos e submetidos a análise multivariada por meio de componentes principais obtida por meio da matriz de correlação dos dados padronizados. Para tanto, as variáveis com menor poder explicativo nos dois componentes principais foram retiradas da análise, sucessivamente, até os dois componentes principais somarem, ao menos 75%, da variação dos dados. Esta etapa das análises foi realizada com o pacote factoextra (KASSAMBARA; MUNDT, 2020) do software R[®].

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na menor faixa de granulometria do RSE, o modelo logarítmico foi aquele com melhor ajuste para todos os extratores, com exceção ao extrator ácido oxálico com o modelo Valcam a apresentar melhor ajuste (Figura 22). Nesta faixa granulométrica, a solução de ácido acético foi aquela que promoveu maior solubilização de K no decorrer do tempo, alcançando a concentração máxima de 1.011 mg de K kg⁻¹ às 48 h de extração (

Tabela 7), aproximadamente 0,1% de K solúvel ou 0,12% de K₂O solúvel em relação à massa total da amostra. Tomando como exemplo a solubilidade do RSE em água, na menor fração granulométrica, tem-se que a derivada da equação obtida pelo ajuste do modelo logarítmico nesta condição de rocha e granulometria (

Tabela 7) é dada por 118,9/t. A derivada informa a taxa de variação da equação em um dado instante t. Portanto, no instante t = 0,5 h a taxa de variação observada foi de 237,2 mg kg⁻¹ h⁻¹, no tempo t = 8h foi de 14,8 mg kg⁻¹ h⁻¹ e no tempo t = 48h foi de 2,5 mg kg⁻¹ h⁻¹. Este comportamento é um forte indício de que os resíduos silicática não podem atuar como fertilizantes de liberação lenta e gradual, pois, em tese, quanto maior o valor t de tempo, mais próximo de zero é a taxa de liberação de K, o que não corresponde com a demanda vegetal (FERNANDES et al., 2018).

Considerando a granulometria de até 300 µm do RSE, o modelo logarítmico proporcionou melhor ajuste para a extração em água, o modelo linear-linear para as extrações em ácido acético e ácido oxálico, o modelo raiz quadrático para a extração em ácido tartárico e o modelo Page para a extração em ácido málico (Figura 22). Nesta fração granulométrica de RSE, as diferenças médias encontradas entre os diferentes extratores foram menos pronunciadas, sendo o maior ponto médio obtido através das equações de regressão após 48 horas de extração com ácido acético. Nestas condições de tempo e extrator, foram solubilizados 556 mg kg⁻¹ de K (aproximadamente 0,056% da rocha) (

Tabela 7). Nos casos em que o modelo linear-linear foi utilizado, notou-se que o breakpoint foi determinado num tempo de 3,6 e 3,1 h após o início da extração para ácido acético e ácido oxálico, respectivamente, indicando uma mudança drástica na dinâmica de liberação de K a partir destes intervalos de tempo.

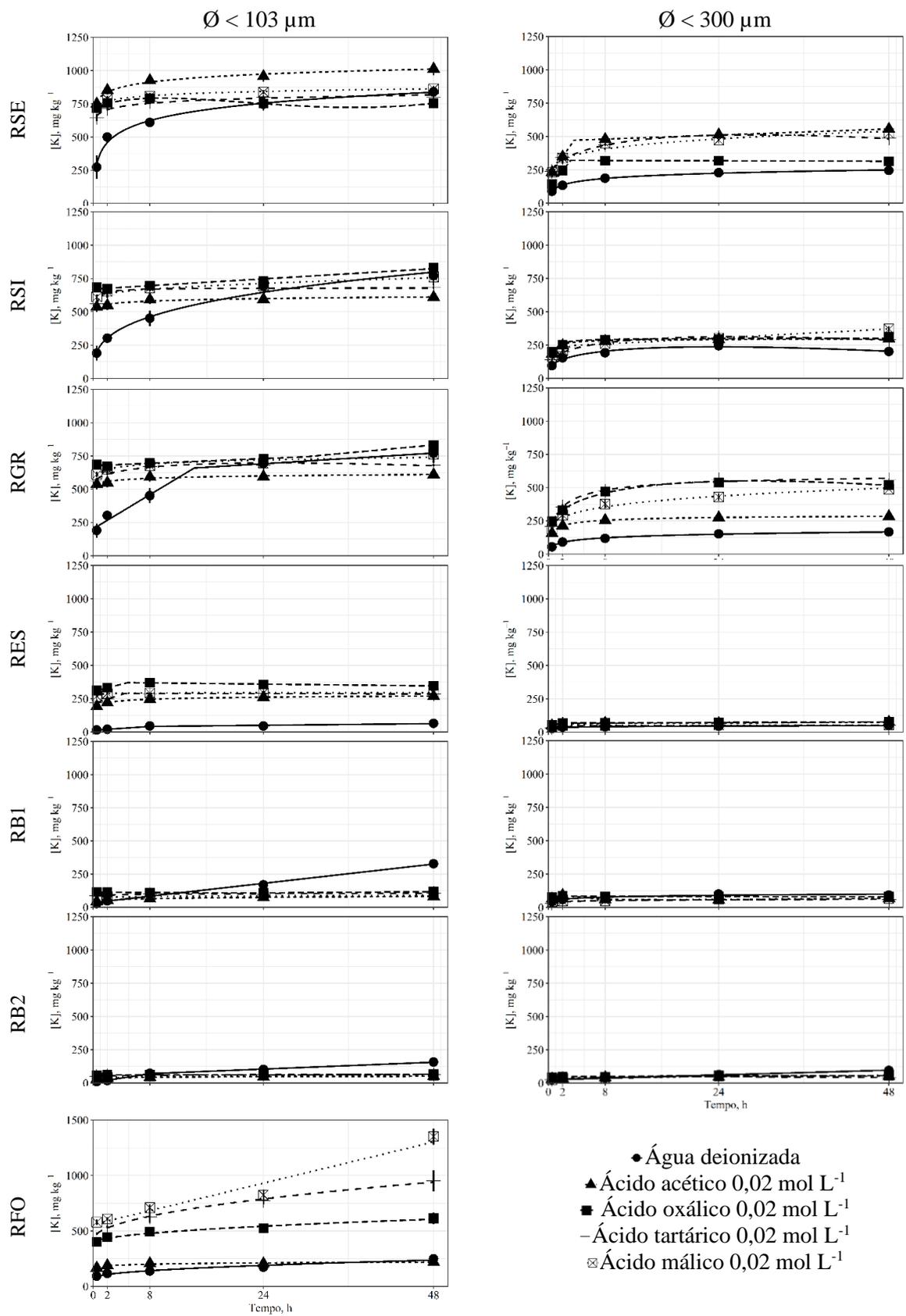


Figura 22. Concentração de potássio (K) de amostras de rochas silicáticas moídas, em granulometrias distintas ($\text{Ø} < 103 \mu\text{m}$ e $\text{Ø} < 300 \mu\text{m}$), solubilizada por diferentes extratores em função do tempo de agitação (t). Barras verticais representam o erro padrão da média.

Tabela 7. Equações, coeficientes de detriminação (R^2) e valor máximo de K extraído (K máx.) de diferentes resíduos, com diferentes granulometrias (Gran.) em extratores distintos e no decorrer de 48 h de agitação.

Rocha	Gran. (µm)	Extrator	Equação	R^2	K máx. (mg kg ⁻¹)	K máx. (%)
RSE	Ø < 300	Água	$K = 111,8 + 35,41\ln(t)$	0,99	249	0,02
		Ac. Acético*	$K = 193,2 + 77,31t$ ($t \leq 3,6$) $+ 1,9(t-3,6)$ ($t > 3,6$)	0,87	557	0,06
		Ac. Oxálico*	$K = 106,8 + 68,7t$ ($t \leq 3,11$) $- 0,1(t-3,11)$ ($t > 3,11$)	0,93	320	0,03
		Ac. Tartárico*	$K = 166,22 - 12,03t + 129,13t^{0,5}$	0,99	513	0,05
		Ac. Málico*	$K = e^{5,69t^{0,02589}}$	0,93	539	0,05
RSE	Ø < 103	Água	$K = 376,3 + 118,9\ln(t)$	0,98	837	0,08
		Ac. Acético*	$K = 799,31 + 54,68\ln(t)$	0,98	1.011	0,1
		Ac. Oxálico*	$K = 711 + 33,77t - 10,93t^{1,5} + 0,9t^2$	0,98	792	0,08
		Ac. Tartárico*	$K = 681,5 + 34,78\ln(t)$	0,96	816	0,08
		Ac. Málico*	$K = 750,1 + 29,07\ln(t)$	0,96	863	0,09
RSI	Ø < 300	Água	$K = 49,83 - 7,89t + 76,81t^{0,5}$	0,97	237	0,02
		Ac. Acético*	$K = \frac{295,3t}{0,3277 + t}$	0,98	293	0,03
		Ac. Oxálico*	$K = \frac{301,8t}{0,3 + t}$	0,94	300	0,03
		Ac. Tartárico*	$K = 88,4 - 8,389t + 86,727t^{0,5}$	0,99	313	0,03
		Ac. Málico*	$K = 149,2 + 29,88t$ ($t \leq 3,22$) $+ 2,8(t-3,22)$ ($t > 3,22$)	0,86	371	0,04
RSI	Ø < 103	Água	$K = 246,3t^{0,3037}$	0,98	798	0,08
		Ac. Acético*	$K = 545,7t^{0,02947}$	0,94	612	0,06
		Ac. Oxálico*	$K = 670,7 + 3,2t$	0,68	824	0,08
		Ac. Tartárico*	$K = \frac{680t}{0,111 + t}$	0,97	678	0,07
		Ac. Málico*	$K = 609,8 + 21,10t^{0,5}$	0,94	756	0,08
RGR	Ø < 300	Água	$K = 186 + 27,8\ln(t)$	0,99	166	0,02
		Ac. Acético*	$K = \frac{303,8 + t^{0,5673}}{0,6344 + t^{0,5673}}$	0,99	284	0,03
		Ac. Oxálico*	$K = 148,6 - 13,8t + 149t^{0,5}$	1	550	0,05
		Ac. Tartárico*	$K = \frac{614,4 + t^{0,703}}{1,191 + t^{0,703}}$	0,99	570	0,06
		Ac. Málico*	$K = e^{5,506t^{0,03102}}$	0,96	591	0,06
RGR	Ø < 103	Água	$K = 16,65 + 0,71t$ ($t \leq 15,37$) $+ 3,745(t-15,37)$ ($t > 15,37$)	0,97	150	0,01
		Ac. Acético*	$K = 264 + 37,04\ln(t) - 3,89\ln(t)^2$	0,99	349	0,03
		Ac. Oxálico*	$K = 456,4 + 36,3t$ ($t \leq 4,78$) $+ 0,7(t-4,78)$ ($t > 4,78$)	0,80	630	0,06
		Ac. Tartárico*	$K = 345 - 8,33t + 95,371t^{0,5}$	0,99	618	0,06
		Ac. Málico*	$K = 394,1 + 4929\ln(t)$	0,99	585	0,06
RES	Ø < 300	Água	$K = 31,41 + 4,436\ln(t)$	0,96	49	0,00
		Ac. Acético*	$K = 44,55 + 8,09t$ ($t \leq 2,52$) $+ 0,197(t-2,52)$ ($t > 2,52$)	0,621	74	0,01
		Ac. Oxálico*	$K = 50,6 + 8,3t$ ($t \leq 2,14$) $+ 0,2(t-2,14)$ ($t > 2,14$)	0,77	78	0,01
		Ac. Tartárico*	$K = 30,65 + 3,32t$ ($t \leq 5,44$) $+ 0,008(t-5,44)$ ($t > 5,44$)	0,61	49	0,00
		Ac. Málico*	$K = \frac{53,04t}{0,1251 + t}$	0,89	53	0,01
RES	Ø < 103	Água	$K = 13 + 13,59t$ ($t \leq 8$) $+ 0,526(t-8)$ ($t > 8$)	0,87	63	0,01
		Ac. Acético*	$K = \frac{311,4 + t^{0,3032}}{0,5046 + t^{0,703}}$	0,99	269	0,03
		Ac. Oxálico*	$K = 305 + 13,4t$ ($t \leq 4,83$) $- 0,6(t-4,83)$ ($t > 4,83$)	0,80	370	0,04

Continua...

Continuação da
Tabela 7

Rocha	Gran. (μm)	Extrator	Equação	R^2	K máx. (mg kg^{-1})	K máx. (%)
RES	$\emptyset < 103$	Ac. Tartárico*	$K = 211 + 17,7t$ ($t \leq 4,41$) $-0,07(t-4,41)$ ($t > 4,41$)	0,79	289	0,03
		Ac. Málico*	$K = \frac{294,7t}{0,04908 + t}$	0,99	294	0,03
RB1	$\emptyset < 300$	Água	$K = 51,61 + 12,29\ln(t)$	0,94	99	0,01
		Ac. Acético*	$K = \hat{y} = 61$	---	61	0,01
		Ac. Oxálico*	$K = \hat{y} = 81$	---	81	0,01
		Ac. Tartárico*	$K = 36,81 + 6,30\ln(t)$	0,98	61	0,01
		Ac. Málico*	$K = 40 + 4,05t^{0,5}$	0,97	68	0,01
RB1	$\emptyset < 103$	Água	$K = 35 + 6,06t$	0,99	326	0,03
		Ac. Acético*	$K = 48,39t^{0,1362}$	0,99	50	0,01
		Ac. Oxálico*	$K = \hat{y} = 113$	---	113	0,01
		Ac. Tartárico*	$K = 89,15 + 4,15\ln(t)$	0,85	105	0,01
		Ac. Málico*	$K = 72,6 + 2,691t^{0,5}$	0,97	91	0,01
RB2	$\emptyset < 300$	Água	$K = 25,96 + 1,471t$	1,00	97	0,01
		Ac. Acético*	$K = e^{3,49t^{0,03231}}$	0,97	52	0,01
		Ac. Oxálico*	$K = e^{3,8t^{0,0165}}$	0,75	57	0,01
		Ac. Tartárico*	$K = 24,7 + 1,38t$ ($t \leq 17,38$) $-0,207(t-17,38)$ ($t > 17,38$)	0,69	49	0,00
		Ac. Málico*	$K = e^{3,366t^{0,04845}}$	0,84	61	0,01
RB2	$\emptyset < 103$	Água	$K = 3,6 + 8,356t$ ($t \leq 8$) $+2,15(t-8)$ ($t > 8$)	0,95	156	0,02
		Ac. Acético*	$K = 33 + 4,463\ln(t)$	0,96	51	0,01
		Ac. Oxálico*	$K = \hat{y} = 61$	---	61	0,01
		Ac. Tartárico*	$K = e^{3,951t^{0,01497}}$	0,97	66	0,01
		Ac. Málico*	$K = 39,77 + 5,348\ln(t)$	0,98	61	0,01
RFO	$\emptyset < 103$	Água	$K = 75,4 + 23,307t^{0,5}$	0,97	235	0,02
		Ac. Acético*	$K = 178 + 10,48\ln(t)$	0,93	219	0,02
		Ac. Oxálico*	$K = 391 + 31,006t^{0,5}$	0,97	606	0,06
		Ac. Tartárico*	$K = 421 + 75,021t^{0,5}$	1,00	941	0,10
		Ac. Málico*	$K = 559,1 + 15,505t$	0,96	1.303	0,13

*: solução com concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Ao realizar a substituição da solução extratora, o modelo de melhor ajuste para o RSE foi o modelo linear-linear (Figura 23). O *breakpoint* foi atingido às 3,46 h, quando se observou a diluição de 176 mg kg^{-1} de K. Após este período a liberação de K se deu numa taxa de $2,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, até atingir o valor máximo de 283 mg kg^{-1} às 48 h (Tabela 8). Ao comparar com a extração realizada em água de maneira contínua, observou-se que, ao substituir o extrator, houve tendência de maior liberação de K após as primeiras 3 h de extração, indicada pelo modelo linear-linear. Entretanto, as diferenças entre os dois métodos de extração de K foram diminutas uma vez que a extração contínua, sem substituição de extrator, alcançou 249 mg kg^{-1} de K extraído ao término de 48 h de extração (-34 mg kg^{-1}).

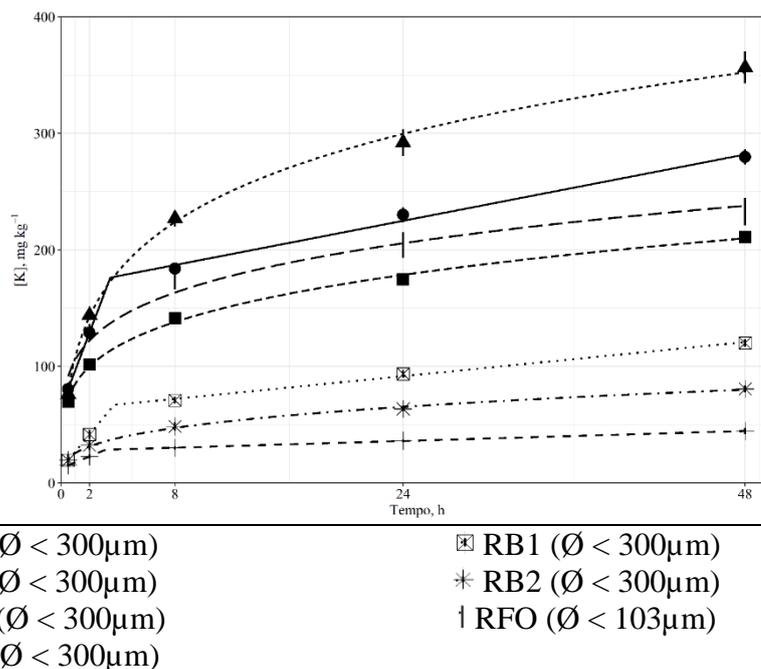


Figura 23. Quantidade acumulada de K solubilizada de diferentes resíduos no decorrer de 48 h de extração em água deionizada realizando a substituição do extrator às 0,5, 2, 8, 24 e 48 h. Barras verticais representam o erro padrão da média.

Tabela 8. Equações, coeficientes de determinação (R^2) e valor máximo de K extraído de diferentes resíduos silicática, utilizando água deionizada como extrator após de 48 h de extração e com a substituição do extrator às 0,5; 2; 8; 24 e 48 h.

Resíduos	Grânulo (μm)	Extrator	Equação	R^2	K máximo (mg kg^{-1})	K máximo (%)
RSE	$\text{Ø} < 300$	Água	$K = 64,3 + 32,4t (t \leq 3,46) + 2,4(t - 3,46) (t > 3,46)$	0,98	283	0,02
RSI	$\text{Ø} < 300$	Água	$K = 108 + 47,3\ln(t) + 4,1\ln(t)^2$	0,97	352	0,03
RGR	$\text{Ø} < 300$	Água	$K = 85t^{0,2}$	0,98	210	0,02
RES	$\text{Ø} < 300$	Água	$K = 12,5 + 5,1t (t < 3,12) + 0,3(t - 3,12) (t > 3,13)$	0,92	42	0,00
RB1	$\text{Ø} < 300$	Água	$K = 12 + 14,8t (t < 3,7) + 1,2(t - 3,7) (t > 3,7)$	0,97	120	0,01
RB2	$\text{Ø} < 300$	Água	$K = 25,6t^{0,3}$	0,91	80	0,01
RFO	$\text{Ø} < 103$	Água	$K = 105,7t^{0,2}$	0,9	238	0,02

O modelo potencial apresentou os melhores ajustes nas extrações em água e ácido acético na fração granulométrica inferior a 103 μm do RSI (Figura 22). Nesta faixa de granulometria, houve comportamento linear da concentração de K solúvel em ácido oxálico em função do tempo. Os modelos de Michaelis-Menten e Vega-Galvez proporcionaram os melhores ajustes nas extrações com ácido tartárico e ácido málico, respectivamente. O maior valor de K solúvel foi obtido após 48 horas de extração em ácido oxálico, correspondendo a 824 mg de K kg^{-1} (0,08% da rocha) (

Tabela 7).

Considerando-se a faixa granulométrica de até 300 μm do RSI, o modelo raiz quadrático proporcionou os melhores ajustes para as extrações em água e ácido tartárico (Figura 22). O modelo de Michaelis-Menten foi o mais adequado na modelagem de K extraído em ácido acético e ácido oxálico enquanto que o modelo linear-linear foi o mais adequado para descrever a solubilidade de K em ácido málico. Neste último extrator foi observada uma tendência mais pronunciada de solubilidade após o *breakpoint*, às 3,22 h, em comparação aos demais

extratores. Após esse ponto, a taxa de acréscimo foi de $2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, culminando na maior concentração após 48 h de extração, equivalente a aproximadamente $380 \text{ mg de K kg}^{-1}$ de resíduo (0,04% da rocha). Apesar de RSI apresentar o maior teor de K total entre todas as rochas avaliadas, a fração solúvel foi aquém da observada para o RSE em todos os extratores para a granulometria de até $300 \mu\text{m}$.

Ao realizar a extração do RSI com substituição do extrator, o modelo logarítmico quadrático apresentou o melhor ajuste entre os modelos avaliados. Através deste modelo, verifica-se a extração máxima de $352 \text{ mg de K kg}^{-1}$ após 48 h de extração. Observa-se, portanto, que a atividade iônica exerceu influência sobre as taxas de solubilidade deste resíduo, uma vez que na extração contínua em água com a mesma granulometria, a maior concentração de K dissolvida foi observada às 23,70 h, alcançando o valor de 237 mg kg^{-1} . Entretanto, apesar do acréscimo de 115 mg kg^{-1} , mesmo com a troca de extrator a quantidade de K extraída foi muito pequena em comparação ao teor de K total.

Na menor fração granulométrica do RGR, foi obtido o melhor ajuste nas extrações em água e ácido oxálico através do modelo linear-linear (Figura 23). Com ácido oxálico, a extração de K se manteve numa taxa média de $33,6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ até às 4,78 h de extração. A partir deste momento, a taxa de solubilização diminuiu para $0,7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Os modelos logarítmico quadrático, logarítmico e raiz quadrático foram os mais adequados para descrever a solubilidade de K em ácido acético, ácido málico e ácido tartárico, respectivamente. O ácido oxálico proporcionou maiores valores de K solúvel em todo o decorrer da extração, atingindo 654 mg kg^{-1} de K solubilizado após 48h (0,07% da rocha).

Nos ensaios onde foi empregada a fração granulométrica de até $300 \mu\text{m}$ do RGR, o modelo Hill foi o mais adequado nas extrações com ácido acético e ácido tartárico. Os modelos logarítmico, raiz quadrático e Page foram aqueles de melhor ajuste nas extrações com água, ácido oxálico e ácido málico, respectivamente. Nesta faixa granulométrica, a maior extração foi obtida após 48 h utilizando-se ácido tartárico como solução extratora. Nesta condição, obteve-se a solubilização de $570 \text{ mg de K kg}^{-1}$ de resíduo (0,06% da rocha). Considerando a maior solubilização obtida em cada fração granulométrica do RGR, nota-se o pequeno aumento em solubilidade com a diminuição da faixa granulométrica. A redução da granulometria para $103 \mu\text{m}$ proporcionou um acréscimo de 39 mg kg^{-1} de K solubilizado na melhor condição (ácido oxálico), em relação à melhor condição da fração de até $300 \mu\text{m}$ (ácido málico). Esse aumento em solubilidade foi consideravelmente inferior aos observados para os resíduos anteriores.

Os valores acumulados de K solubilizado do RGR quando houve substituição do extrator seguiram o modelo potencial. Nota-se que, nas extrações contínuas em água foram obtidos 150 e $160 \text{ mg de K kg}^{-1}$ com as frações de até $103 \mu\text{m}$ e até $300 \mu\text{m}$, respectivamente (

Tabela 7). A concentração de K solubilizada ao substituir a solução extratora atingiu o valor acumulado máximo de 210 mg kg^{-1} após 48 h de extração. Portanto, a substituição da solução extratora proporcionou maior quantidade de K solubilizada em comparação à diminuição do tamanho da partícula. Entretanto, em todos os casos a quantidade de K solubilizada em comparação ao teor total de K foi ínfima.

O modelo linear-linear proporcionou os melhores ajustes nas extrações em água, ácido oxálico e ácido tartárico na menor faixa granulométrica da amostra de RES (Figura 22). Nas extrações em ácido acético e ácido málico, os melhores ajustes foram obtidos com os modelos Hill e Michaelis-Menten, respectivamente. Nesta faixa granulométrica, a maior concentração de K solubilizada foi observada, segundo o modelo linear-linear, às 4,83 h de extração em ácido oxálico, atingindo valor máximo de $370 \text{ mg de K kg}^{-1}$ de resíduo (0,04% da rocha). Na faixa granulométrica de até $300 \mu\text{m}$ do RES, o ácido oxálico proporcionou a maior solubilização de K, atingindo $78 \text{ mg de K kg}^{-1}$ (0,01% da rocha).

O modelo linear-linear foi o mais eficaz em explicar o comportamento do K solubilizado a partir do RES quando houve substituição do extrator. O *breakpoint* foi estimado às 3,12 h de

extração, com a concentração de 29 mg de K kg⁻¹ de resíduo. O valor máximo de K extraído, obtido às 48 h de extração, foi de 45 mg kg⁻¹. De modo geral, os valores de K extraídos em água variaram pouco para este resíduo entre as granulometrias e metodologias.

O K extraído por meio dos ensaios com basaltos indicaram uma tendência peculiar. Ao considerar a menor faixa granulométrica foi possível observar que os maiores valores de K solúvel foram obtidos em água deionizada (Figura 22). Os modelos potencial, logarítmico e Vega-Galvez foram os mais adequados para representar a solubilidade de K em ácido acético, ácido tartárico e ácido málico respectivamente. Não foi observada variação da concentração de K em ácido oxálico em função do tempo. Em contrapartida, a solubilidade em água deionizada apresentou comportamento linear, atingindo às 48 h de extração a concentração de 326 mg kg⁻¹ de K solubilizado (0,03% da rocha).

Foi observado para a faixa granulométrica de até 300 µm do RB1 que, assim como na menor faixa granulométrica, a água também foi o extrator mais eficiente, entretanto com comportamento logarítmico (Figura 22). Nesta faixa granulométrica de RB1, não houve ajuste adequado aos valores de K extraídos por ácido acético e ácido oxálico. Nesta faixa mais ampla de granulometria ($\varnothing < 300 \mu\text{m}$), o maior valor de K solúvel foi obtido na extração em água às 48 h, equivalente a 99 mg kg⁻¹ (0,01% da rocha).

Quando houve substituição do extrator durante o ensaio com RB1, foi obtido o melhor ajuste por meio do modelo linear-linear. O *breakpoint* foi determinado às 3,7 h, alcançando a concentração de 67 mg kg⁻¹ de K solubilizado. O valor máximo foi obtido às 48 h, quando se alcançou a solubilização de K equivalente a 120 mg kg⁻¹ (0,01% da rocha).

Houve para o RB2, assim como para o pó de RB1, maior solubilidade do K em água no decorrer das extrações em comparação aos demais extratores (Figura 22). Ressalta-se que a distinção entre os resíduos de basaltos aqui estudados se situa na composição mais rica em andesina do RB1, enquanto que o RB2 apresenta maior concentração de oligoclásio. Na faixa granulométrica até 103 µm do RB1 o modelo logarítmico apresentou o melhor ajuste para os extratores ácido acético e ácido málico, o modelo Page para ácido tartárico enquanto que não houve ajuste satisfatório para o extrator ácido oxálico. A solubilidade de K em água se adequou mais satisfatoriamente ao modelo linear-linear, com *breakpoint* em torno de oito horas, atingindo a concentração máxima de 156 mg kg⁻¹ de K 48 h de extração (0,02% da rocha).

Na fração granulométrica até 300 µm do RB2, foi ajustado o modelo Page para as extrações em ácido oxálico, ácido acético e ácido málico, o modelo linear-linear para a extração em ácido tartárico e linear para a extração em água (Figura 22). O valor máximo de K solúvel nesta faixa granulométrica do RB2 foi obtido após 48 h de extração em água, atingindo a concentração de 97 mg kg⁻¹ de K solubilizado (0,01 % da rocha).

O modelo potencial foi aquele com melhor ajuste entre os modelos avaliados para explicar o K liberado pelo RB2 em função do tempo quando o extrator foi substituído durante o ensaio. Foi observado, às 48 h de extração, o valor máximo de 80 mg kg⁻¹ de K solubilizado (0,01% da rocha).

Para RFO, o modelo Vega-Galvez proporcionou os melhores ajustes nas extrações em água, ácido oxálico e ácido tartárico (Figura 22). O modelo logarítmico e o modelo linear se ajustaram melhor às extrações em ácido acético e ácido málico, respectivamente. Este resíduo apresentou os maiores valores de K solúvel em ácido málico, atingindo 1.303 mg kg⁻¹ de K solubilizado após 48 h (0,10% da rocha). Em termos absolutos, foi a maior concentração entre todas as extrações.

Os valores de K extraídos a partir de amostras de RFO em extração com reposição do extrator apresentaram melhor ajuste ao modelo potencial. Neste caso, o valor de K extraído após 48 h foi de 238 mg kg⁻¹. Este resultado foi muito próximo ao observado na extração contínua, utilizando água como solução extratora, após 48 h (237 mg kg⁻¹).

Ao considerar o gráfico dos indivíduos (resíduos) na análise de componentes principais, nota-se que as amostras de RSE foram aquelas com maior representação dentro dos dois componentes principais, situando-se na extremidade do primeiro quadrante (Figura 24). Sobrepondo o gráfico dos indivíduos com o gráfico das variáveis constata-se que este resíduo associou-se à grandes teores dos minerais biotita, calcita, dolomita, hornblenda chamosita e talco, identificados na análise de difratometria de raios X. Além dos minerais citados, elevados valores de K solúvel em água e, principalmente, em ácido acético apresentaram grande associação com a amostra de RSE. Portanto, os maiores teores de K solúveis em água e ácido acético apresentaram correlação com a concentração dos minerais citados. Ressalta-se que, dos minerais mencionados, calcita e dolomita não são minerais silicáticos e não contém K em sua composição química. O comportamento das duas amostras de resíduo de basalto foi muito similar, apresentando pequena representação dentro dos dois componentes principais. As amostras de RES e RSI apresentaram as menores representações nos dois componentes principais. A amostra de RFO obteve grande representação dentro do segundo componente, porém quase não variou no primeiro. Foi verificado que, as variáveis que contribuíram com a explicação da variância do segundo componente e, conseqüentemente, da amostra de RFO foram as concentrações dos minerais ortoclásio, nefelina, egirina, analcima e microclina. Entre os valores de K solúvel, foi verificado que os extratores ácidos dicarboxílicos (ácidos málico, tartárico e oxálico) contribuíram principalmente com a variação do segundo componente. Portanto, houve maior associação entre os ácidos dicarboxílicos e os minerais da família dos tectossilicatos e estas variáveis foram aquelas com maior contribuição na variância das amostras de RFO.

Com relação ao gráfico das variáveis (Figura 24), notou-se grande associação entre os teores de K solúveis em ácido málico, tartárico e oxálico, apresentando grande contribuição nos dois componentes principais. Os teores de K extraídos em água e em ácido acético tiveram grande correlação entre si, contribuindo de maneira mais pronunciada no primeiro componente. Com relação à composição mineral dos resíduos, notou-se maior contribuição dos minerais da família dos tectossilicatos, ressaltando-se os feldspatos alcalinos (microclina e ortoclásio) e feldspatóides (nefelina e analcita), sobre o componente 2, e da família dos filossilicatos, em especial as micas (biotita e muscovita) e chamosita sobre o componente 1. Portanto, como os ácidos oxálico, málico e tartárico contribuíram em ambos os componentes, pode-se afirmar que os teores de K solúvel nestes extratores são correlacionados com os filossilicatos (em especial muscovita) e com os feldspatos e feldspatóides. Entretanto, os teores de K extraídos em água e em ácido acético possuem pequena associação com os teores de tectossilicatos, estando associados mais fortemente aos teores de filossilicatos.

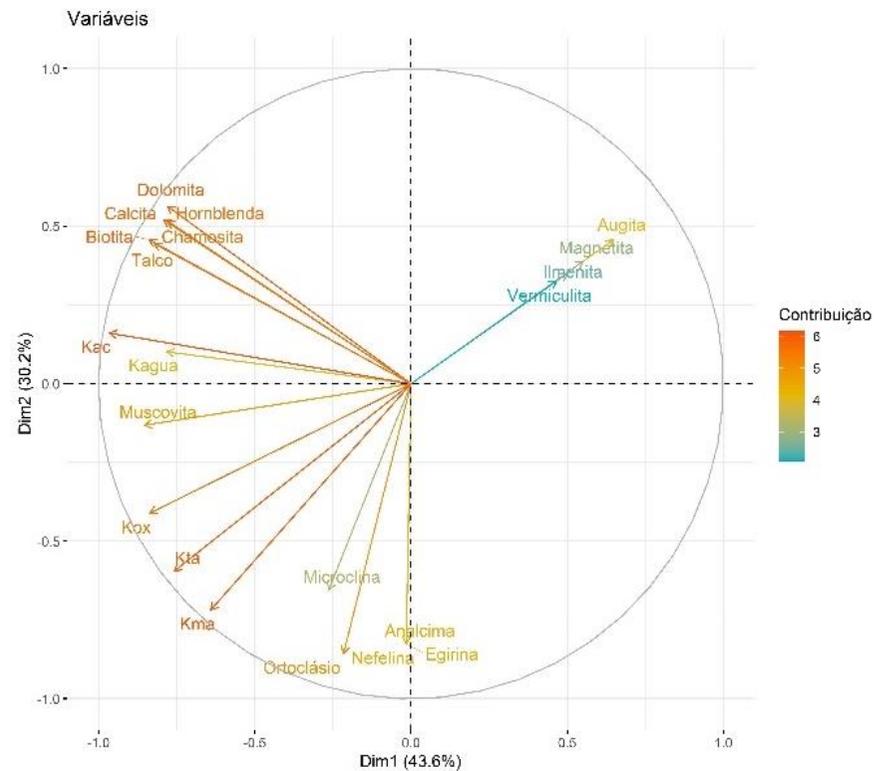
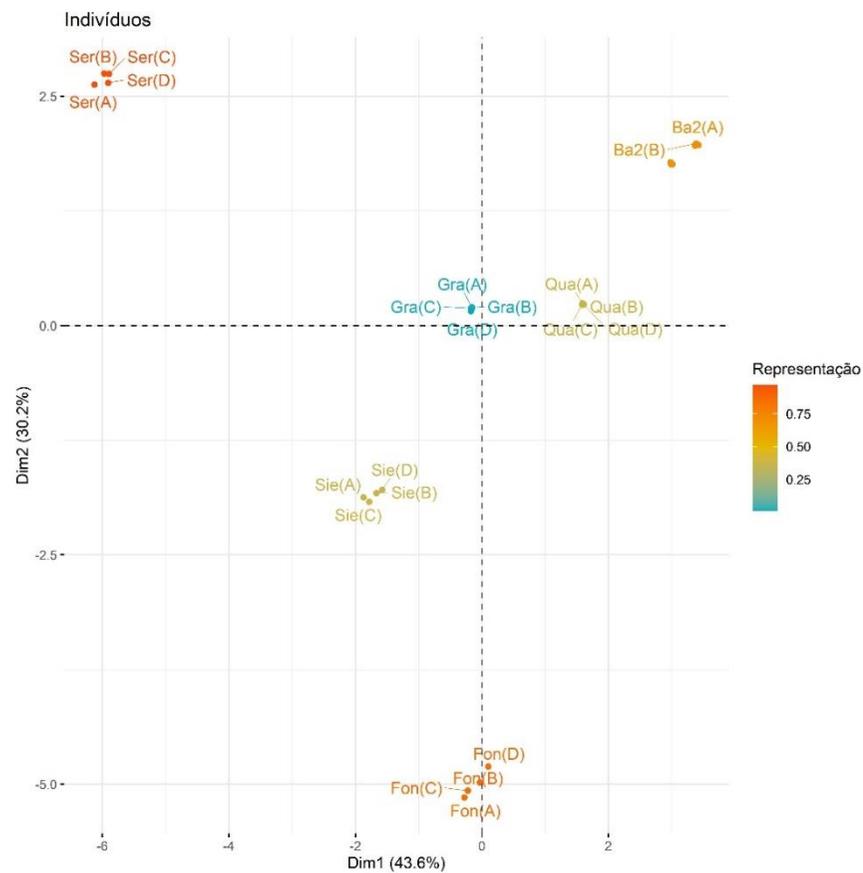


Figura 24. Análise de componentes principais dos indivíduos e das variáveis, obtidos por meio da matriz de correlação da composição mineralógica e do K extraído por diferentes extratores após 48 de extração com diferentes resíduos com granulometria inferior a 103 μm . Indivíduos compostos pelos pós de RSE (Ser), RSI (Sie), RGR (Gra), RSE (Qua), RB1 (Ba1), RB2 (Ba2) e RFO (Fon), com quatro repetições (A, B, C e D). Kagua: K solúvel em água deionizada; Kac: K solúvel em ácido acético 0,02 mol L⁻¹; Kox: K solúvel em ácido oxálico 0,02 mol L⁻¹; Kta: K solúvel em ácido tartárico 0,02 mol L⁻¹; Kma: K solúvel em ácido málico 0,02 mol L⁻¹.

Os resultados aqui obtidos foram consistentes aos obtidos por outros estudos de dissolução, como na dissolução de basalto, Gnaiss, K-feldspato e diabásio em ácidos acético e cítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) (PRIYONO; GILKES, 2008a), quando foram constatadas cinéticas com curvas indicando uma rápida liberação inicial de elementos que tendem a diminuir com o tempo. A este comportamento de dissolução é atribuído o termo “cinética parabólica” (CAMA; GANOR, 2015)

A cinética parabólica observada na dissolução de minerais silicáticos é frequentemente atribuída à rápida dissolução inicial de pequenas partículas aderidas eletrostaticamente à superfície dos cristais ou sítios com alta energia livre de superfície. A dissolução não estequiométrica também pode fazer com que a taxa de dissolução varie durante o correr do tempo. Durante a dissolução, pode haver a formação de uma camada superficial empobrecida de íons solúveis, como Na, K e Al por exemplo, e enriquecida de íons menos solúveis, como o Si. Esta camada superficial de depleção dificulta a solubilização de K situado internamente e tende a aumentar com o decorrer do tempo (BRANTLEY; OLSEN, 2014).

A superfície mineral não reage de maneira idêntica em toda sua extensão ao ser contatada pelo extrator. A maioria das reações é proporcional à área de superfície ativa ao invés da área de superfície total. Podemos mencionar o exemplo dos filossilicatos em que as bordas da estrutura cristalina se dissolvem mais rápido do que as áreas de superfície basal e geralmente controlam a taxa de dissolução geral em meio ácido (KALINOWSKI; SCHWEDA, 1996).

Malmström e Banwart (1997) estudaram a dissolução de biotita em soluções ácidas e básicas (pH de 2 a 10), usando reatores de fluxo contínuo de filme fino a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Enquanto a liberação de K das entre-camadas foi relativamente rápida, tornando-se controlada pela difusão em poucos dias, as taxas de liberação de íons de estrutura (Mg, Al, Fe e Si) foram muito mais lentas e atingiram um estado estacionário aparente.

Com relação à cinética de dissolução dos feldspatos, as ligações do oxigênio entre dois tetraedros de Si são consideradas mais relevantes pois a quebra desta ligação desestabiliza a estrutura tridimensional. Nos feldspatos plagioclásios, as taxas de dissolução são fortemente influenciadas pela distribuição estequiométrica das ligações Al-O-Si versus Si-O-Si na estrutura cristalina, pois a energia necessária para hidrolisar as ligações do oxigênio no primeiro caso é muito menor (LANGE et al., 2021).

A dissolução de feldspatos alcalinos envolve um processo de três etapas que consiste em: *i*) troca relativamente rápida de íons de hidrogênio da solução por metais alcalinos próximos da superfície mineral, *ii*) reação cambial entre três átomos de hidrogênio da solução com um átomo de alumínio na estrutura mineral resultando na quebra de ligações Al-O, e *iii*) hidrólise das ligações Si-O, liberando os complexos precursores em solução (OELKERS; SCHOTT, 1998).

Geralmente, concentrações de ácido oxálico da ordem de 1 mmol L^{-1} são necessárias para causar um efeito significativo na dissolução de feldspatos. As taxas de dissolução tendem a diminuir à medida que a solução se aproxima da saturação em relação à fase primária. Os ácidos orgânicos influenciam a afinidade química ao complexar cátions como Al e, conseqüentemente, diminuir a atividade química do cátion na solução. Entretanto, o efeito da complexação de Al dissolvido não parece ser um importante determinante das taxas de dissolução de silicatos na natureza (DREVER; STILLINGS, 1997).

Priyono e Gilkes (2008a), avaliando a cinética de dissolução de K-feldspato, relatam que ácidos orgânicos diluídos são mais eficientes em dissolver minerais na forma amorfa em detrimento à minerais na forma cristalina. No presente trabalho, os ácidos orgânicos na concentração de 20 mmol L^{-1} apresentaram pequena influência na solubilização de K em amostras de RSI, rico em K-feldspatos num curto intervalo de tempo (48 h) em comparação à água deionizada. Para este resíduo, também não foi observado grande incremento da

solubilidade em decorrência da substituição do extrator no decorrer do tempo. Estes resultados indicam que o K contido na estrutura dos K-feldspatos é pouco suscetível à solubilização.

No presente trabalho, houve diferença mais pronunciada quanto ao K dissolvido pelos extratores quando utilizou-se a menor faixa granulométrica. Nesta condição, os ácidos dicarboxílicos foram mais eficazes na dissolução de K em resíduos de rochas de origem félsica e intermediária, havendo aparente influência do peso molecular dos ácidos orgânicos. Entre aqueles com dois grupos carboxílicos (málico, tartárico e oxálico), a massa molecular teve relação inversa com o K extraído do pó de RSI.

Foi observado para o RSE que o extrator que proporcionou maior solubilização de K foi o ácido acético $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Este ácido se associou com as extrações de K proveniente dos filossilicatos (Figura 24). A área total de superfície dos cristais de filossilicatos apresentou influência secundária na taxa de dissolução, uma vez que os sítios reativos concentram-se nas superfícies das bordas que compreendem uma pequena fração da superfície total (CAMA; GANOR, 2015). Entre os ácidos orgânicos utilizados, o ácido acético é o único com apenas um grupo funcional ácido carboxílico e é o ácido com menor massa molecular. Possivelmente, estas características foram responsáveis pela maior extração de K proveniente de filossilicatos, pois proporcionaram maior interação entre o grupo carboxílico e a região de entrecamadas nas bordas dos cristais.

Em contato com ácido fraco diluído, a biotita pode dissolver e liberar K. No entanto, este fenômeno não causa grandes alterações na estrutura do mineral num pequeno intervalo de tempo. Durante a dissolução, minerais secundários são formados e podem se acumular na superfície do mineral primário, diminuindo assim a taxa de dissolução ao longo do tempo (LI et al., 2014). Entretanto, como mencionado anteriormente, ácidos orgânicos podem favorecer de maneira mais acentuada a dissolução de minerais amorfos acumulados na superfície do mineral primário, favorecendo as reações de dissolução.

É mencionado na literatura que os ácidos orgânicos di e tri-carboxílicos são frequentemente mais eficazes na dissolução mineral, com a eficiência seguindo a seguinte ordem: tricarboxílicos > dicarboxílicos > monocarboxílicos (ADELEKE et al., 2017). A diferença entre os valores de K extraídos pelos ácidos mono e di-carboxílicos foi especialmente distinta na dissolução de RGR e RFO na menor faixa granulométrica. Em ambos os casos, os ácidos dicarboxílicos proporcionaram maiores concentrações de K dissolvido.

A natureza do ácido influencia a estabilidade relativa dos minerais silicáticos. A solubilização parece ser influenciada por três fatores: *i*) estrutura do mineral, *ii*) composição química do mineral e *iii*) composição química do ácido. A dissolução mineral por meio de ácidos orgânicos se dá por ações simultâneas de ataque ácido e quelação. A ordem de solubilização indica que a posição do cátion no cristal é uma variável determinante na ordem da solubilidade dos minerais silicáticos (LAZO et al., 2017).

Os resultados aqui expressos mostram que, para um determinado resíduo de rocha silicática, não deve ser considerado apenas o conteúdo total de potássio, mas especialmente as taxas de dissolução de seus minerais constituintes, assim como mostrado por Manning (2018a). Por exemplo, K-feldspato contém normalmente três a quatro vezes mais potássio do que nefelina, porém dissolve várias ordens de magnitude mais lentamente (SWOBODA et al., 2022).

4.6. CONCLUSÕES

Os diferentes extratores proporcionaram rápido acréscimo nas concentrações de K em solução nas primeiras 3 a 4 horas, com posterior estabilização na concentração de K.

A diminuição do diâmetro de partícula e o contato com diferentes ácidos orgânicos não aumentou a quantidade de K solubilizada em resíduos de basalto.

A solução de ácido acético a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ foi o extrator mais eficaz na dissolução de K em amostra de RSE, composta majoritariamente de filossilicatos, enquanto que ácido málico e tartárico foram mais eficientes na extração de K das amostras ricas em tectossilicatos (RSI, RGR e RFO).

As maiores concentrações de K foram obtidas com RSE e RFO em granulometria inferior a $103 \mu\text{m}$, com extração em ácido acético e ácido málico, respectivamente. Foram solubilizados $1,011$ e $1,303 \text{ mg K kg}$ do RSE e do RFO, respectivamente. Esses valores correspondem a $0,10\%$ de K em massa do RSE e $0,13\%$ de K em massa do RFO. Estes foram os resíduos mais reativos entre os avaliados.

A dissolução de K em resíduos de rochas silicáticas foi influenciada pela mineralogia e composição química dos resíduos assim como pela composição química do ácido orgânico. Ácidos dicarboxílicos com menor valor de pK_a foram capazes de extrair maior quantidade de K nas amostras ricas em tectossilicatos.

5. CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DE CURVA DE RESPOSTA DO MILHO À ADUBAÇÃO POTÁSSICA EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

5.1. RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a curva de resposta da produção de massa seca e acúmulo de potássio em plantas de milho, cultivadas em vasos adubados com diferentes soluções nutritivas, à adubação potássica. Para tanto, realizou-se um experimento em delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial com um tratamento adicional ($3 \times 6 + 1$). Os tratamentos consistiram em três soluções nutritivas contendo os nutrientes essenciais, excluindo potássio (Solução A, Solução B e Solução C), seis doses de potássio aplicadas na forma de cloreto de potássio (0, 25, 50, 100, 200 e 400 mg dm⁻³ de K), além de um tratamento adicional que não recebeu aplicação de solução nutritiva e nem de K. A aplicação de doses crescentes de potássio proporcionou o aumento na produção de matéria seca e acúmulo de K na parte aérea de plantas de milho. A produção da matéria seca apresentou comportamento raiz quadrático enquanto que o acúmulo de potássio da parte aérea apresentou comportamento quadrático com o aumento de doses de K. O tratamento adicional foi aquele com pior desempenho na produção de matéria seca e no acúmulo de potássio da parte aérea. Foi verificado que, nas condições do estudo, a Solução A foi a mais indicada. Ao aplicar esta solução nutritiva, alcançou-se 90% da produção máxima de matéria seca com a aplicação de 163 mg dm⁻¹ de K.

Palavras-chave: Adubação potássica. Casa de Vegetação. *Zea Mays*.

5.2. ABSTRACT

The objective of this work was to determine the effect of the application of different nutrient solutions and increasing doses of potassium (K) in the production of dry mass and accumulation of potassium in the aerial part of corn plants grown in pots containing samples of a Ferralsols in greenhouse conditions. For that, an experiment was carried out in a randomized block design, in a factorial scheme with an additional treatment ($3 \times 6 + 1$). The treatments consisted of three nutrient solutions containing essential nutrients, excluding potassium (Solution A, Solution B and Solution C), six doses of potassium applied in the form of potassium chloride (0, 25, 50, 100, 200 and 400 mg dm⁻³ of K), in addition to an additional treatment that did not receive application of nutrient solution or K. The application of increasing doses of potassium resulted in an increase in the production of dry mass and accumulation of K in the aerial part of maize plants. Dry mass production showed a quadratic root behavior while shoot potassium accumulation showed a quadratic behavior with increasing K doses. aerial. It was found that, under the conditions of the study, Solution A was the most indicated. When applying this nutrient solution, 90% of the maximum dry mass production was reached with the application of 163 mg dm⁻¹ of K.

Key words: Potassium fertilization. Vegetation House. Oxisol.

5.3. INTRODUÇÃO

Frequentemente são realizados experimentos para estudar os sintomas das deficiências nutricionais em plantas e os efeitos da aplicação de fertilizantes na produção agrícola (DHAKAL; LANGE, 2021; SOARES et al., 2020). A relação entre a produção agrícola e os níveis de fertilizantes é fundamental para a agricultura, uma vez que este conhecimento possibilita a manutenção da fertilidade do solo, o desenvolvimento de estratégias de adubação e o uso econômico de recursos (FERREIRA; ZOCCHI; BARON, 2017). Algumas funções matemáticas são geralmente utilizadas para descrever a relação teórica entre a produção de culturas e as doses de fertilizantes (ACKELLO-OGUTU; PARIS; WILLIAMS, 1985; ANDERSON; NELSON, 1975). Há um grande número de pesquisas publicadas sobre modelagem da resposta de culturas à adubação, mas o debate sobre qual modelo melhor descreve esta relação tem perdurado por mais de um século e meio sem definição (BERCK; GEOGHEGAN; STOHS, 2000; PARIS, 1992). Muito se deve ao fato de que os modelos são baseados em duas leis da nutrição mineral de plantas, que são consideradas por muitos autores como contrastantes. Estas são a Lei do Mínimo e a Lei dos acréscimos decrescentes de Mitscherlich. A lei do mínimo é frequentemente associada às funções de resposta linear e produção de patamares, também denominadas modelos de von Liebig. De acordo com essas funções, a produção cresce linearmente até que o fertilizante atinja uma dose crítica e, após esse ponto, permanece constante (ANDERSON; NELSON, 1975).

A lei dos acréscimos decrescentes de Mitscherlich estabelece uma redução da produção marginal à medida que os níveis do fator limitante são elevados. De acordo com essa lei, as culturas aumentam a produção em resposta ao incremento da adubação até atingir um valor máximo. Pressupõe-se que os retornos da adubação sejam proporcionais à diferença entre as produções máxima e atual, de forma que os retornos tendem a zero à medida que a produção se aproxima do seu valor máximo (FERREIRA; ZOCCHI; BARON, 2017; GOMES, 1953). O potássio (K) é um nutriente essencial para vegetais e animais, envolvido em diversos processos metabólicos e exigido em grandes quantidades pela maioria das culturas. É fundamental na abertura e fechamento de estômatos, além de ser imprescindível para a atividade catalítica de mais de 60 enzimas responsáveis pela degradação de açúcares e síntese proteica, por exemplo. Ao lado do nitrogênio, é o nutriente mineral demandado em maiores quantidades pelas plantas (MURRELL et al., 2021). Na deficiência de (K), vários processos metabólicos são prejudicados. Nestes casos, a ativação enzimática é prejudicada, tornando as plantas mais suscetíveis ao ataque de fungos.

A má regulação estomática dificulta as trocas gasosas, prejudicando a fotossíntese e o controle hídrico da planta, tornando-a mais suscetível a estresses provocados por seca, geada e salinidade do solo. A deficiência de K também prejudica a troca de prótons (H^+) através das membranas tilacóides nos cloroplastos, resultando em piora dos sintomas sob maior intensidade de luz (MARSCHNER; CAKMAK, 1989; PANDEY; MAHIWAL, 2015). Em muitos experimentos fatoriais sobre fertilizantes potássicos, é de interesse do pesquisador avaliar outros fatores, além da dose. Contudo, muitas vezes por não possuir informações sobre a responsividade da cultura à adubação, é necessário a inclusão do fator dose, resultando em experimentos demasiadamente grandes (fatoriais triplos) e com resultados de difícil interpretação. Entretanto, quando se possui a curva de resposta da cultura em estudo à adubação potássica nas condições de solo, temperatura e umidade vigentes no experimento, é possível se definir uma única dose de K, diminuindo assim o número de tratamentos e a complexidade das análises estatísticas posteriores. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi determinar a curva de resposta da produção de massa seca e acúmulo de potássio em plantas de milho, cultivadas em vasos adubados com diferentes soluções nutritivas, à adubação potássica.

5.4. MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1. Coleta e caracterização do Solo

O experimento foi conduzido em casa de vegetação localizada no município de Seropédica – RJ (22° 45' 33'' - S e 43° 41' 50'' – O). Dentro da casa de vegetação a temperatura foi mantida abaixo de 32,5° C. Foram utilizados 200 kg da camada de 0 - 20 cm de um solo classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) (SANTOS et al., 2018), localizado no município de Paracambi – RJ. Após a coleta, a amostra de solo foi seca ao ar, peneirada em peneira com abertura de malha de 4 mm e caracterizada química e fisicamente, segundo (TEIXEIRA et al., 2017). Os resultados da análise química são apresentados na Tabela 9. O resultado da análise granulométrica indicou que a amostra era composta por: 481 g kg⁻¹ de argila, 114 g kg⁻¹ de silte e 405 g kg⁻¹ de areia.

Tabela 9. Atributos químicos de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade.

pH (H ₂ O)	M.O.	P	SO ₄ ²⁻	Na	K	Ca	Mg	H+Al	S	T	V	m
	g dm ³	-mg dm ⁻³ -	mmolc dm ⁻³						-%			
4,4	38	3,7	16	2,2	1,1	17	6	59	26,4	85,4	31	18,5
Micronutrientes												
B	Cu	Fe	Mn	Zn	Co	Mo						
mg dm ⁻³												
0,64	0,9	77	18,5	3,9	0,2	0,1						

Análises realizadas de acordo com metodologias propostas por (TEIXEIRA et al., 2017). M.O.: matéria orgânica; S: soma de bases trocáveis; T: capacidade de troca de cátions total; V: percentagem de saturação por bases; m: percentagem de saturação por alumínio.

5.4.2. Incubação do solo

Procedeu-se com a incubação do solo com calcário dolomítico seguindo Stafanato (2009) com o objetivo de elevar o pH à 6,0. Foram utilizados sacos plásticos contendo 50 kg de solo seco e peneirado ($\emptyset < 4$ mm), 16,8 L de água e 97 g de calcário com PRNT de 80%, 33,5% de CaO e 10,1% de MgO.

A quantidade de calcário foi definida com base em experimento prévio, no qual foram adicionadas doses crescentes de CaCO₃ em recipientes contendo 200 g de solo úmido. O pH foi monitorado até a estabilização (30 dias). Após este período obteve-se a equação de regressão do pH do solo em função da aplicação de doses crescentes de CaCO₃ ($\text{pH} = 4,92 + 0,00348x$; $x = \text{dose de CaCO}_3, \text{ mg parcela}^{-1}$). Igualando a equação à 6, e resolvendo-a em relação a x , tem-se o valor de CaCO₃ necessário para elevar o pH de 200 g de solo até 6 (310,3 mg). Portanto, são necessários 77,6 g de CaCO₃ para elevar o pH de 50 kg de solo até 6,0, o equivalente a 97 g de calcário com PRNT de 80%.

Para a determinação da capacidade máxima de retenção de água foram transferidos 100 g de solo seco ao ar ($\emptyset < 4$ mm) para recipiente plástico de 200 mL com pequenas perfurações em sua base. O recipiente foi alocado sobre lâmina d'água de 5 mL durante 16 h. Após este período, o recipiente foi disposto sobre peneira de abertura de malha de 4 mm para a drenagem do excedente de água durante uma hora. Subtraindo-se a massa ao final deste período pela massa no início do ensaio, determinou-se que foram retidos 47,7 g de água em 100 g de solo. Portanto, são necessários 16,8 L de água para elevar a umidade de 50 kg de solo até 70% da capacidade máxima de retenção de água.

A incubação foi mantida durante 30 dias. Após este período o solo foi seco e novamente peneirado ($\varnothing < 4$ mm). A caracterização química do solo após a incubação é dada pela Tabela 10.

Tabela 10. Atributos químicos de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletadas na camada de 0-20 com de profundidade após incubação.

pH (H ₂ O)	C.O.	P	SO ₄ ²⁻	Na	K	Ca	Mg	H + A	S	T	V	m
	g dm ³	mg dm ⁻³		mmol _c dm ⁻³						%		
5,8	35	2,3	25	1,3	1,1	30	12	29	44,6	73,6	61	0
Microelementos												
B	Cu	Fe	Mn	Zn	Co	Mo						
mg dm ⁻³												
0,64	0,7	86	15	3,5	0,2	0,1						

Análises realizadas de acordo com metodologias propostas por (TEIXEIRA et al., 2017). M.O.: matéria orgânica; S: soma de bases trocáveis; T: capacidade de troca de cátions total; V: percentagem de saturação por bases; m: percentagem de saturação por alumínio.

5.4.3. Calibração da dose de potássio para a cultura do milho em condições de casa de vegetação

As unidades experimentais consistiram em vasos plásticos nos quais foram adicionados 3 kg de solo corrigido e peneirado. Foi adotado o delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial 3 x 6 + 1, com três repetições, totalizando 19 tratamentos e 57 unidades experimentais. Optou-se pelo delineamento em blocos casualizados pois, em função do controle de temperatura da casa de vegetação, as unidades experimentais mais próximas do painel de climatização poderiam ser influenciadas de maneira distinta daquelas localizadas a maiores distâncias do painel. Os tratamentos consistiram na aplicação de três soluções nutritivas contendo os nutrientes essenciais, exceto K (Solução A: utilizada por Santos et al. (SANTOS et al., 2016); Solução B: utilizada por Boldrin et al. (BOLDRIN et al., 2019); Solução C: utilizada por Dias et al. (2020), seis doses de potássio aplicadas na forma de cloreto de potássio (0, 25, 50, 100, 200 e 400 mg dm⁻³ de K), e um tratamento adicional que não recebeu aplicação de solução nutritiva e de K. Na Tabela 11 é apresentada a composição das soluções nutritivas utilizadas no experimento. As soluções foram preparadas considerando-se a aplicação de 0,1 L por unidade experimental.

Tabela 11. Doses e fontes de nutrientes utilizadas no preparo das soluções nutritivas.

Nutriente	----- Solução A -----		----- Solução B -----		----- Solução C -----	
	Dose (mg dm ⁻³)	Fonte	Dose (mg dm ⁻³)	Fonte	Dose (mg dm ⁻³)	Fonte
N	200	Ureia	300	NH ₄ NO ₃	130	MAP
P	300	MAP	250	MAP	300	MAP
S	80	(NH ₄) ₂ SO ₄	60	(NH ₄) ₂ SO ₄	40	MgSO ₄
Zn	4	ZnSO ₄ .7H ₂ O	5	ZnSO ₄ .7H ₂ O	4	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Mn	3,6	MnCl ₂ .4H ₂ O	3,6	MnCl ₂ .4H ₂ O	3,6	MnCl ₂ .4H ₂ O
Fe	1,5	FeCl ₃ .6H ₂ O	0	---	1,5	FeCl ₃ .6H ₂ O
Cu	1,3	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,5	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,3	CuSO ₄ .5H ₂ O
B	0,8	H ₃ BO ₃	0,5	H ₃ BO ₃	0,8	H ₃ BO ₃
Mo	0,15	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,15	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,15	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O

Solução A: adaptado de Santos et al. (2016); Solução B: adaptado de Boldrin et al. (2019); Solução C: adaptado de Dias et al, 2020.

Foram semeadas 8 sementes do milho híbrido BM 3066 (*Zea mays*) por unidade experimental. Após a semeadura, foram aplicadas as soluções nutritivas e as doses crescentes de cloreto de potássio. Posteriormente, acrescentou-se a quantidade de água requerida para elevar a umidade do solo a 70% da capacidade máxima de retenção de água. O desbaste foi realizado cinco dias após o início da emergência das plântulas, permanecendo duas plantas por vaso. Os vasos foram pesados diariamente com o intuito de repor a água do solo perdida por evapotranspiração.

O experimento foi conduzido por 45 dias. Ao fim deste período, a parte aérea das plantas de milho foi coletada com o auxílio de uma tesoura de poda, realizando o corte na altura do nível do solo. Após coletadas, as partes aéreas das plantas foram armazenadas em sacos de papel e transferidas para estufas de circulação forçada de ar, numa temperatura de 65 °C até atingirem peso constante. Após a determinação da matéria seca, procedeu-se com a trituração das amostras, em moinho do tipo Willey. O material foi digerido e posteriormente procedeu-se com a determinação dos teores de K seguindo Tedesco (1995). Multiplicando-se a concentração de K no tecido (g kg^{-1}) pela produção de matéria seca (g vaso^{-1}) obteve-se o acúmulo de K na parte aérea (mg vaso^{-1}).

5.4.4. Análise estatística

Todas as análises estatísticas foram realizadas através do software R® (R CORE TEAM, 2021). Os resultados obtidos foram submetidos inicialmente a análise de variância através do teste F com o uso do pacote estatístico ExpDes.pt (FERREIRA; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2021). Para tanto, considerou-se um delineamento em blocos ao acaso, em esquema fatorial duplo com um tratamento adicional do tipo $A \times B + 1$, em que “A” representa as três soluções nutritivas, “B” representa as 6 doses de K, sendo o tratamento adicional aquele que não recebeu solução nutritiva e nem K.

Em seguida, procedeu-se com o teste de Shapiro-Wilk para a verificação da normalidade dos resíduos e ao teste de Bartlett para a verificação da homoscedasticidade das variâncias. Quando não atendidas as suposições os dados foram transformados através da transformação de Box-Cox com o uso do pacote fpp (HYNDMAN, 2013) e novamente submetidos à análise de variância e aos testes de Shapiro-Wilk e de Bartlett.

Quando indicada a diferença significativa pelo teste F da análise de variância ($p < 0,5$), as médias dos tratamentos qualitativos foram comparados através do teste de Tukey a 5% de probabilidade. Foram ajustados modelos de regressão polinomial de primeira, segunda e terceira ordem aos dados referentes ao tratamento quantitativo, no caso de diferença significativa indicada pelo teste F. Procedeu-se com a análise de variância de regressão e, em seguida, com o teste t para a verificação da significância dos parâmetros. Em seguida, realizou-se a comparação entre os modelos polinomiais e primeira, segunda e terceira ordem aos modelos raiz quadrática, Mitscherlich e linear-plateau através dos critérios de informação de Akaike e Bayesiana, assim como pelo coeficiente de determinação. Para o ajuste dos modelos Mitscherlich e linear-plateau, foi utilizado o pacote AgroReg (SHIMIZU; GONCALVES, 2021).

5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise da Tabela 12 verifica-se a interação significativa, num nível de significância inferior a 1%, entre solução nutritiva e dose na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho. Também houve diferença significativa, num nível de significância inferior a 1%, entre o tratamento adicional e o fatorial.

Tabela 12. Quadro da análise de variância da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas e doses crescentes de potássio.

FV	GL	SQ	QM	FC	pR>Fc
Bloco	2	134,88	67,44	1,795	0,1807
Solução	2	20,89	10,45	0,278	0,7589
Dose	5	18747,36	3749,47	99,796	0,0000
Solução*Dose	10	1113,77	111,38	2,964	0,0080
Ad vs Fatorial	1	13626,58	13626,58	362,686	0,0000
Resíduo	36	1352,57	37,57		
Total	56	34996,05			
CV	9,06				

Foi constatado que o tratamento adicional apresentou média inferior à média do fatorial (Tabela 13). A diferença foi acachapante, na ordem de aproximadamente 35 vezes mais matéria seca produzida nas parcelas que receberam aplicação dos tratamentos fatoriais em comparação ao tratamento adicional.

Tabela 13. Contraste do tratamento adicional com o fatorial em relação a produção de matéria seca da parte aérea.

Tratamento	Médias (g vaso ⁻¹)
Adicional	2,05 b
Fatorial	71,30 a

Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Pela análise da Tabela 14 verifica-se que a solução nutritiva C proporcionou maior produção de matéria seca da parte aérea em comparação à solução B, no nível 0 mg dm⁻³ de dose de K, não havendo diferença significativa entre a solução A e as demais. Não foi constatada diferença significativa entre as soluções nutritivas nas demais condições de dose.

Tabela 14. Desdobramento da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho (g vaso⁻¹) em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas dentro de cada nível de dose de K.

Solução	0 mg dm ⁻¹	25 mg dm ⁻¹	50 mg dm ⁻¹	100 mg dm ⁻¹	200 mg dm ⁻¹	400 mg dm ⁻¹
A	35,35 ab	59,78 a	68,27 a	82,67 a	83,74 a	96,27 a
B	29,82 b	55,27 a	76,83 a	74,16 a	95,25 a	92,96 a
C	44,12 a	66,39 a	72,26 a	79,33 a	85,30 a	85,55 a

Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada coluna não diferem estatisticamente entre si através do teste de Tukey ($p < 0,05$).

A Tabela 15 indica que, para as soluções nutritivas A e C, o efeito cúbico foi aquele de maior grau com significância ($p < 0,01$) para a produção de matéria seca da parte aérea em função da aplicação de doses crescentes e que os desvios de regressão, para este efeito, não foram significativos. Para a solução B o modelo cúbico também foi significativo, entretanto os desvios de regressão apresentaram significância ($p < 0,01$), indicando que há outro modelo mais apropriado.

Tabela 15. Desdobramento da análise de variância do ajuste de modelos polinomiais de regressão da matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K dentro de cada nível de solução nutritiva.

	GL	SQ	QM	Fc	Valor.p
Solução A					
Efeito linear	1	4.763,56	4.763,56	126,79	0
Efeito Quadrático	1	1.281,14	1.281,14	34,1	0
Efeito Cúbico	1	907,05	907,056	24,14	0,0000
Desvios de Regressão	2	36,06	36,06	0,96	0,3926
Resíduos	36	37,57	37,57		
Solução B					
Efeito linear	1	5.252,72	5.252072	139,81	0
Efeito Quadrático	1	2.717,66	2.717,66	72,33	0
Efeito Cúbico	1	444,31	444,31	11,83	0,0015
Desvios de Regressão	2	754,22	377,11	10,04	0,0003
Resíduos	36	1.352,56	37,57		
Solução C					
Efeito linear	1	1.946,07	1.946,07	51,8	0
Efeito Quadrático	1	1.167,32	1.167,32	31,07	0
Efeito Cúbico	1	385,27	385,27	10,25	0,0028
Desvios de Regressão	2	169,67	84,83	2,26	0,1191
Resíduos	36	1.352,56	37,57		

De acordo com a Figura 25, em todos os níveis de solução foram observados elevados valores de coeficientes de determinação, especialmente para a solução nutritiva A. Todos os parâmetros, em todos os níveis de solução, apresentaram significância pelo teste t ($p < 0,01$). Observa-se que o tratamento adicional apresentou desempenho inferior a todos os demais tratamentos.

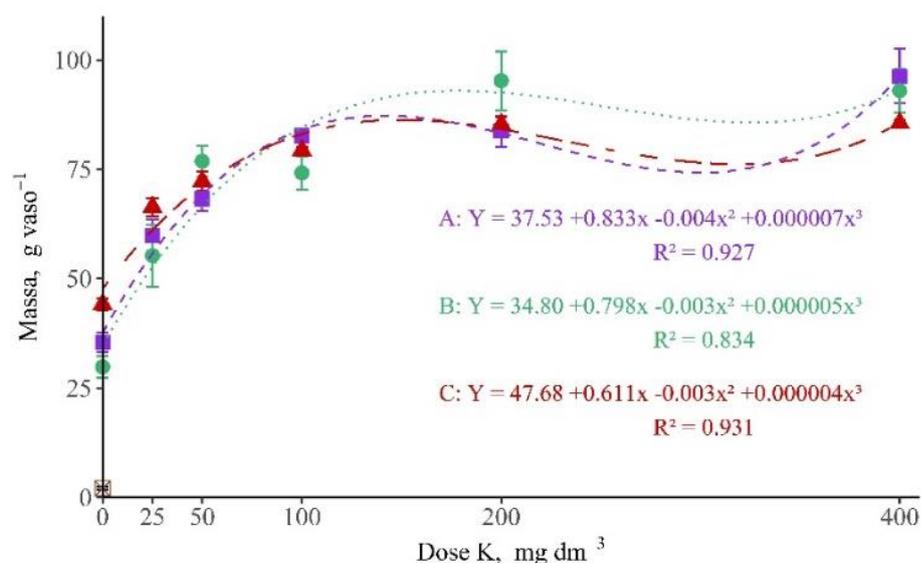


Figura 25. Equações de regressão, considerando o modelo cúbico, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos quadrados, B pelos círculos e C pelos triângulos). Barras verticais representam o erro padrão da média.

Pela análise da Tabela 16 verifica-se que o modelo raiz quadrática apresentou ajuste significativo, em todos os níveis de solução ($p < 0,01$).

Tabela 16. Desdobramento da análise de variância para o ajuste do modelo raiz quadrática para a matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva.

	GL	SQ	QM	Fc	Valor.p
Solução A					
Linear	1	4.763,6	4.763,6	119,210	0,0000
Raiz Quadrática	1	2.133,1	2.133,1	53,381	0,0000
Resíduo	15	599,4	40,0		
Solução B					
Linear	1	5.252,7	5.252,7	59,05	0,0000
Raiz Quadrática	1	3.508,0	3.508,0	39,44	0,0000
Resíduo	15	1.334,4	89,0		
Solução C					
Linear	1	1.946,08	1.946,08	322,29	0,0000
Raiz Quadrática	1	1.719,95	1.719,95	284,84	0,0000
Resíduo	15	90,57	6,04		

A Figura 26 apresenta as equações de regressão, considerando o modelo raiz quadrática, para a produção de matéria seca. Todos os parâmetros, em todos os níveis de solução, apresentaram significância pelo teste t ($p < 0,01$). Observou-se que os modelos apresentaram bom ajuste em todos os níveis de solução, indicados pelos valores de coeficientes de determinação próximos a 1.

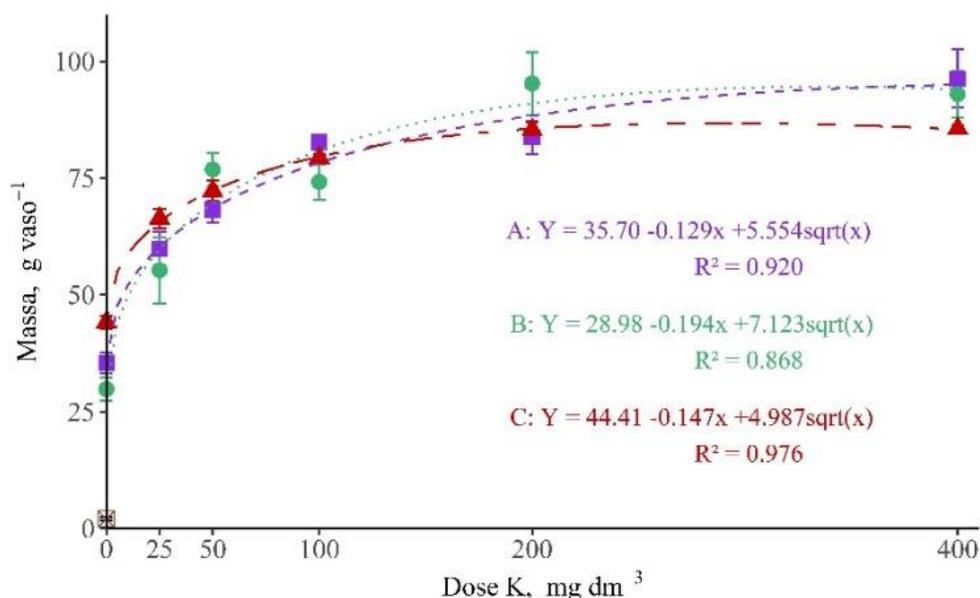


Figura 26. Equações de regressão, considerando o modelo raiz quadrática, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos quadrados, B pelos círculos e C pelos triângulos). As barras verticais representam o erro padrão da média.

As equações de regressão são apresentadas na Figura 27, considerando-se o modelo de Mitscherlich, para produção de matéria seca da parte aérea dentro de cada nível de solução. Para todos os parâmetros foi observada significância pelo teste t para os ajustes dos níveis de solução A e C ($p < 0,01$) e para o ajuste do nível B de solução ($p < 0,05$). Em todos os casos, houve bons ajustes, indicados pelos valores dos coeficientes de determinação próximos a 1.

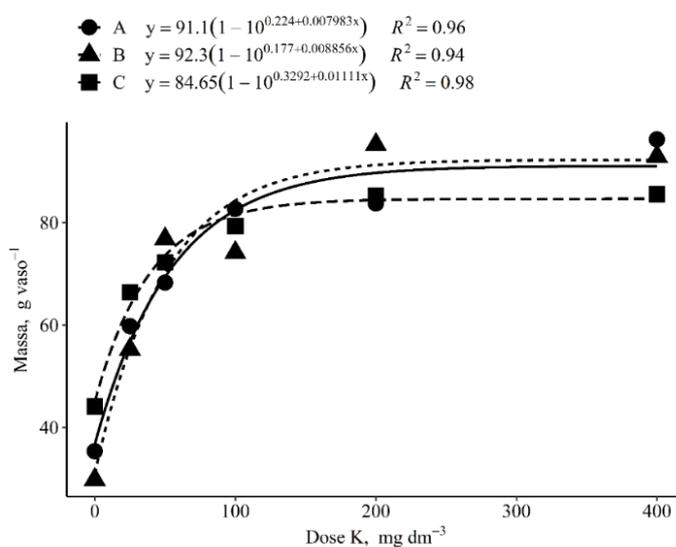


Figura 27. Equações de regressão, considerando o modelo Mitscherlich, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos círculos, B pelos triângulos e C pelos quadrados).

O modelo linear-plateau proporcionou bons ajustes para as soluções nutritivas A e C, com todos os parâmetros apresentando significância a 5% de probabilidade (Figura 28). Entretanto, para a solução B houve significância apenas para o intercepto. Foi observado *breakpoint* nas doses de 108, 127 e 106 mg de K dm⁻³ de solo com a aplicação das soluções nutritivas A, B e C respectivamente. Através deste modelo chegou-se a máxima produção de matéria seca de 90, 94,1 e 85,4 g vaso⁻¹, para as soluções nutritivas A, B e C respectivamente.

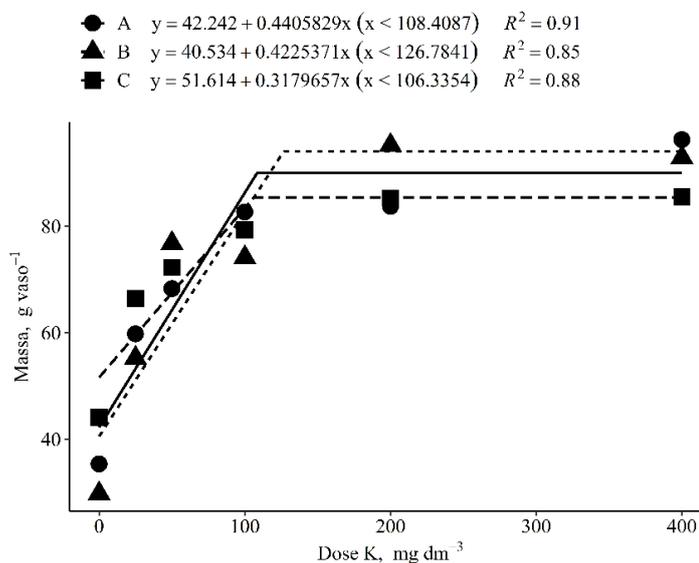


Figura 28. Equações de regressão, considerando o modelo Linear Plateau, da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de K, dentro de cada nível de solução nutritiva (A representada pelos círculos, B pelos triângulos e C pelos quadrados).

Quando se utilizou a solução A, o modelo cúbico foi aquele que apresentou os melhores índices (Tabela 17), ou seja, menores valores de AIC e BIC e maiores valores de R². Em relação às soluções B e C, o modelo raiz quadrática foi, entre os avaliados, aquele com melhor ajuste.

Tabela 17. Critérios de Informação de Akaike (AIC) e de Bayesian (BIC) e coeficientes de determinação (R²) dos modelos ajustados.

Modelo	----Solução A----			----Solução B----			----Solução C----		
	AIC	BIC	R ²	AIC	BIC	R ²	AIC	BIC	R ²
Linear	52,03	51,40	0,678	55,32	54,70	0,573	50,39	49,76	0,530
Quadrático	49,00	48,17	0,861	50,22	49,38	0,869	45,60	44,76	0,848
Cúbico	35,35	34,31	0,990	49,44	48,40	0,919	40,48	36,44	0,954
Raiz Quadrática	36,76	35,93	0,982	43,75	42,92	0,955	12,65	11,82	0,999
Mitscherlich	40,20	39,37	0,96	44,92	44,09	0,94	31,03	30,20	0,98
Linear-Plateau	46,00	45,16	0,91	50,79	49,96	0,856	44,01	43,18	0,88

Os desvios de regressão para o modelo cúbico, quando se aplicou a solução B, foram significativos (Tabela 15). Isso indica que há outro modelo com melhor ajuste, o que corrobora com os resultados observados na Tabela 17, em que os modelos Raiz quadrática e Mitscherlich apresentaram melhores ajustes. Ressalta-se que, para a comparação entre modelos lineares e não lineares o R² não é um coeficiente adequado, sendo mais apropriado o uso de AIC e BIC.

Apesar do melhor ajuste do modelo cúbico quando aplicada a solução A, do ponto de vista biológico, os modelos raiz quadrática e Mitscherlich são mais lógicos. Assumindo a lei dos acréscimos decrescentes, a produção de massa aumenta em resposta ao acréscimo da dose de

fertilizante até atingir um valor máximo. Os acréscimos diminuem, tendendo a zero até o ponto de máxima produção (FERREIRA; ZOCCHI; BARON, 2017). Portanto, seguindo a lógica biológica, o modelo cúbico não explica de maneira apropriada o fenômeno em questão.

Ressalta-se também a importância da concentração de potássio disponível no solo em experimentos envolvendo fertilizantes potássicos. O nível crítico é definido como o teor de K disponível no solo acima do qual não há incremento no rendimento pela adição de fertilizante (NOVAIS et al., 2007). É reconhecido que, se a concentração de K disponível no solo esteja além do limite crítico, as respostas à aplicação de fertilizantes é diminuta (MULUGETA et al., 2019). Caso comparações entre fertilizantes e doses sejam realizadas nesta circunstância, os resultados tendem a ser inconclusivos e equivocados quanto mais além do limite crítico se encontra a concentração de K disponível no solo.

Segundo o Manual de Calagem e Adubação do Estado do Rio de Janeiro (FREIRE et al., 2013), solos com teores de K inferiores à 45 mg kg^{-1} são identificados como com baixa disponibilidade deste nutriente. O solo utilizado nesse estudo apresentava teor de K disponível de 43 mg dm^{-1} , o que justifica a grande responsividade da produção de matéria seca da parte aérea em função da aplicação de doses de K. Entretanto, os manuais se baseiam em experimentos de campo, onde o volume de solo explorado pelo sistema radicular das plantas é muito maior do que quando comparados à estudos em vaso. Portanto, os resultados obtidos podem subsidiar futuros estudos sobre fertilizantes potássicos em condições semelhantes.

O nível crítico pode ser compreendido como a concentração de nutriente associada a 90% da produtividade máxima, sendo um bom critério para a definição da dose mais apropriada. Ao extrair os pontos de máxima das equações do modelo raiz quadrática dentro do intervalo de doses avaliadas têm-se que as soluções nutritivas A, B e C proporcionaram, respectivamente, produção máxima de 95,2; 94,4 e 86,7 g vaso^{-1} . Portanto tem-se que os valores equivalentes à 90% da produção máxima para solução A, B e C são, respectivamente, 85,7; 84,9 e 78,1 g vaso^{-1} . As doses de K associadas a esse valor de produção são: 163 mg dm^{-3} para solução A, 130 mg dm^{-3} para solução B e 86 mg dm^{-3} para solução C, considerando-se o modelo raiz quadrática.

A solução C proporcionou menor diferença de produtividade entre as doses zero e a dose equivalente ao nível crítico, assim como implicou no menor ponto de máxima entre as três soluções. Apesar de não haver diferença quanto a produção de matéria seca entre as soluções A e B, a solução A proporcionou maior ponto de máxima assim como melhor ajuste. Portanto, a solução A é a mais indicada, associada à dose de K de 163 mg dm^{-3} .

Na Tabela 18 é apresentada a análise de variância do acúmulo de K da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas e doses crescentes de potássio. Foi constatada a diferença significativa entre o tratamento adicional e o fatorial, assim como o efeito significativo das doses de K.

Tabela 18. Quadro da análise de variância do acúmulo de potássio da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes soluções nutritivas e doses crescentes de potássio. Dados transformados através da transformação de Box-Cox, com $\lambda = 0,45$.

FV	GL	SQ	QM	FC	pR>Fc
Bloco	2	125,15	62,57	7,05	0,0026
Solução	2	25,69	12,85	1,44	0,2487
Dose	5	3.738,79	747,76	84,22	0,0000
Solução*Dose	10	40,35	4,04	0,45	0,9079
Ad vs fatorial	1	1.731,38	1.731,37	195,00	0,0000
Resíduo	36	319,52	8,88		
Total	56	5980,99			
CV	10,42				

Através da análise da Tabela 19 verifica-se que o acúmulo de potássio pela parte aérea no tratamento adicional foi estatisticamente inferior ao fatorial.

Tabela 19. Contraste entre o tratamento adicional e o fatorial para o acúmulo de potássio (mg vaso⁻¹). Dados transformados através da transformação de Box-Cox com $\lambda = 0,45$

	Médias transformadas	Médias originais
Adicional	5,21 b	14,87
Fatorial	29,89 a	417,53

Na Tabela 20 é apresentada a análise de variância da regressão polinomial do acúmulo de potássio na parte aérea. O modelo indicado pela análise foi o modelo quadrático, uma vez que este modelo apresentou significância ($p < 0,01$) ao mesmo tempo que seus desvios não foram significativos.

Tabela 20. Análise de variância da regressão polinomial do acúmulo de potássio em função da aplicação de doses crescentes de potássio. Dados transformados através da transformação de Box-Cox, com $\lambda = 0,45$.

	GL	SQ	QM	Fc	Valor.p
Efeito linear					
Linear	1	3.526,22	3.526,22	397,17	0,0000
Desvios	4	212,57	53,14	5,99	0,0008
Resíduos	36	319,62	8,88		
Efeito Quadrático					
Linear	1	3.526,22	3.526,22	397,17	0,0000
Quadrático	1	204,40	204,40	23,02	0,0000
Desvios	3	8,17	2,72	0,31	0,8203
Resíduos	36	319,62	8,88		
Efeito Cúbico					
Linear	1	3.526,22	3.526,22	397,17	0,0000
Quadrático	1	204,40	204,40	23,02	0,0000
Cúbico	1	4,99	4,99	0,56	0,4584
Desvios	2	3,18	1,59	0,18	0,8366
Resíduos	36	319,62	8,88		

A Figura 29 indica o bom ajuste do modelo polinomial de segunda ordem, identificado pelo valor do coeficiente de determinação próximo a 1. Todos os parâmetros da equação foram significativos de acordo com o teste t ($p < 0,01$). Ao igualar a equação à 163, que é o valor requerido para se atingir 90% da produção máxima de matéria seca aplicando a solução A, chega-se ao valor de 35,7091. Retrocedendo a transformação, constata-se que nesta dose houve acúmulo de 547 mg de K vaso⁻¹. Para as soluções B e C, os acúmulos de K observados nas respectivas doses críticas (130 e 86 mg dm⁻³), foram de 464 e 365 mg de K vaso⁻¹.

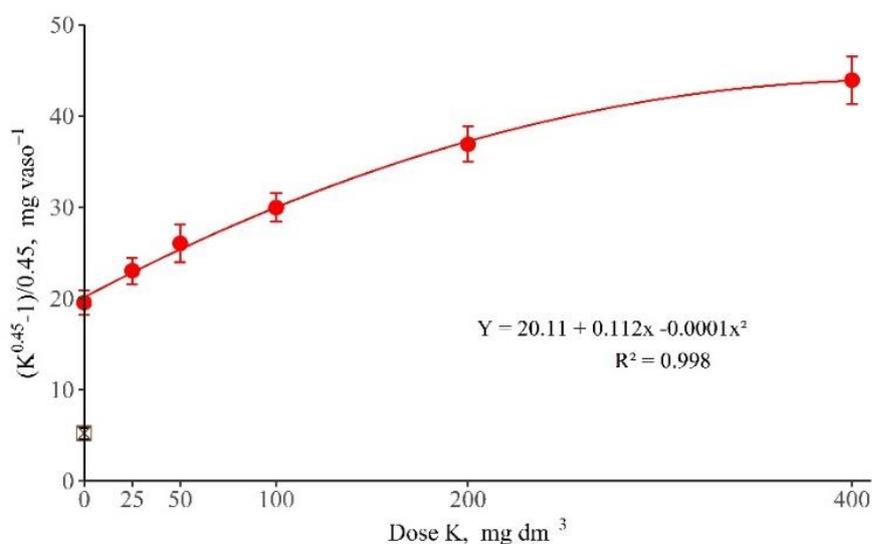


Figura 29. Equação de regressão do acúmulo de potássio da parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de doses crescentes de potássio. Barras verticais representam o erro padrão da média. Dados transformados através da transformação de Box-Cox, com $\lambda = 0,45$.

As células vegetais contêm vários canais (baixa afinidade) e transportadores (alta afinidade) de K^+ . Esses canais e transportadores são responsáveis pela absorção de baixa afinidade e também de alta afinidade, dependendo da disponibilidade de K^+ no solo (PANDEY; MAHIWAL, 2015).

A absorção de potássio pelas plantas apresenta cinética de saturação, ou seja, quando a concentração é mínima, próxima de zero, a velocidade de absorção do íon é muito baixa. Paralelo ao aumento da concentração em solução do íon, ocorre também um incremento da velocidade de absorção. Entretanto, o fenômeno não é linear e à medida que se aumenta a concentração do íon em solução, há um determinado ponto a partir do qual os incrementos na velocidade de absorção são negligíveis, mesmo que a concentração do íon continue a crescer. Entretanto, a partir da concentração de, aproximadamente, 1 mM de K em solução, inicia-se o mecanismo de absorção de baixa afinidade, surgindo uma segunda isoterma (FERNANDES; SOUZA; SANTOS, 2018).

A aplicação de doses crescentes de diferentes fontes de potássio na produção de matéria seca e acúmulo de K foi avaliada por Santos et al. (2016), em plantas de milho, girassol e eucalipto cultivados em um solo classificado como Typic Hapludox, equivalente aos Latossolos no Sistema Brasileiro de Classificação de solos (VALADARES et al., 2019). O solo continha inicialmente 16 mg kg⁻¹ de K disponível e recebeu aplicação de quatro fertilizantes potássicos em doses crescentes, partindo de 0 até 200 mg kg⁻¹. Os autores relatam que o melhor ajuste para o acúmulo de potássio pelas plantas foi o modelo linear.

A diferença no ajuste de modelos entre esse estudo e o supracitado muito se deve às doses aplicadas e aos teores iniciais de K no solo. Santos et al. (SANTOS et al., 2016) trabalharam em solo com menor conteúdo de potássio e com doses menores; enquanto nesse trabalho partiu-se de um solo com 43 mg dm⁻³ de K disponível e aplicou-se, no caso das maiores doses, até o dobro de K via fertilizante em relação ao estudo de Santos et al. (2016). Portanto, este estudo foi realizado numa faixa de potássio disponível no solo menos ampla e mais responsiva à adubação, justificando assim as diferenças entre os resultados encontrados.

5.6. CONCLUSÕES

A aplicação de doses crescentes de potássio proporcionou o aumento na produção de matéria seca e acúmulo de K na parte aérea das plantas de milho.

A solução C proporcionou maior produção de matéria seca na dose zero de K em relação à solução B.

Os modelos cúbico, raiz quadrada, Mitscherlich e linear plateau se mostraram estatisticamente adequados para descrever o aumento da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho em função do aumento das doses de K, em todos os níveis de solução-nutritiva. Entretanto, o modelo raiz quadrático é o mais indicado entre os modelos avaliados.

Para o acúmulo de potássio da parte aérea de plantas de milho observou-se padrão quadrático com o aumento de doses de K.

O tratamento adicional foi aquele com pior desempenho na produção de matéria seca e no acúmulo de potássio da parte aérea.

Em experimentos com condições e solos similares, recomenda-se a aplicação da solução nutritiva A associada a dose de potássio de 163 mg dm^{-3} .

6. CAPÍTULO IV

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE RESÍDUOS DE ROCHAS SILICÁTICAS NO FORNECIMENTO DE POTÁSSIO PARA PLANTAS DE MILHO

6.1. RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de sete resíduos, provenientes da mineração de rochas silicáticas, no fornecimento de potássio para plantas de milho em comparação ao KCl. Os experimentos foram realizados em casa de vegetação do Departamento de Solos da UFRRJ, em Seropédica-RJ. As unidades experimentais consistiram em vasos plásticos preenchidos com 3 kg de solo. Foram realizados três experimentos simultaneamente, conforme a granulometria dos resíduos. O primeiro experimento foi realizado com a aplicação dos resíduos em granulometria inferior a 103 μm em delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial com um tratamento adicional ($8 \times 2 + 1$) sendo oito fontes de potássio distintas (KCl, RSE, RSI, RGR, RES, RB1, RB2 e RFO), duas formas de aplicação dos produtos (em superfície e incorporado ao solo) e um tratamento adicional, que não recebeu adubação com K. No segundo experimento, empregou-se a granulometria de até 300 μm , com design experimental semelhante ao descrito anteriormente, porém sem a aplicação do RFO ($7 \times 2 + 1$). No terceiro experimento, foi adotada a granulometria farelada, com desenho experimental semelhante aos anteriores, entretanto sem a aplicação do RFO e do RB2 ($6 \times 2 + 1$). Os fertilizantes foram aplicados em doses equivalentes a 163 mg dm^{-3} de K, baseando-se no teor total de K dos resíduos. Foram realizados dois cultivos sucessivos de 45 dias. Ao final de cada período, a parte aérea das plantas foi coletada. Em seguida, determinou-se a produção de matéria seca da parte aérea e os teores de K, P, Ca e Mg acumulados nos tecidos. A eficiência relativa foi obtida dividindo-se a diferença entre os tratamentos com resíduos e o tratamento controle pela diferença entre o tratamento com KCl e o tratamento controle, considerando a produção de matéria seca e acúmulo de K da parte aérea. A eficiência relativa, tanto para a produção de matéria seca como para o acúmulo de K, foi inferior a 38% para todos os resíduos e granulometrias avaliados, com exceção ao RSE. Quando este resíduo foi aplicado de maneira incorporada nas granulometrias de até 300 e até 103 μm , houve eficiência relativa de 105% na produção de matéria seca e de 96% no acúmulo de K, respectivamente. A aplicação deste resíduo em granulometria farelada reduziu drasticamente sua eficiência, para valores próximos a 20% quando aplicado superficialmente. Nesta granulometria, os resultados dos demais resíduos situaram-se muito próximo ao do tratamento controle. Com exceção do RSE, a diminuição do tamanho de partícula proporcionou aumentos muito pequenos de eficiência relativa dos resíduos. Os resultados indicaram que RSI, RGR, RES, RB1, RB2 e RFO, independentemente da granulometria e da forma de aplicação, não foram fontes eficientes de K. RSE nas granulometrias inferiores à 300 e 103 μm , quando incorporado ao solo, foi uma fonte eficiente de K. Entretanto, a dose de RSE requerida foi aproximadamente 18 vezes maior quando comparada à dose de KCl.

Palavras-chave: Fertilizantes. Remineralizador. Fertilidade do solo. Adubação potássica.

6.2. ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the efficiency of seven residues, from the mining of silicate rocks, in the supply of potassium to corn plants in comparison to KCl. The experiments were carried out in a greenhouse at the Department of Soils at UFRRJ, in Seropédica-RJ. The experimental units consisted of plastic pots filled with 3 kg of soil. Three experiments were carried out simultaneously, according to the granulometry of the residues. The first experiment was carried out with the application of residues in granulometry smaller than 103 μm in a randomized block design, in a factorial scheme with an additional treatment ($8 \times 2 + 1$) with eight different potassium sources (KCl, RSE, RSI, RGR, RES, RB1, RB2 and RFO), two ways of applying the products (on the surface and incorporated into the soil) and an additional treatment, which did not receive K fertilization. In the second experiment, granulometry of up to 300 μm was used, with an experimental design similar to that described above, but without the application of RFO ($7 \times 2 + 1$). In the third experiment, mash granulometry was adopted, with an experimental design similar to the previous ones, however without the application of RFO and RB2 ($6 \times 2 + 1$). Fertilizers were applied at doses equivalent to 163 mg dm^{-3} of K, based on the total K content. Two successive 45-day cultivations were carried out. At the end of each period, the aerial part of the plants was collected. Then, the shoot dry matter production and the K, P, Ca and Mg accumulated in the tissues were determined. The relative efficiency was obtained by dividing the difference between the treatments with residues and the control treatment by the difference between the treatment with KCl and the control treatment, considering the dry matter production and K accumulation of the aerial part. The relative efficiency, both for the production of dry matter and for the accumulation of K, was less than 38% for all residues and particle sizes evaluated, except for RSE. When this residue was incorporated in granulometry up to 300 and up to 103 μm , there was a relative efficiency of 105% in dry matter production and 96% in K accumulation, respectively. The application of this residue in mash granulometry drastically reduced its efficiency, to values close to 20% when applied superficially. In this granulometry, the results of the other residues were very close to the control treatment. Except for RSE, decreasing particle size provided very small increases in relative residue efficiency. The results indicated that RSI, RGR, RES, RB1, RB2 and RFO, regardless of granulometry and application form, were not efficient sources of K. RSE in granulometric below 300 and 103 μm , when incorporated into the soil, was an efficient source of K. However, the required RSE dose was approximately 18 times higher when compared to the KCl dose.

Key words: Fertilizers. Remineralizer. Soil fertility. Potassium fertilization.

6.3. INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros são naturalmente pobres em potássio, com exceção de solos em algumas planícies litorâneas (Luvissolos, Gleissolos e Planossolos), Vertissolos do Pampa gaúcho, Neossolos Litólicos originados sobre rochas ricas em minerais potássicos e alguns Nitossolos e Latossolos férricos. Latossolos e Argissolos são geralmente pobres em potássio, sendo os teores médios deste nutriente encontrados em Argissolos superiores aos encontrados em Latossolos. Em função da grande quantidade de potássio extraída pela maioria das plantas cultivadas, a correção deste nutriente via adubação é fundamental para a manutenção de níveis de produtividade economicamente viáveis no Brasil (BENITES et al., 2010).

O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo. Nos últimos vinte anos a quantidade de fertilizantes NPK consumida no país cresceu a uma taxa anual próxima de 5%. Contudo, do total de 45,85 milhões de toneladas consumidas em 2021, cerca de 89% são importados (ANDA, 2022). Estes fatos colocam o Brasil numa situação frágil de dependência da importação desse insumo, sobretudo considerando que a maior parte dos solos das regiões produtoras de alimentos, fibras e energia é naturalmente deficiente em nutrientes, havendo a necessidade de adubação das culturas para a manutenção ou até mesmo para aumento dos níveis de produtividade já alcançados.

Convencionalmente, a principal fonte de potássio para a agricultura são os fertilizantes preparados a partir de sais de potássio, que podem ser aplicados diretamente ao solo. Destes, o sal de potássio mais comum é o mineral natural silvita (KCl), mas também a carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) e polialita (K₂SO₄.2CaSO₄.MgSO₄.2H₂O) são empregados para este fim. Estes sais de potássio fornecem uma fonte solúvel de K que se torna prontamente disponível na solução do solo (MOHAMMED et al., 2014).

Os minerais ricos em potássio solúvel são distribuídos de maneira desigual pelo mundo. Para a maioria dos países localizados entre os trópicos, os recursos de K solúvel são limitados e o alto preço dos fertilizantes potássicos dificulta seriamente a aplicação deste nutriente. Assim, a exploração de recursos potássicos alternativos aos fertilizantes solúveis convencionais tem ganhado grande enfoque nestes países (ZHAO et al., 2019b).

De acordo com a teoria da “curva hubbert” o pico de produção de potássio, ou qualquer outro recurso natural finito, é usado como um alerta para os formadores de políticas públicas prepararem a sociedade para o declínio dos suprimentos futuros. Resultados obtidos por Rawashdeh (2020) indicam que o pico de produção de K para Canadá, Bielorrússia, Rússia, Jordânia e Israel, países onde localizam-se as principais reservas, foram estimados em 2042 (16,0 Mt), 2040 (13,5 Mt), 2073 (21 Mt), 2056 (3,1 Mt) e 2045 (3,5 Mt), respectivamente. Países como Alemanha e EUA atingiram o pico de produção em 1980 e 1968, respectivamente. Para alcançar a segurança das reservas de potássio a longo prazo, será necessária uma abordagem integrada que pode variar desde a mudança de dietas até o desenvolvimento de fontes alternativas de K (AL RAWASHDEH, 2020).

Os agrominerais são produtos da indústria extrativista mineral que fornecem os elementos químicos para a indústria de fertilizantes ou pela utilização direta na agricultura (VAN STRAATEN, 2022). Uma classe de agrominerais que tem se destacado recentemente são os agrominerais silicáticos, mais precisamente os aluminossilicatos. Apresentam ampla e diversificada distribuição pelo território brasileiro. Possuem, normalmente, teores baixos e muito variáveis de diversos elementos químicos que têm função de nutrientes no desenvolvimento das plantas, em compostos com maior ou menor facilidade de solubilização e consequente disponibilização para a absorção radicular. No entanto, diferentemente dos agrominerais já consagrados na agricultura, como calcários, fosfatos e sulfatos, a transformação dos aluminossilicatos no solo pode não ocorrer, em condições normais, na escala de tempo e em quantidade desejadas nos sistemas agrícolas (SILVA et al., 2010).

O pó de rocha silicática é um subproduto abundante da indústria extrativista e pode ser utilizado como fertilizante ou condicionador do solo. O uso destes materiais como substitutos para fertilizantes solúveis tem sido recomendado para a agricultura alternativa, em que o uso de fertilizantes minerais solúveis não é permitido. Parte da literatura sobre este assunto relata que o uso de pó de rocha silicática pode melhorar significativamente algumas propriedades físicas e/ou químicas do solo (BASAK, 2019; MAITY et al., 2019; MANCUSO et al., 2014; MANNING et al., 2017; NADERIZADEH et al., 2010; PRIYONO; GILKES, 2008b; SORATTO et al., 2021; SWOBODA et al., 2022). No entanto, na maioria dos casos, esses resultados foram obtidos com taxas extremamente altas de aplicação, chegando até ao equivalente a centenas de toneladas por hectare. Outros autores concluíram que rochas silicáticas moídas dificilmente afetariam as propriedades químicas do solo ou mesmo contribuiriam para o crescimento das plantas devido ao baixo grau de dissolução de seus minerais constituintes (BAKKEN et al., 2000; BAKKEN et al., 1997; BOLLAND; BAKER, 2000; CORONEOS et al., 1996; HINSINGER et al., 1995; SANTANA; DIAS, 2019; SCHOEN; et al., 2016; WALLANDER; WICKMAN, 1999).

No contexto tropical, os estudos sobre pós de rochas silicáticas são voltados para o seu uso diretamente na agricultura como fonte de nutrientes e condicionador de solo, especialmente no Brasil que atualmente é o epicentro da pesquisa e onde o movimento da ‘Rochagem’ levou à institucionalização do uso deste insumo por meio da lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, que prevê o uso destes materiais como uma categoria de insumo denominada de “remineralizadores” (SWOBODA et al., 2022). Em 2016, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou a Instrução Normativa (IN) nº 5 (BRASIL, 2016), que regulamenta e define critérios para o uso de remineralizadores e condicionadores de solo estabelecendo as especificações e garantias mínimas desses produtos.

Para que possa ser absorvido pelas plantas, o nutriente necessita estar dissolvido na solução do solo. A migração de K estrutural ou não trocável para a solução do solo é observada quando o nível de K é muito baixo ou após o K trocável se esgotar. O teor de K na solução é tamponado pelo K trocável adsorvido com baixa energia nos sítios de troca, e pelo K não trocável que é adsorvido com maior energia. O tamanho das partículas, estrutura do solo, atividade biológica, concentração de ácidos orgânicos e cátions inorgânicos na solução do solo afetam a liberação de K da superfície mineral. A absorção de K pelas plantas diminui seu conteúdo na solução do solo e no compartimento trocável, resultando em um gradiente eletroquímico em direção à rizosfera, criando assim um ambiente favorável para a liberação de K não trocável (ROSOLEM; STEINER, 2017; VOLF et al., 2018). Contudo, segundo Ramezani et al. (2013), estes processos bioquímicos não são capazes de liberar quantidades consideráveis de K de minerais silicáticos para a solução do solo a ponto de atender a demanda nutricional das plantas ou alterar a atividade microbológica do solo.

As informações obtidas até o momento sobre o uso de rochas silicáticas moídas não são conclusivas a respeito da eficiência agrônômica destas fontes na escala de tempo dos cultivos agrícolas. Diante do exposto, objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de sete resíduos provenientes da mineração de rochas silicáticas, em diferentes granulometrias, no fornecimento de potássio para plantas de milho em comparação ao KCl.

6.4. MATERIAL E MÉTODOS

6.4.1 Caracterização química e mineralógica da amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo

Para a análise de mineralogia por difração de raios X, uma alíquota de 5,0 gramas de terra fina seca ao ar (TFSA) foi separada por quarteamento manual e pulverizada em moinho McCrone (ágata) por 10 minutos, em 10 mL de água deionizada. Após a moagem, a suspensão foi seca em estufa a 60 °C. Depois de seca, a amostra foi recuperada com auxílio de espátula, suavemente desagregada por moagem manual num gral de ágata, e montada em porta amostras do tipo *backload*. Em seguida, a amostra foi levada ao equipamento para a coleta do difratograma.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional *Lynxeye*[®], 2θ de 3° a 100° e passo de 0,01°. A amostra foi mantida em rotação de 15 rpm. A quantificação mineralógica foi obtida pelo método de Rietveld, utilizando o software *TOPAS*[®] Versão 4.2, em que se baseia no ajuste de uma composição calculada ao difratograma experimental.

Para a análise dos óxidos maiores por fluorescência de raios X, uma alíquota de aproximadamente 5,0 gramas de terra fina seca ao ar foi separada por quarteamento manual e pulverizada em moinho planetário de bolas (ágata) por 8 minutos. Após a moagem, a amostra foi seca em estufa a 105 °C por 12 horas e destinadas à determinação da perda na ignição (LOI) ou ganho na ignição (GOI). Para determinação do LOI ou GOI, a amostra foi calcinada a 1000 °C por 5 horas. Uma alíquota de 1 grama de amostra, previamente calcinada, foi fundida com 9,0 gramas de tetraborato de lítio.

As medidas de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em um espectrômetro *Rigaku* modelo *ZSX Primus IV*, equipado com tubo de Rh. Para análise dos óxidos maiores, a calibração foi realizada com uma curva de calibração composta por padrões de rochas e minerais naturais certificadas. Os valores obtidos para os óxidos maiores estão representados em porcentagem (%) de massa em base úmida.

O resultado da análise de difração de raios X com a quantificação da mineralogia exibida e os resultados das análises químicas para os óxidos maiores e elementos menores obtidos por fluorescência de raios X estão exibidos na Tabela 21.

Tabela 21. Composição mineralógica obtida pela análise de difratometria de raios X e teores dos principais óxidos obtidos pela análise de fluorescência de raios X da amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) utilizado no experimento.

Difratometria de raios X						
Anatásio	Caulinita	Gibbsita	Hematita	Magnetita	Microclínio	Quartzo
----- % (m) -----						
0,78	44,16	3,80	1,12	0,30	0,86	48,97
Fluorescência de raios X						
----- % (m) -----						
K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0,18	< 0,00	< 0,00	< 0,00	65,01	17,29	5,36

6.4.2 Desenho experimental

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação localizada na área experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), em Seropédica, RJ (22°45'33'' S e 43°41'50'' O), com altitude média de 30 m. O solo utilizado e a metodologia utilizada para correção e preparo das unidades experimentais foram os mesmos descritos no Capítulo III. As unidades experimentais consistiram em vasos plásticos com capacidade de 5 L preenchidos com 3 kg de solo corrigido, com características químicas descritas na Tabela 10

Foram realizados três experimentos com os resíduos, cujo preparo das amostras está descrito no Capítulo II. Foram adotadas as faixas granulométricas de até 103 µm, até 300 µm e granulometria classificada como farelado pela Instrução Normativa n° 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016) (100% passante em peneira de 4,8 mm, ao menos 80% passante em peneira de 2,8 mm e no máximo 25% passante em peneira de 0,84 mm).

O primeiro experimento foi realizado com a faixa granulométrica de 103 µm para os resíduos. Para tanto, um quilo de cada amostra de resíduo com granulometria especificada pela Tabela 4 foi micronizado em moinho de bolas até todo conteúdo da amostra passar por peneira com abertura de malha de 103 µm. Foram avaliadas oito fontes de K, sendo sete resíduos (RSE, RSI, RGR, RES, RB1, RB2 e POR) e KCl como fonte solúvel de referência, aplicados em superfície ou incorporados ao solo. O experimento foi implementado em delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial com um tratamento adicional ($8 \times 2 + 1$), sendo um tratamento adicional como controle, sem aplicação de K. Os resíduos utilizados como tratamentos são descritos detalhadamente no Capítulo II. Foram realizadas três repetições para cada tratamento totalizando 51 parcelas.

No segundo experimento, os resíduos apresentavam granulometria de até 300 µm. Foi empregado design experimental semelhante ao do primeiro experimento. Neste caso, o ensaio foi implementado em delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial duplo com um tratamento adicional do tipo $7 \times 2 + 1$. Os tratamentos constituíram-se em sete fontes de K (KCl p.a., RSE, RSI, RGR, RES, RB1 e RB2), duas formas de aplicação (incorporado ou em superfície) e um tratamento adicional, sem a aplicação de K, com três repetições. A cominuição e tamisação das amostras está descrita com mais detalhes no Capítulo II.

O terceiro experimento também foi instalado no delineamento em blocos casualizados. Neste caso, os resíduos silicáticas foram utilizados em granulometria classificada como farelada, apresentando as seguintes especificações: 100% passante em peneira ABNT 4 (4,8 mm), 10% retido em peneira ABNT n° 7 (2,8 mm), 67,5% retido em peneira ABNT n° 20 (0,84 mm) e 13,5% passante em peneira ABNT n° 20 (0,84mm). Para tanto, um quilo de cada amostra com granulometria especificada na Tabela 4 foi tamisada e as frações mais grosseiras foram moídas em moinho de bolas até o total da amostra apresentar as especificações mencionadas anteriormente. Neste experimento, foram utilizadas seis fontes de K (KCl para análise [pureza mínima de 99,9%], RSE, RSI, RGR, RES e RB1), aplicadas de duas formas distintas (incorporado ou em superfície) com um tratamento adicional (sem aplicação de K) totalizando assim 13 tratamentos, com três repetições. O motivo de não ter sido empregado o mesmo número de fontes de K nos três experimentos reside no fato de que as amostras de RFO e de RB2 apresentavam inicialmente granulometria inferiores a 103 e 300 µm, respectivamente, impossibilitando a obtenção das frações mais grosseiras.

As composições mineralógica e química dos resíduos foram detalhadamente descritas no Capítulo II. Os fertilizantes foram aplicados na dose de 163 mg de K por dm^{-3} de solo, conforme definido no Capítulo III. As doses e as concentrações de bases (K_2O , CaO e MgO) contidas em cada fonte são apresentadas pela (Tabela 22).

Tabela 22. Teores equivalentes de K₂O, CaO e MgO das diferentes fontes e doses necessárias para suprir ao solo 163 mg dm⁻³ de K.

Fonte de K	Teor Total Equivalente				Dose da fonte g dm ⁻³
	K ₂ O	K	CaO	MgO	
-----%-----					
RSE	4,00	3,32	5,24	17,1	4,910
RSI	12,64	10,49	0,75	0,76	1,554
RGR	1,94	1,61	6,85	5,73	10,124
RES	0,92	0,76	0,35	0,52	21,349
RB1	0,64	0,53	10,6	6,67	30,690
RB2	1,18	0,98	9,32	5,18	16,645
RFO	8,10	6,72	1,30	0,34	2,425
KCl	63,20	52,45	0,00	0,00	0,311

Os teores de K₂O, CaO e MgO dos resíduos foram obtidos por meio da análise de fluorescência de raios X, descrita no Capítulo II.

6.4.3 Instalação, condução e coleta dos experimentos

Nos tratamentos com incorporação dos fertilizantes, o solo e a respectiva fonte de K foram colocados em saco plástico, vedado e agitado continuamente para homogeneização. A seguir, o solo foi vertido no vaso correspondente. Foram semeadas oito sementes de milho híbrido BM 3066 (*Zea mays* L.) em cada vaso. Em todas as parcelas, foi aplicada a solução nutritiva A, descrita no Capítulo III (Tabela 11). Em seguida, aplicou-se 1 L de água por unidade experimental, com objetivo de elevar a umidade do solo a 70% da capacidade máxima de retenção de água. Oito dias após a semeadura procedeu-se o desbaste, deixando duas plantas por vaso. A umidade do solo foi controlada por meio da pesagem diária das unidades experimentais com reposição da água perdida por evapotranspiração.

Os experimentos foram conduzidos durante 45 dias. Ao final deste período, a parte aérea das plantas foi coletada realizando-se o corte do colmo rente ao solo. Também foi coletada uma amostra de aproximadamente 20 cm³ de solo. As amostras vegetais coletadas foram alocadas em sacos de papel, identificadas e transferidas para estufa de circulação forçada de ar a 65 °C até atingirem peso constante. Em seguida, determinou-se a matéria seca da parte aérea (MSPA) com o auxílio de balança de precisão. Procedeu-se a moagem das amostras em moinho do tipo Willey. A seguir, as amostras foram digeridas e as concentrações de K, P, Ca e Mg determinadas (USEPA, 1996). Multiplicando a concentração de nutriente no tecido (mg g⁻¹) pela produção de matéria seca (g vaso⁻¹) chegou-se ao acúmulo de nutriente (mg vaso⁻¹). Também foi determinado o teor de K disponível no solo em extrator Mehlich-1 (TEIXEIRA et al., 2017).

Trinta dias após a coleta do primeiro cultivo, realizou-se a segunda semeadura para avaliar o efeito residual dos fertilizantes. Foram realizados os mesmos procedimentos de adubação de base, semeadura, condução, coleta e análises laboratoriais descritos anteriormente, não havendo reaplicação das fontes de K.

Os dados de MSPA e acúmulo de nutrientes, determinados no primeiro cultivo em cada parcela, foram somados aos valores determinados no segundo cultivo para obtenção dos valores totalizados nos dois ciclos.

6.4.4 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância. Em seguida, procedeu-se a análise dos resíduos por meio do teste de Shapiro-Wilk, e à análise da homogeneidade das variâncias pelo teste de Bartlett. As médias, quando indicada diferença significativa pelo teste F, foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. Este teste foi escolhido por proporcionar a divisão dos tratamentos em grupos bem definidos, evitando assim a ambigüidade dos demais testes de comparação de médias. Constatada a diferença estatística entre os resíduos em relação ao tratamento KCl e do tratamento adicional em relação ao fatorial, determinou-se a eficiência relativa (ER) dos fertilizantes de acordo com a equação 19:

$$ER = \frac{[(VR_{pó\ de\ rocha}) - (VR_{trat\ controle})]}{[(VR_{KCl}) - (VR_{trat\ controle})]} \times 100 \quad (19)$$

em que $VR_{pó\ de\ rocha}$ se refere ao valor da variável resposta determinado no tratamento com resíduo, $VR_{trat\ controle}$ se refere ao valor da variável resposta determinado no tratamento controle e VR_{KCl} se refere ao valor da variável resposta determinado no tratamento com KCl. Foram realizadas as determinações de ER para a produção de matéria seca e acúmulo de K da parte aérea.

Foi realizada a determinação da produtividade parcial (PP) definida como o incremento médio de matéria seca, em gramas, proporcionado pela aplicação de um grama da fonte de K, de acordo com a equação 20:

$$PP = \frac{MSPA_{Fonte\ de\ K} - MSPA_{Controle} (g\ vaso^{-1})}{Dose\ da\ Fonte\ de\ K (g\ vaso^{-1})} \quad (20)$$

Foi realizada a análise de correlação de Pearson entre a produção de matéria seca e o acúmulo de K da parte aérea acumulados nos dois cultivos com os valores máximos de K extraídos pelos diferentes extratores (Tabela 8). Para tanto, os dados foram distinguidos de acordo com a granulometria e o modo de aplicação dos resíduos. Para a elaboração das matrizes de correlação, foi considerado o valor máximo de K extraído para cada extrator, em cada granulometria de resíduo. Estes valores foram obtidos pelos ensaios descritos no Capítulo II. Também foi realizada, separadamente, a análise de correlação de Pearson entre a produção de matéria seca e o acúmulo de K obtidos no segundo cultivo e os valores de K disponível no solo extraído em Mehlich-1.

6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1 Resíduos com granulometria inferior a 103 µm.

Houve diferença significativa na produção de biomassa do milho nos tratamentos com diferentes fontes de potássio, tanto no primeiro quanto no segundo ciclo de cultivo, e no somatório destes (Tabela 28 - Anexo). Foi observada diferença estatística entre as formas de aplicação no segundo cultivo, enquanto que a interação entre o tratamento adicional e o fatorial foi significativa nos dois cultivos e no acumulado. A média de produção de MSPA obtida por meio da aplicação de diferentes fertilizantes, em diferentes formas de aplicação, foi significativamente superior à produção obtida pelo tratamento controle em ambos os cultivos e no somatório destes (Tabela 23).

Tabela 23. Produção de matéria seca (MSPA), acúmulos de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho e K disponível no solo obtidos com a aplicação de diferentes fontes de K (Fatorial, n = 42) ou sem a aplicação de K (Adicional, n = 3) em dois cultivos sucessivos e acumulados nos dois cultivos.

	Cultivo 1	Cultivo 2	Acumulado em dois cultivos
	----- MSPA (g vaso ⁻¹) -----		
Adicional	35,54 ± 1,83 b	5,87 ± 0,19 b	41,41 ± 1,68 b
Fatorial ¹	46,46 ± 3,10 a	14,99 ± 3,45 a	61,45 ± 6,22 a
	----- Acúmulo de K (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	136,94 ± 3,70 b	22,78 ± 0,23 b	159,72 ± 3,63 b
Fatorial	219,45 ± 2,46 a	42,62 ± 0,46 a	262,07 ± 2,75 a
	----- Acúmulo de P (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	107,25 ± 9,94 b	41,12 ± 1,40 b	148,37 ± 8,57 b
Fatorial	169,65 ± 1,17 a	88,66 ± 0,93 a	258,31 ± 1,66 a
	----- Acúmulo de Ca (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	816,96 ± 9,94 a	137,42 ± 1,4b	954,38 ± 8,59 b
Fatorial	885,08 ± 1,17 a	281,60 ± 0,93a	1.166,68 ± 1,66 a
	----- Acúmulo de Mg (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	237,59 ± 18,35 b	48,46 ± 1,57 b	286,05 ± 17,76 b
Fatorial	409,88 ± 1,07 a	110,22 ± 1,32 a	520,10 ± 1,88 a
	----- K disponível no solo ² (mg dm ⁻³) -----		
Adicional	3,37 ± 0,51 b	6,36 ± 0,51 a	---
Fatorial	6,14 ± 0,05 a	6,51 ± 0,67 a	---

Valores médios acompanhados pelos erro padrão. Para cada variável, médias seguidas por letras diferentes na coluna diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de F (p < 0,05). 1 Média de todos os tratamentos em que houve aplicação de K. 2 Extrator Mehlich-1.

O cloreto de potássio foi a fonte que proporcionou maior produção de MSPA no primeiro cultivo (Figura 30). Neste cultivo quando os resíduos foram aplicados na menor granulometria, o RSE foi, entre os resíduos, aquele de maior eficiência. O RGR apresentou eficiência intermediária entre o RSE e os demais resíduos. Ao avaliar a matéria seca MSPA acumulada nos dois cultivos quando os resíduos foram aplicados na menor granulometria, notou-se a diferenciação das fontes em cinco categorias, significativamente distintas entre si. A categoria mais eficiente quanto a produção de MSPA foi composta exclusivamente pelo KCl, enquanto que a segunda categoria foi composta exclusivamente pelo RSE. A terceira teve RGR, sendo sucedido por RB1 e RFO. A quinta e última categoria, com a menor eficiência sobre a produção de MSPA, foi composta por RSI, RES e RB2.

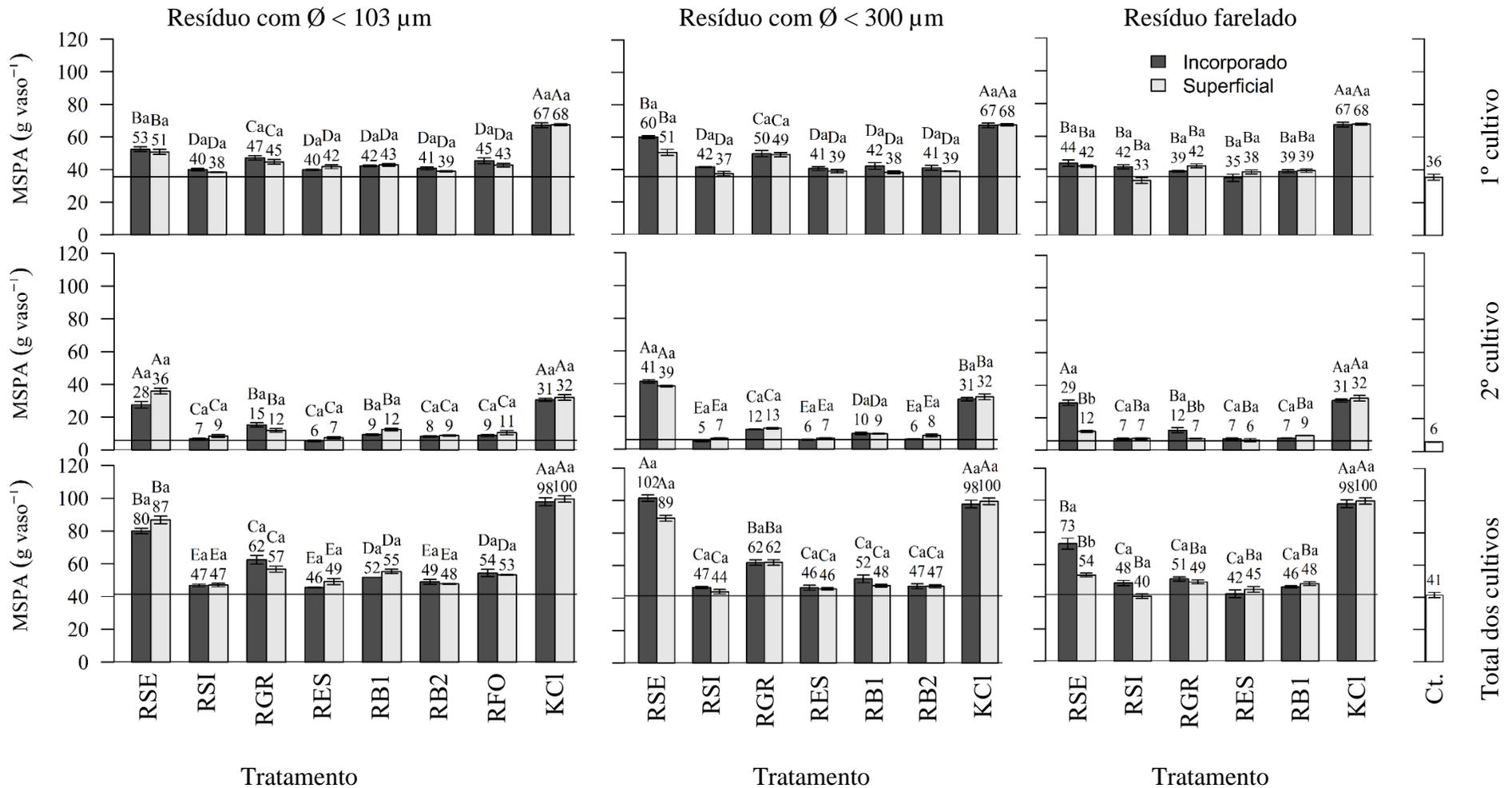


Figura 30. Produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho (MSPA) obtida pelo tratamento controle (Ct.) e pela aplicação de diferentes fontes de potássio com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e segundo cultivos, e no acumulado nos dois cultivos. A linha horizontal corresponde à produção de MSPA no tratamento controle.

Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro da mesma fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média.

O tratamento adicional, sem a aplicação de K, proporcionou acúmulo de K significativamente inferior ao obtido pela média dos tratamentos que compõem o fatorial (com aplicação de K) em ambos os cultivos e nos valores acumulados (Tabela 23).

Foi constatado que a incorporação do RSE influenciou significativa e positivamente o desempenho desta fonte sobre o acúmulo de K da parte aérea de plantas de milho no primeiro cultivo (Figura 31). Quando incorporado, não diferiu significativamente do tratamento KCl quanto ao acúmulo de K. Houve, nesta condição de aplicação, a diferenciação das fontes em dois grupos de acordo com o acúmulo de K de acordo com o teste de Scott-Knott. O primeiro grupo é composto por RSE e KCl, sendo o grupo de melhor desempenho. O segundo grupo é composto pelas demais fontes. Entretanto, sem incorporação, o acúmulo de K proporcionado pelo KCl diferenciou significativamente das demais fontes, sendo o maior valor observado dentro deste modo de aplicação. Os acúmulos de K proporcionados por RSE e RGR, quando aplicados em superfície, não diferiram estatisticamente entre si, correspondendo aos melhores resultados obtidos dentre os resíduos aplicados em superfície. Quando não incorporados, RSI, RES, RB1, RB2 e RFO proporcionaram os piores resultados de acúmulo de K, apresentado desempenho muito similar ao tratamento controle.

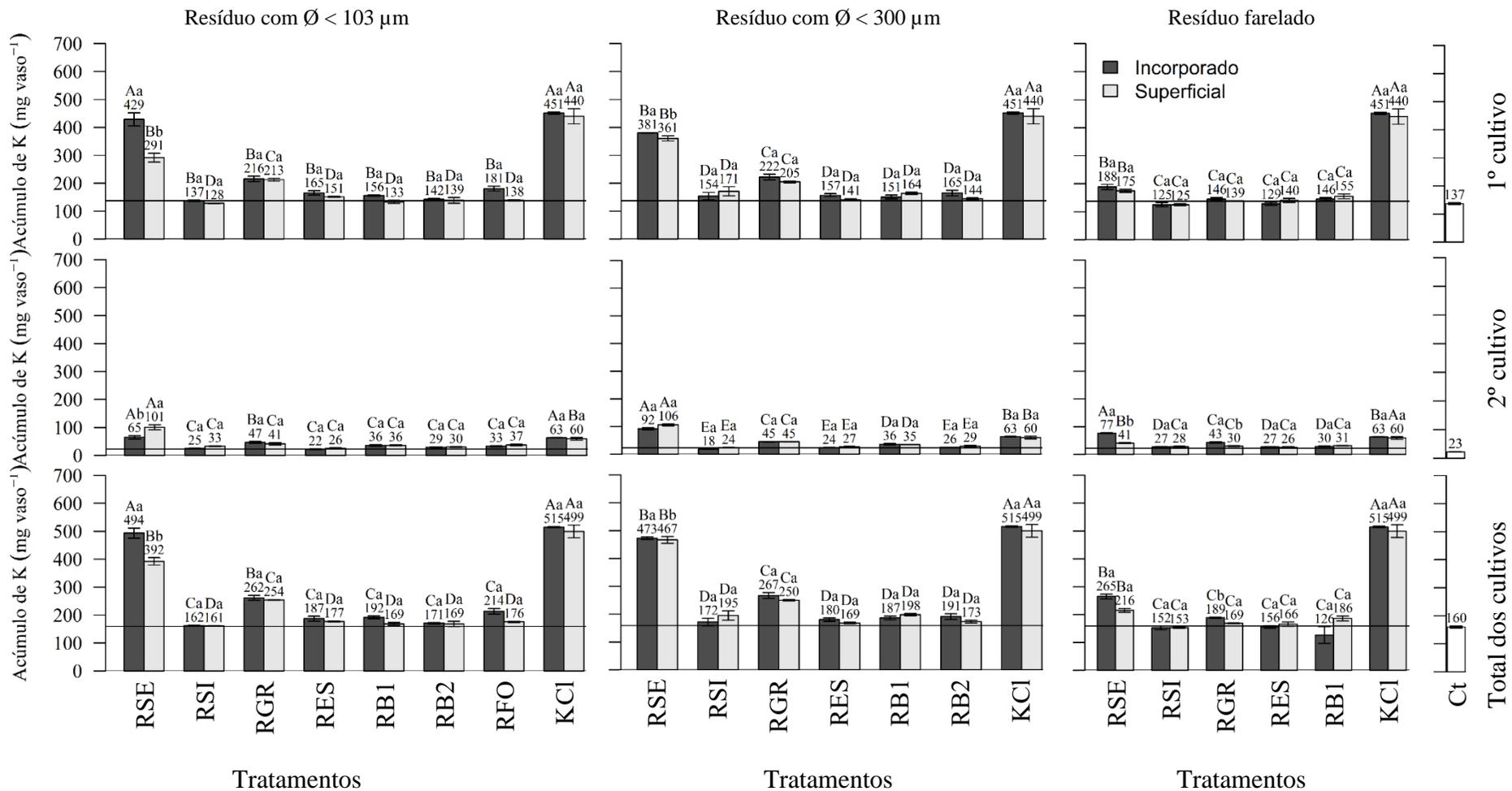


Figura 31. Acúmulo de K na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e pela aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. A linha horizontal corresponde ao valor médio obtido pelo tratamento controle. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação para uma mesma fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média.

Somando-se os acúmulos de K nos dois cultivos, foi identificada a influência da incorporação sobre o desempenho proporcionado pelo RSE. Quando as fontes de K foram incorporadas, não houve diferença significativa entre RSE e KCl. O RGR proporcionou desempenho significativamente inferior aos anteriores e superior aos demais resíduos, que compuseram o grupo de pior desempenho. Entretanto, sem incorporação, RSE apresentou desempenho significativamente inferior ao KCl, porém superior aos demais resíduos. O RGR proporcionou o segundo melhor desempenho entre os resíduos não incorporados, enquanto RSI, RES, RB1, RB2 e RFO não diferiram entre si e constituíram o grupo de pior desempenho.

Observou-se interação significativa entre o tratamento adicional e o fatorial em ambos os cultivos e na soma dos cultivos (Tabela 28 – Anexos) quanto ao acúmulo de fósforo na parte aérea. As fontes de K e modos de aplicação apresentaram interação significativa quanto ao acúmulo de P do primeiro cultivo e dos dois cultivos somados.

O tratamento controle foi responsável pelos menores valores de acúmulo de P ao ser comparado com o valor médio observado pelos tratamentos que compõem o fatorial, ou seja, os tratamentos onde houve aplicação das fontes de K (Tabela 23). Esta observação é válida para ambos os cultivos e também para os valores totais.

No primeiro cultivo, a incorporação de RSE, RES e RB1 influenciaram negativamente e de maneira significativa o acúmulo de P na parte aérea das plantas de milho em comparação à aplicação superficial destas fontes (Figura 32). Entretanto, dentro de cada forma de aplicação, não foi observada diferença significativa entre as fontes de K sobre acúmulo de P.

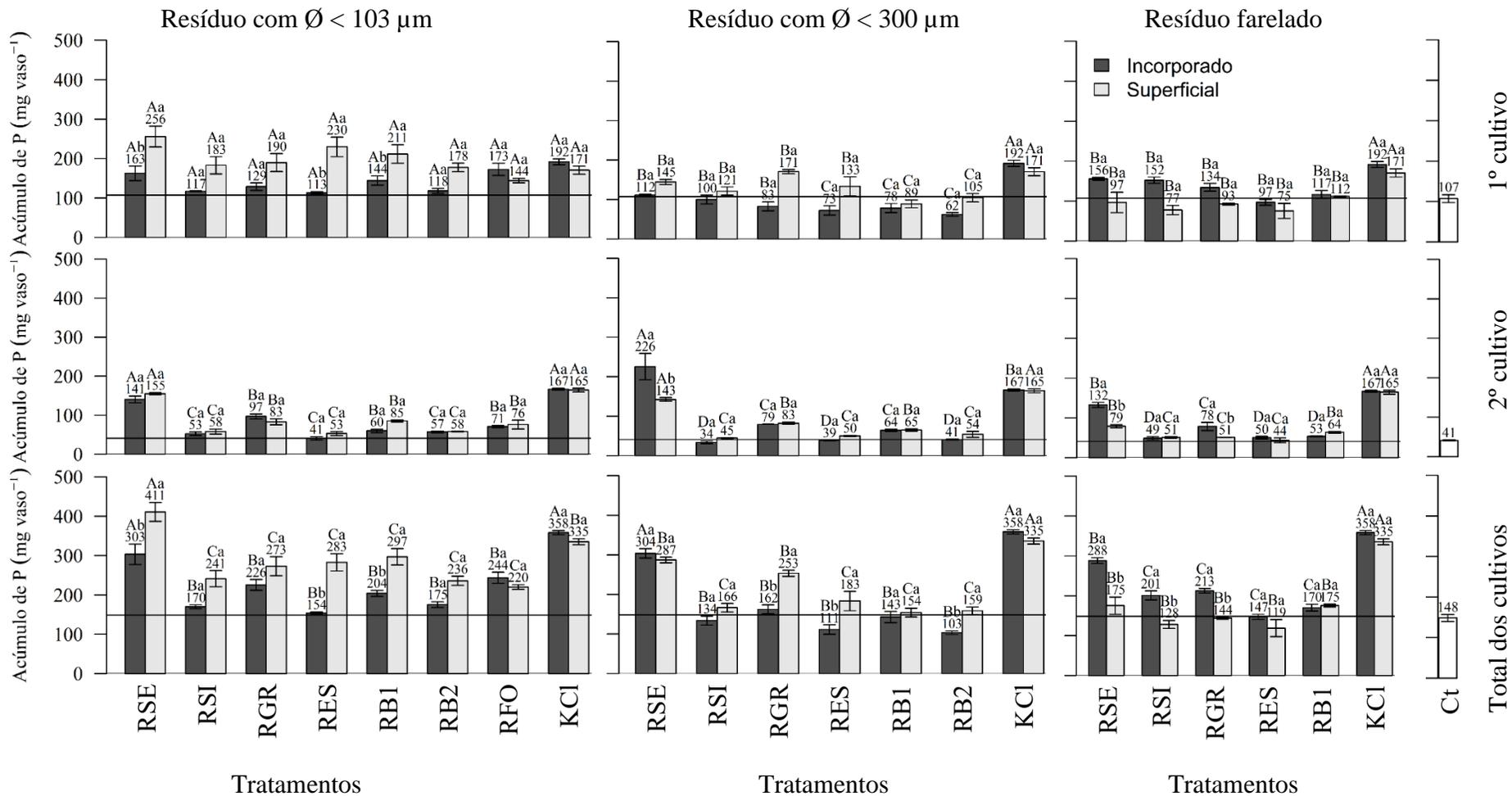


Figura 32. Acúmulo de P na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e em função da aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. A linha horizontal corresponde ao valor médio obtido pelo tratamento controle. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro de um mesmo nível de fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média

A aplicação dos resíduos em superfície foi capaz de favorecer o acúmulo de P na parte aérea, totalizado em dois cultivos, ao utilizar RSE, RES e RB1 em comparação à aplicação destas fontes de maneira incorporada. Considerando a aplicação dos fertilizantes em superfície, RSE promoveu o maior acúmulo total de P entre todas as fontes, seguido pelo KCl. As demais fontes não diferiram entre si, promovendo os menores acúmulos. Entretanto, quando os fertilizantes foram incorporados, o acúmulo total de P proporcionado pelo RSE não diferiu do valor obtido pelo KCl, sendo estas duas fontes aquelas com melhor desempenho. As demais fontes, nesta condição de aplicação, não diferiram entre si.

Não foi observada diferença significativa entre o tratamento adicional e a média dos tratamentos que compõem o fatorial no primeiro cultivo em relação ao acúmulo de Ca (Tabela 23). Porém, no segundo cultivo, o valor médio de Ca acumulado na parte aérea foi significativamente menor para o tratamento adicional. Esse comportamento se repetiu ao avaliar o total de Ca acumulado nos dois cultivos.

No primeiro cultivo, o maior acúmulo de Ca foi promovido pela aplicação de KCl, seguido pelo RSE (Figura 33). As demais fontes não diferiram entre si. Ao observar o total de Ca acumulado nos dois cultivos, nota-se a distinção das fontes em dois grupos. O primeiro, formado pelo KCl e pelo RSE, é o grupo com os maiores valores de Ca cumulado, enquanto que as demais fontes não diferiram entre si e promoveram menores acúmulos de K quando comparadas ao primeiro grupo.

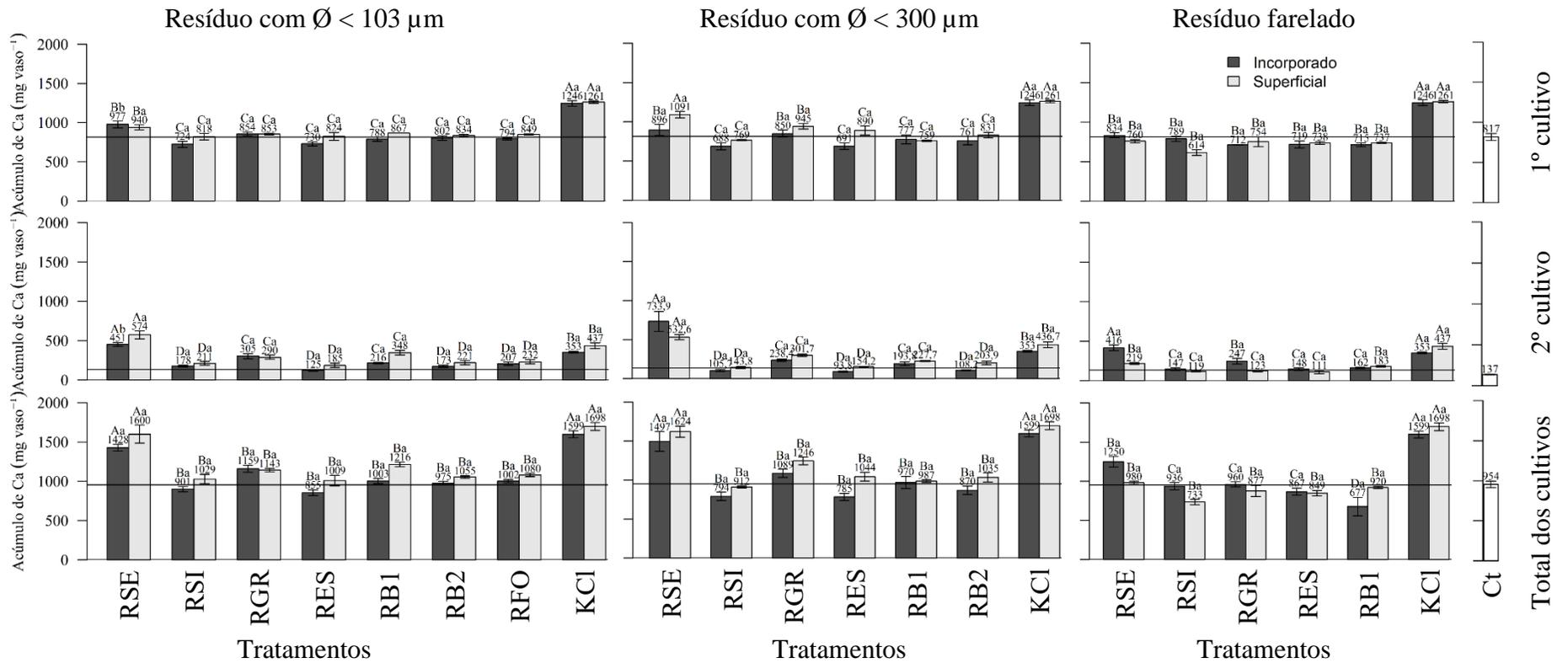


Figura 33. Acúmulo de Ca na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e em função da aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação para uma mesma fonte. As barras verticais representam o erro padrão de média

Foi identificada diferença significativa entre as fontes em relação ao Mg acumulado pela parte aérea das plantas de milho no primeiro e no segundo cultivos, assim como no total de Mg acumulado nos dois cultivos (Tabela 28 – Anexos). Também, foi verificada a interação significativa entre o tratamento adicional e a média dos tratamentos que compõem o fatorial. Esta interação ocorreu em ambos os cultivos e também ao considerar o total de Mg acumulado. Em todas as avaliações, o tratamento controle, sem aplicação das fontes, proporcionou acúmulo de Mg abaixo da média observada para os tratamentos fatoriais (Tabela 23).

Apesar de o teste F ter indicado diferença significativa entre os fertilizantes no primeiro cultivo, esta constatação não foi corroborada pelo teste de Scott-Knott, que não indicou diferença estatística significativa entre os valores médios de acúmulo de Mg (Figura 34). No entanto, no segundo cultivo, as diferenças entre os fertilizantes foram proporcionalmente mais evidentes. Neste cultivo, maior acúmulo de Mg foi obtido em decorrência da aplicação de RSE, sendo o KCl a fonte que proporcionou o segundo maior acúmulo de Mg. Não houve diferença estatística entre os acúmulos de Mg promovidos por RGR e RB1, enquanto que RSI, RES, RB2 e RFO implicaram nas menores concentrações de Mg. O acúmulo de Mg totalizado em dois cultivos foi significativamente superior quando aplicado o KCl e RB1 e RSE. As amostras de RGR, RB2 e RFO ocuparam posição intermediária enquanto que RSI e RES implicaram nos menores acúmulos do nutriente em questão.

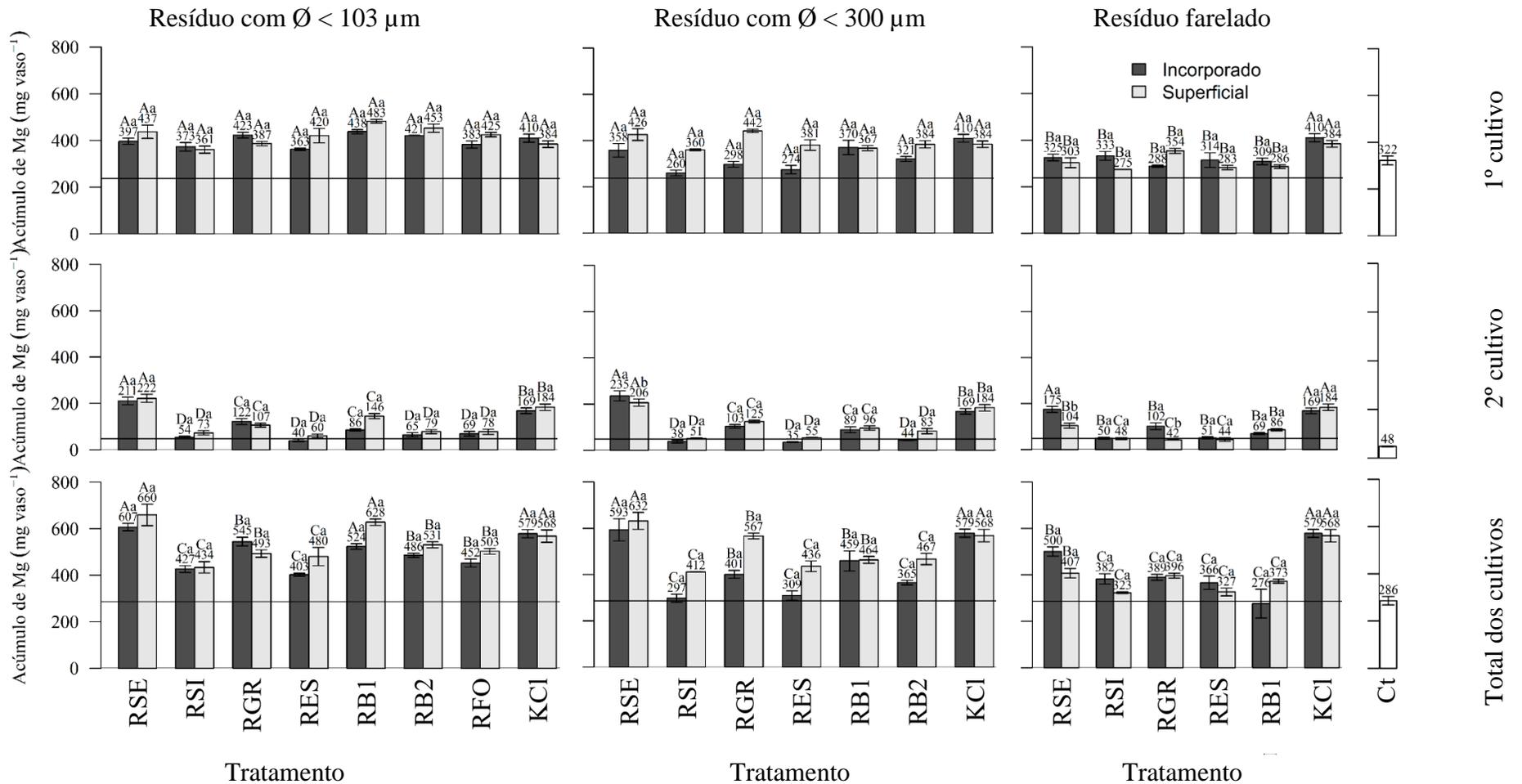


Figura 34. Acúmulo de Mg na parte aérea de milho obtido pelo tratamento controle (Ct) e em função da aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) no primeiro e no segundo cultivos assim como a soma dos valores acumulados nos dois cultivos. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro de um mesmo nível de fonte. As barras verticais representam o erro padrão da média

Ao término do primeiro cultivo, foi constatada a influência do fertilizante sobre o teor de K disponível no solo, assim como a interação entre o tratamento adicional e a média obtida pelo fatorial (Tabela 29 – Anexos). Houve interação significativa entre os fertilizantes e o modo de aplicação após o segundo cultivo realizado de maneira sucessiva à aplicação dos fertilizantes.

Foi verificado que, após o primeiro cultivo, a média de K disponível no solo obtida com a aplicação das fontes de K foi significativamente superior às observadas no tratamento controle, sem aplicação do nutriente (Tabela 23). Entretanto, no segundo cultivo, não foi verificada diferença significativa entre a aplicação das fontes de K e o tratamento controle.

O teor de potássio no solo após o primeiro cultivo foi significativamente superior quando aplicado RSE (Figura 35). O K disponível obtido neste tratamento foi 2 mg dm^{-3} superior ao proporcionado pelo KCl, que foi a fonte que proporcionou o segundo maior valor da variável mencionada. As demais fontes não diferiram significativamente entre si e resultaram nos menores valores de K disponível. Ao término do segundo cultivo foi observado que a aplicação do RSE de maneira superficial proporcionou maiores valores de K disponível no solo quando comparada a aplicação das demais fontes em superfície. Entretanto, quando os fertilizantes foram aplicados de maneira incorporada, não foi observada diferença significativa. Mesmo havendo diferença estatística significativa, em termos práticos a diferença é insignificante. Estes resultados indicam que não há efeito residual quanto o K disponível no solo em decorrência da aplicação de resíduo. Adicionalmente, os resultados de K disponível obtidos após o primeiro e segundo cultivo foram muito menores em comparação ao observado antes do início do experimento (43 mg dm^{-3}).

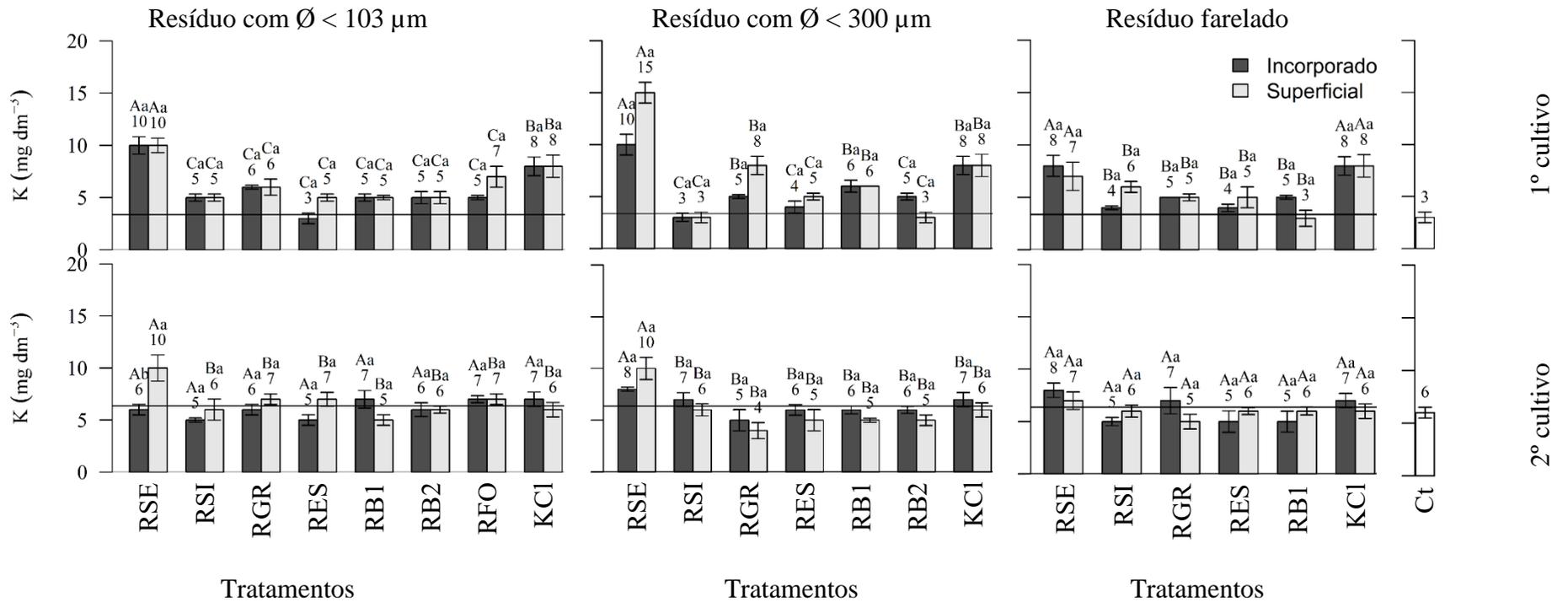


Figura 35. Potássio disponível no solo obtido pelo tratamento controle (Ct.) e pela aplicação de diferentes fontes de potássio, com diferentes granulometrias e formas de aplicação (Incorporado e Superficial) após o primeiro e segundo cultivos. Médias acompanhadas por letras maiúsculas iguais não diferem entre si quanto à fonte dentro da mesma forma de aplicação de acordo com o teste de Scott-Knott ($p < 0,05\%$). Médias acompanhadas pela mesma letra minúscula não diferem entre si quanto à forma de aplicação dentro de um mesmo nível de fonte. Barras verticais representam o erro padrão da média.

6.5.2. Resíduos com granulometria inferior a 300 µm

Houve influência da fonte de K sobre a produção de matéria seca da parte aérea das plantas de milho em ambos os cultivos e sobre os valores acumulados (Tabela 30). Igualmente significativa foi a interação entre o tratamento adicional e a média observada pelos tratamentos fatoriais.

Em ambos os cultivos foi observada a maior produção de massa obtida com a aplicação dos fertilizantes em relação ao tratamento adicional (Tabela 24). O mesmo foi constatado ao avaliar o total de matéria seca acumulada pelos dois cultivos sucessivos.

Tabela 24. Produção de matéria seca (MSPA), acúmulos de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho e K disponível no solo obtidos com a aplicação de diferentes fertilizantes potássicos (Fatorial, n = 42) ou sem a aplicação de K (Adicional, n = 3) em dois cultivos sucessivos e acumulados nos dois cultivos^{1/}.

	Cultivo 1	Cultivo 2	Acumulado em dois cultivos
----- MSPA (g vaso ⁻¹) -----			
Adicional ^{1/}	35,54 ± 1,83 a	5,87 ± 0,19 a	41,41 ± 1,68 a
Fatorial	47,35 ± 0,26 b	16,10 ± 0,31 b	63,45 ± 0,54 b
----- Acúmulo de K (mg vaso ⁻¹) -----			
Adicional	136,94 ± 3,70 b	22,78 ± 0,23 b	159,72 ± 3,92 b
Fatorial	236,21 ± 2,79 a	45,01 ± 0,63 a	281,22 ± 3,29 a
----- Acúmulo de P (mg vaso ⁻¹) -----			
Adicional	107,24 ± 9,94 a	41,12 ± 1,4 b	148,37 ± 8,59 b
Fatorial	116,71 ± 1,00 a	87,13 ± 0,96 a	203,84 ± 1,84 a
----- Acúmulo de Ca (mg vaso ⁻¹) -----			
Adicional	816,96 ± 42,05 a	137,42 ± 4,45 b	954,38 ± 40,38 a
Fatorial	889,67 ± 4,4 a	263,87 ± 2,61 a	1.153,54 ± 7,23 a
----- Acúmulo de Mg (mg vaso ⁻¹) -----			
Adicional	237,59 ± 18,3 b	48,46 ± 1,60 a	268,05 ± 17,76 b
Fatorial	359,71 ± 1,45 a	108,11 ± 1,45 a	467,82 ± 2,54 a
----- K disponível no solo ^{3/} (mg dm ⁻³) -----			
Adicional	3,37 ± 0,5 b	6,37 ± 0,6 a	---
Fatorial	6,24 ± 0,1 a	6,22 ± 0,1 a	---

^{1/}Valor médio ± erro padrão. ^{2/}Tratamento controle, sem aplicação de fertilizante; Para cada variável, médias seguidas por letras diferentes na coluna diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de F (p < 0,05). ^{3/} Extrator Mehlich-1.

Assim como foi observado para a fração granulométrica de até 103 µm, o KCl foi a fonte que proporcionou maior MSPA no primeiro cultivo, seguido pelo RSE (Figura 30). O RGR proporcionou o terceiro melhor desempenho enquanto que as demais fontes não diferiram significativamente entre si. Neste cultivo, a incorporação dos fertilizantes proporcionou maior produção de matéria seca média (48,9 g vaso⁻¹) em relação a não incorporação (45,8 g vaso⁻¹). A MSPA acumulada nos dois cultivos indicou não haver diferença significativa entre o RSE e o KCl, sendo estas as fontes com melhor desempenho. O RGR foi a fonte que proporcionou a segunda maior MSPA acumulada enquanto que as demais fontes não diferiram significativamente entre si.

Em ambos os cultivos, o acúmulo de K foi influenciado pelas diferentes fontes, assim como pela interação entre o tratamento adicional e a média dos tratamentos fatoriais (Tabela

Tabela 30-Anexos). Comportamento semelhante foi obtido ao avaliar o total de K acumulado nos dois cultivos.

O KCl foi a fonte que proporcionou o maior acúmulo de K na parte aérea das plantas de milho no primeiro cultivo, com o segundo melhor desempenho obtido pelo RSE. O RGR obteve o terceiro melhor desempenho enquanto que as demais rochas não diferiram significativamente entre si com desempenho muito próximo ao do tratamento controle. Considerando-se a massa total de K acumulada na parte aérea nos dois cultivos sucessivos, o KCl proporcionou o maior valor. O RSE gerou o segundo maior acúmulo e o RGR proporcionou o terceiro. As demais fontes não diferiram entre si e apresentaram desempenho semelhante ao tratamento adicional.

Foi observado que, no primeiro cultivo, o KCl foi a fonte que proporcionou o maior acúmulo de P (Figura 32). Neste cultivo, RSE, RSI, RGR e RES, quando aplicado superficialmente, não diferiram estatisticamente entre si. Os menores valores de acúmulo de P foram obtidos pela aplicação de RB1 e RB2, assim como quando o RES foi aplicado de maneira incorporada. De maneira geral, a média de P acumulado em decorrência da aplicação das diferentes fontes de maneira incorporada foi de 100 mg vaso⁻¹, valor este significativamente inferior ao valor médio obtido pela aplicação superficial (133 mg vaso⁻¹).

Quando as fontes de K foram aplicadas de maneira incorporada, os maiores acúmulos de P totalizados em dos cultivos foram observados em decorrência da aplicação do RSE e do KCl. Porém, quando aplicados de maneira superficial, o KCl foi a fonte que proporcionou maior acúmulo de P. Ao aplicar RGR, RES e RB2 de maneira incorporada ocorreu diminuição significativa do acúmulo de P em relação a aplicação destas fontes em superfície.

Ao avaliar os valores de Ca acumulados em dois cultivos, o RSE e o KCl não diferiram significativamente entre si e foram as fontes que proporcionaram os maiores valores. As demais fontes não diferiram significativamente entre si.

No primeiro cultivo não foi verificada diferença significativa entre as fontes de K quanto ao acúmulo de Mg, entretanto as formas de aplicação proporcionaram acúmulos distintos (Tabela 30 – Anexos). Quando os fertilizantes foram aplicados em superfície, o acúmulo de Mg médio foi de 392 mg vaso⁻¹. Entretanto, quando os fertilizantes foram incorporados, o acúmulo foi de 327 mg vaso⁻¹.

Quando avaliado o total de Mg acumulado em dois cultivos, foi constatado que, quando houve a incorporação dos fertilizantes, o acúmulo médio de Mg foi de 429 mg vaso⁻¹, valor este significativamente inferior à média obtida pela aplicação em superfície (506 mg vaso⁻¹).

O maior valor médio de K disponível no solo após o primeiro cultivo foi obtido pela aplicação do RSE, seguido pelo KCl com segunda maior média (Figura 35). Após o segundo cultivo, novamente o RSE proporcionou a maior média de K disponível no solo, enquanto que as demais fontes não diferiram estatisticamente entre si.

6.5.3. Resíduos com granulometria farelada.

As médias de matéria seca da parte aérea observadas no tratamento adicional foram significativamente inferiores às observadas no fatorial em ambos os cultivos e também no acumulado (Tabela 25).

Tabela 25. Produção de matéria seca (MSPA), acúmulos de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho e K disponível no solo obtidos com a aplicação de diferentes fertilizantes potássicos (Fatorial, n = 42) ou sem a aplicação de K (Adicional, n = 3) em dois cultivos sucessivos e acumulados nos dois cultivos.

	Cultivo 1	Cultivo 2	Acumulado em dois cultivos
	----- MSPA (g vaso ⁻¹) -----		
Adicional	35,54 ± 1,83 b	5,87 ± 0,19 b	41,41 ± 1,68 b
Fatorial	43,93 ± 0,32 a	13,88 ± 0,28 a	57,81 ± 1,58 a
	----- Acúmulo de K (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	136,94 ± 3,70 b	22,78 ± 0,23	159,73 ± 3,92 b
Fatorial	196,57 ± 3,25 a	40,20 ± 0,49	236,77 ± 3,56 a
	----- Acúmulo de P (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	107,24 ± 9,94 a	41,12 ± b	148,37 ± 8,59 b
Fatorial	122,66 ± 0,98 a	81,85 ± a	204,51 ± 1,72 a
	----- Acúmulo de Ca (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	816,96 ± 42,05 a	137,42 ± 4,45 b	954,38 ± 40,39 a
Fatorial	823,37 ± 0,51 a	222,07 ± 2,61 a	1028,77 ± 7,12 a
	----- Acúmulo de Mg (mg vaso ⁻¹) -----		
Adicional	237,59 ± 18,35 b	48,46 ± 1,57 b	286,05 ± 17,76 b
Fatorial	322,05 ± 1,18 a	93,66 ± 1,19 a	407,21 ± 2,32 a
	----- K disponível no solo ¹ (mg dm ⁻³) -----		
Adicional	3,37 ± 0,50 a	6,37 ± 0,5 a	---
Fatorial	5,58 ± 0,05 a	6,17 ± 0,04 a	---

Valor médio acompanhados pelo seu erros padrão. Para cada variável, médias seguidas por letras diferentes na coluna diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de F ($p < 0,05$). Fatorial refere-se a todos os tratamentos onde houve aplicação de K, de maneira incorporada ou superficial.

¹ Extrator Mehlich-1.

Ao aplicar o resíduo na granulometria de farelado, não foram encontradas diferenças significativas entre os resíduos quanto a MSPA no primeiro cultivo (Figura 30). O melhor desempenho, neste cultivo, foi obtido com a aplicação de KCl. Ao avaliar a produção de matéria seca acumulada nos dois cultivos, nota-se que quando os fertilizantes foram aplicados em superfície, não houve diferença significativa entre os resíduos sendo todos eles inferiores ao KCl. Entretanto, ao realizar a aplicação das fontes de K de maneira incorporada, o RSE foi o resíduo com melhor resultado, apresentando, porém, eficiência inferior ao KCl. Os demais resíduos não diferiram significativamente entre si e tiveram desempenho muito similar ao do tratamento controle.

Foi observada a interação entre o tratamento adicional e o fatorial em ambos os cultivos e no acumulado para o acúmulo de potássio da parte aérea (Tabela 25). Houve interação significativa entre as fontes e forma de aplicação no segundo cultivo enquanto que no primeiro cultivo e no acumulado pelos dois cultivos observou-se efeito significativo dos fertilizantes sobre o acúmulo de K na parte aérea.

O KCl foi a fonte que promoveu o maior acúmulo de K no primeiro cultivo, com o RSE apresentando o segundo melhor desempenho e os demais resíduos com desempenho similares, muito próximos ao obtido pelo tratamento controle (Figura 31). Os valores totais de K acumulado durante os dois cultivos sucessivos foi significativamente superior com a aplicação de KCl. O RSE obteve o segundo maior resultado enquanto as demais fontes não diferiram significativamente entre si. Ressalta-se que, embora o RSE tenha proporcionado o maior acúmulo de K entre os resíduos, este foi equivalente a aproximadamente 50% do acúmulo proporcionado pelo KCl.

No primeiro cultivo, não houve diferença significativa entre os resíduos quanto o acúmulo de P na parte aérea. Porém, o KCl foi a fonte que proporcionou os maiores valores desta variável (Figura 32), muito possivelmente por proporcionar o melhor desenvolvimento de raízes e parte aérea em decorrência da adequada nutrição com K. Os valores de P acumulados nos dois cultivos foram superiores quando aplicado KCl. O RSE, quando aplicado de maneira incorporada, proporcionou o maior acúmulo de P entre os resíduos que foi, nesta condição de aplicação, o resíduo que proporcionou o maior acúmulo de K. Portanto, os maiores acúmulo de K foram associados com os maiores valores de K acumulado, justificando assim os resultados obtidos.

No primeiro cultivo, não foi observada diferença significativa entre os resíduos em relação ao acúmulo de Ca (Figura 33). O KCl foi a fonte que proporcionou o maior valor para esta variável. Ao avaliar os valores de Ca acumulados nos dois cultivos, o KCl foi a fonte que obteve o maior resultado. Entre os resíduos, o maior acúmulo total de Ca obtido após dois cultivos foi observado quando o RSE foi aplicado de maneira incorporada.

Não houve diferença entre os resíduos no primeiro cultivo em relação ao acúmulo de Mg, sendo o KCl a fonte que promoveu os maiores valores desta variável (Figura 34). Ao somar os valores de Mg acumulados nos dois cultivos, foi constatado que a maior média foi obtida pela aplicação KCl e a segunda maior obtida pelo RSE. As demais fontes não diferiram significativamente entre si.

Não houve diferença significativa entre a média dos tratamentos fatoriais e do tratamento adicional em relação ao K disponível no solo em nenhum cultivo (Tabela 25). Em relação aos resíduos, o RSE foi aquele que proporcionou maior K disponível no solo após o primeiro cultivo, não diferindo do KCl (Figura 35). Mesmo havendo diferença significativa, ressalta-se que os valores de K disponível foram sempre muito baixos. Após o segundo cultivo, não foi verificada diferença significativa entre os tratamentos.

6.5.4. Eficiência relativa, produtividade parcial e abordagem multivariada

Considerando a menor faixa granulométrica (103 μm), o RSE apresentou as maiores eficiências relativas quanto a MSPA acumulada nos dois cultivos, atingindo 79,3 e 67,5% quando aplicado em superfície e incorporado, respectivamente (Figura 36). O RGR promoveu a segunda maior eficiência, oscilando entre 26,8 e 36,7% enquanto que RFO e RB1 oscilaram em torno de 20%. As demais fontes oscilaram entre 7 e 13%. A fração granulométrica de até 300 μm proporcionou ao RSE eficiência relativa superior às demais frações granulométricas e resíduos na produção de MSPA, especialmente quando incorporado ao solo. Nestas condições de granulometria e de aplicação, a eficiência relativa em relação à produção de MSPA acumulada foi de 105%. Em decorrência da aplicação da granulometria farelada dos resíduos, houve drástica redução na eficiência relativa, principalmente para RSE e RGR. A maior eficiência para esta classe granulométrica (55,1%) foi obtida com a aplicação incorporada do RSE. Quando comparado à fração de até 300 μm aplicado de forma incorporada, a redução no desempenho foi de aproximadamente 48% para o RSE. Nesta granulometria, as eficiências relativas ficaram próximas a zero quando aplicados RSI e RES.

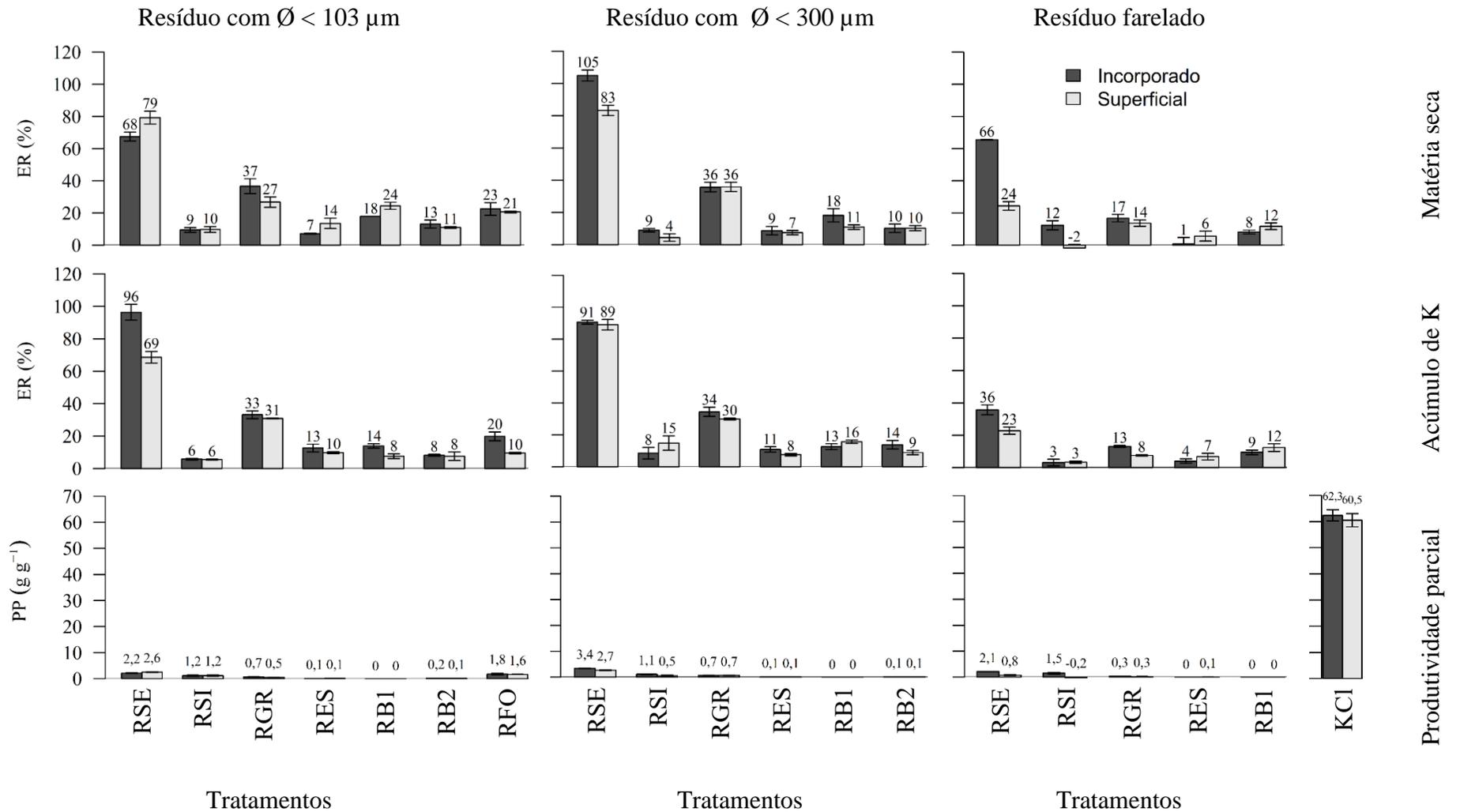


Figura 36. Eficiência relativa (ER) na produção de MSPA e no acúmulo de K da parte aérea e produtividade parcial (PP) de resíduos em diferentes granulometrias e modos de aplicação obtidos após dois cultivos sucessivos. Barras verticais representam o erro padrão da média.

A maior eficiência relativa quanto ao acúmulo de K totalizado nos dois cultivos foi obtido por meio da aplicação do RSE na menor granulometria de maneira incorporada, alcançando o valor de 96 % (Figura 36). A aplicação deste resíduo em granulometria de até 300 μm implicou em eficiências de 91 e 89% quando incorporado e aplicado em superfície, respectivamente. Foi constatado que, os resíduos com maior eficiência relativa (RSE aplicado em superfície e RGR) tiveram uma drástica queda na eficiência relativa da produção de MSPA e acúmulo de K quando aplicados em granulometria farelada. Os demais resíduos obtiveram baixa eficiência relativa, independentemente da granulometria, forma de aplicação e variável resposta avaliada (MSPA ou acúmulo de K).

A produtividade parcial (PP), ou seja, o incremento médio de matéria seca, verificado pela aplicação de um grama das fontes de K em relação ao tratamento controle, foi relativamente pequena para todos os resíduos quando comparada ao KCl. A PP média promovida pelo KCl foi de $61,4 \text{ g g}^{-1}$ e, entre os resíduos, o maior valor de PP foi equivalente a $3,4 \text{ g g}^{-1}$, valor este obtido pela aplicação de maneira incorporada do RSE em granulometria até 300 μm . Desta maneira, a PP do KCl foi 18 vezes superior à maior PP verificada entre os resíduos. Por meio desta informação, é possível realizar algumas conjecturas comparativas sobre custo de aquisição e aplicação. Na granulometria de até 300 μm , a incorporação do RSE proporcionou eficiência relativa de 105% na MSPA acumulada, ou seja, teve desempenho equivalente ao KCl para esta variável. Como a PP foi 18 vezes superior para o KCl em comparação ao resíduo mencionado anteriormente, pode-se dizer que foi necessário aplicar uma massa de RSE 18 vezes maior do que a massa de KCl para obter-se a mesma produção de matéria seca. Neste caso específico, e considerando uma extrapolação teórica, a diferença entre o custo total de aquisição e aplicação por unidade de massa da fonte (quilograma, por exemplo) deve ser aproximadamente 18 vezes menor para RSE em comparação ao KCl para que a aplicação deste resíduo com granulometria de até 300 μm e de forma incorporada seja economicamente equivalente ao KCl.

No caso dos resíduos de basalto, os valores de PP foram muito pequenos, no caso do RB1 foi inferior a $0,0 \text{ g g}^{-1}$. Para o RB2, a maior PP foi de 0,2, obtida quando aplicado em granulometria inferior à 103 μm e de maneira incorporada, sendo 307 vezes menor do que a PP observada para o KCl.

Observando o resultado da análise de correlação entre o teor de K extraído por diferentes ácidos orgânicos, a produção de massa seca e acúmulo de K, observa-se que quando os resíduos foram aplicados em granulometria inferior a 103 μm , independentemente do modo de aplicação, a matéria seca e o acúmulo de K apresentaram maior correlação com os teores de K extraídos em ácido acético em comparação aos demais extratores (Figura 37). O valor de K extraído por ácido málico não apresentou correlação significativa com a produção de matéria seca e acúmulo de K, independentemente do modo de aplicação.

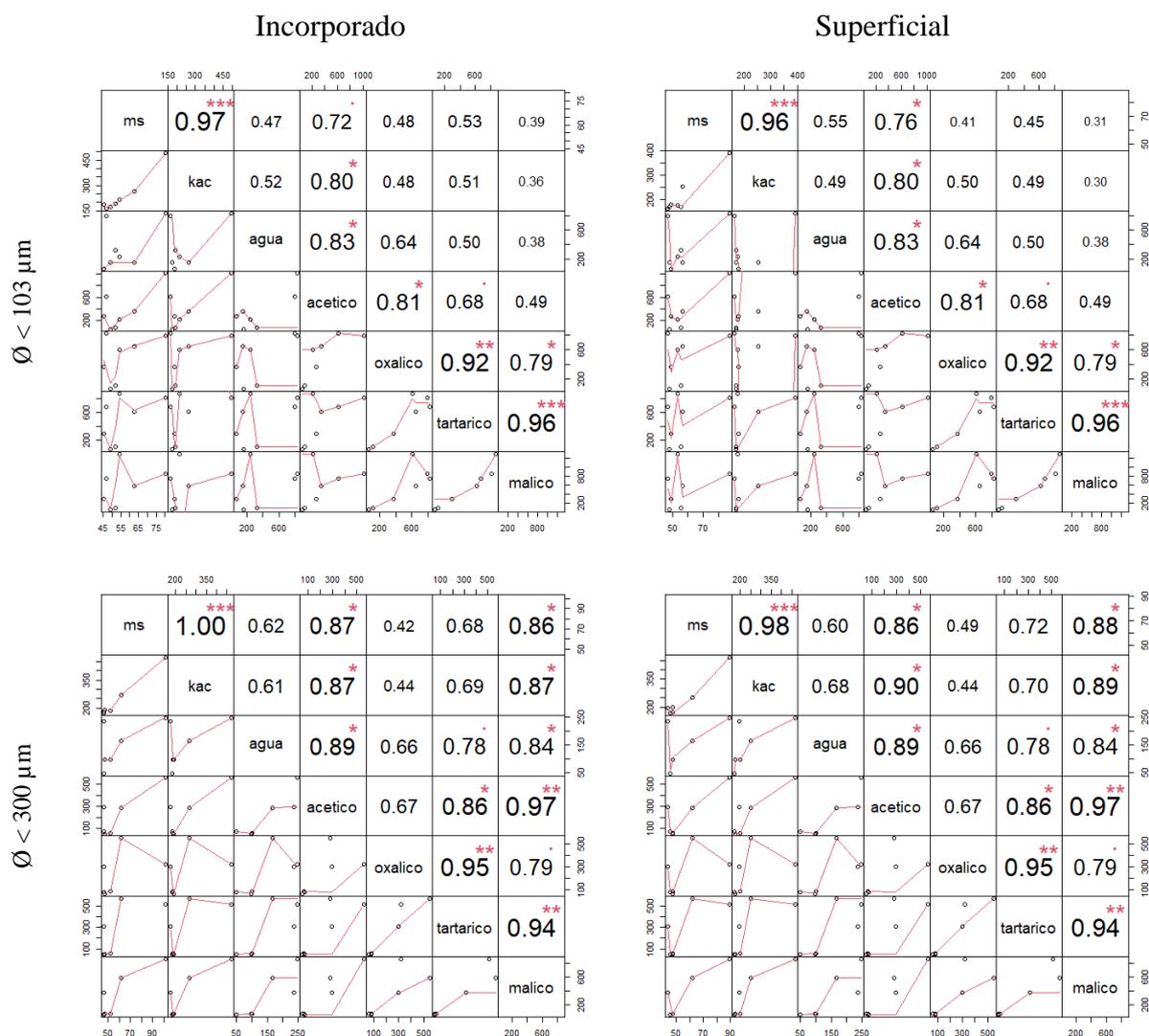


Figura 37. Correlação de Pearson entre os teores de K extraídos por soluções $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes ácidos orgânicos e a produção de matéria seca (MS) e acúmulo de K (Kac) na parte aérea de plantas de milho adubadas com resíduos aplicados de formas distintas. ***: $0 < p < 0,001$ **: $0,001 < p < 0,01$ *: $0,01 < p < 0,05$ *: $0,05 < p < 0,10$.

Considerando a aplicação dos resíduos em granulometria até $300 \mu\text{m}$, foi verificado que, independentemente da forma de aplicação, os valores de K extraídos em ácido acético e ácido málico apresentaram as maiores correlações com a produção de matéria seca e acúmulo de K. Não houve correlação significativa entre o K extraído por ácido oxálico e o acúmulo de K na parte aérea de plantas de milho, independentemente da forma de aplicação.

Não houve correlação entre os teores de K extraídos em Mehlich-1 e a produção de matéria seca e acúmulo de K da parte aérea quando os resíduos foram aplicados na maior granulometria (Figura 38). Houve correlação significativa entre as três variáveis quando os resíduos foram aplicados em granulometria inferior à $103 \mu\text{m}$ e, quando aplicados em granulometria até $300 \mu\text{m}$, houve correlação significativa entre as variáveis quando a aplicação foi superficial.

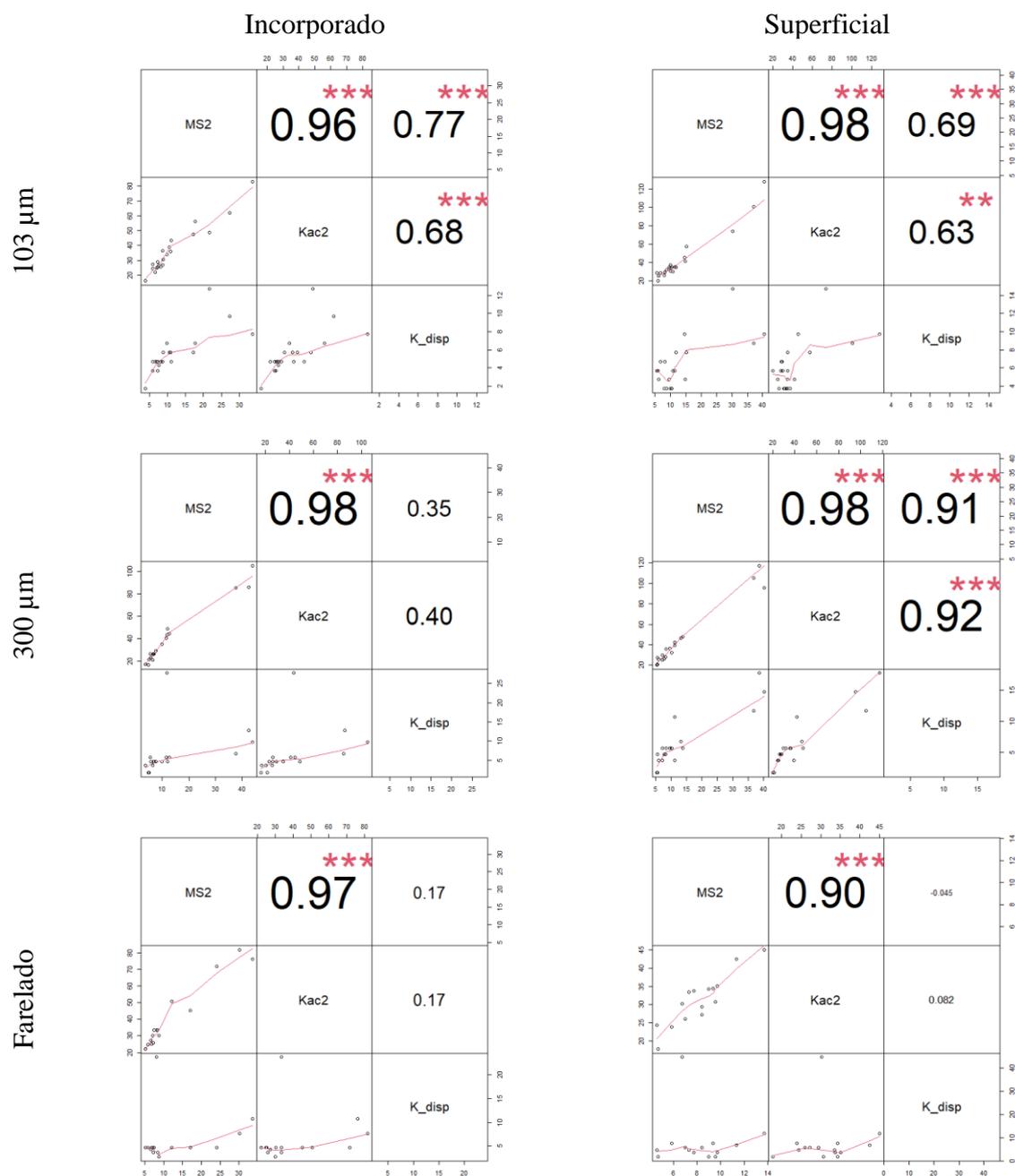


Figura 38. Correlação de Pearson entre os valores de K disponível no solo extraído por Mehlich-1 (K_disp) após o primeiro cultivo e a produção de matéria seca da parte aérea (MS2) e acúmulo de K da parte aérea (Kac2) obtidos no segundo cultivo.
 ***: $0 < p < 0.001$ **: $0.001 < p < 0.01$ *: $0.01 < p < 0.05$ ∙: $0.05 < p < 0.10$.

LI et al. (2015) estudaram a resposta do centeio à aplicação de diferentes minerais silicáticos como fonte de K. Foi observado que, após 12 cultivos sucessivos, biotita e vermiculita proporcionaram as maiores produções de matéria seca, enquanto que a biotita proporcionou o maior acúmulo de K. Foi observada a seguinte sequência de capacidade de fornecimento de K: biotita > vermiculita > illita > esmectita > muscovita > flogopita.

O melhor resultado quanto ao acúmulo de K entre os resíduos foi observado para a menor faixa granulométrica do RSE aplicado de forma incorporada. Partículas de menor diâmetro apresentam maior superfície específica disponível para reações biogeoquímicas. Estas reações se dão em maior intensidade na rizosfera. Ao incorporar os resíduos, é esperado que a

superfície mineral em contato direto com a rizosfera aumente em relação à aplicação em superfície (BASAK, 2019). No ambiente rizosférico há concentração de prótons e ácidos orgânicos exsudados pelas raízes, depleção de K devido à absorção deste elemento e intensa atividade microbológica. Nestas condições, tanto a dissolução de micas quanto a troca de K situado nas entrecamadas por H^+ são estimuladas (BASAK et al., 2017). Portanto, espera-se que maior quantidade de K seja liberada de partículas mais finas e incorporadas ao solo, como foi constatado.

Quanto à incorporação dos resíduos ao solo, ressalta-se que no ano de 2020 o Sistema Plantio Direto atingiu a abrangência de 36 milhões de hectares, equivalente a cerca de 54% da área destinada a produção de grãos no território brasileiro (FEBRAPDP, 2022). Conceitualmente, o sistema de plantio direto (SPD) abrange um complexo ordenado de práticas agrícolas interrelacionadas e interdependentes, que incluem, além da não perturbação do solo, rotação de culturas e uso de culturas de cobertura ou pastagem, para formar e manter a cobertura do solo (ANGHINONI; VEZZANI, 2021; MORAES et al., 2014). Portanto, a incorporação do resíduo pelo revolvimento do solo não é compatível com as premissas do SPD a não ser quando da implementação do sistema e correção do solo.

Foram aplicados às parcelas 489 mg de K via fertilizantes ($163 \text{ mg dm}^{-3} \times 3 \text{ dm}^3$). Após os dois cultivos foram exportados em média 507 mg de K vaso^{-1} quando aplicado KCl e 494 mg de K vaso^{-1} quando RSE ($\varnothing < 103\mu\text{m}$) foi incorporado. Estes foram os únicos tratamentos em que a massa de K exportada pela parte aérea superou a massa de K aplicada via fertilizante, ou seja, todo o K aplicado foi recuperado após dois cultivos. Os demais resíduos proporcionaram taxas de recuperação muito pequenas, com exportações de K muito similares às observadas para o tratamento controle.

O RSE proporcionou maior produção de matéria seca quando aplicado em granulometria até 300 μm , sendo equivalente a matéria seca produzida pelo tratamento KCl. Entretanto, nesta granulometria de RSE, o acúmulo de K foi significativamente inferior ao acúmulo proporcionado pelo KCl. Portanto, a maior produção de matéria seca quando comparado aos demais resíduos, pode estar associada, além do maior fornecimento de K, à melhoria das propriedades físico-químicas do ambiente radicular. Alovisi et al. (2019) relataram o aumento do pH, diminuição da acidez potencial, aumento da capacidade de troca catiônica e da saturação por bases de um Latossolo Vermelho distrófico de textura argilosa em decorrência da aplicação de doses entre 4 e 12 Mg ha^{-1} do pó de serpentinito. Resultados positivos em decorrência da aplicação de serpentinito também foram verificados por Prates et al. (2014) que, ao aplicarem 1 Mg ha^{-1} em um Planossolo Háptico, observaram o incremento dos teores e acúmulos de N, P, K, Ca, e Mg em plantas de crambe (*Crambe abyssinica*), assim como aumento na produção de sementes.

A MSPA e o acúmulo de K proporcionados pelo RSI, rico em K-feldspato, foram similares aos do tratamento controle, sem aplicação de K. O K associado à K-feldspatos, denominados de feldspatos alcalinos, apresenta baixa biodisponibilidade, mesmo quando finamente triturados (BAKKEN et al., 2000). A estrutura destes minerais consiste numa rede tridimensional de tetraedros de SiO_2 e de AlO_2 . Devido à incorporação de Al na estrutura tetraédrica em substituição ao Si, há o acoplamento de K e/ou Na nos vazios disponíveis, neutralizando assim o excedente de cargas negativas e proporcionando grande estabilidade à estrutura. Estabilidade esta indicada pela série de dissolução de Goldich, que é uma forma de prever a estabilidade relativa ou a taxa de intemperismo de vários minerais, em que os feldspatos alcalinos apresentam a maior resistência ao intemperismo entre os feldspatos, e a terceira maior resistência entre todos os grupos de minerais. Para o K ser liberado da estrutura tridimensional, é necessária a quebra das ligações O-Si e O-Al, consideradas muito estáveis (KLEIN; DUTROW, 2012).

Os feldspatoides, como por exemplo a nefelina que compõe aproximadamente 14% da amostra de RFO, são tectossilicatos anidros, quimicamente semelhantes aos feldspatos. A principal diferença química é que os feldspatoides contêm 1/3 a menos de sílica que os feldspatos alcalinos. Portanto, o K associado a estes minerais apresenta maior solubilidade pois a energia necessária para hidrolisar as ligações Al-O-Si na estrutura cristalina é muito menor quando comparada a energia necessária para hidrolisar as ligações Si-O-Si (LANGE et al., 2021). Esta é uma justificativa plausível para a maior MSPA proporcionada pelo RFO, rico em nefelina (14%), em comparação ao RSI, rico em K-feldspato. Entretanto, mesmo apresentando desempenho ligeiramente superior ao K-feldspato, os valores de MSPA e acúmulo de K obtidos pelo RFO ficaram muito aquém dos valores obtidos pela aplicação de RSE e, principalmente, do KCl. Além disto, é reportado na literatura o distúrbio nutricional em plantas de abeto causado pelo excesso de sódio em decorrência da aplicação do RFO (VON WILPERT; LUKES, 2003).

MOHAMMED et al (2014) avaliaram a capacidade da biotita, microclina e sienito nefelina em fornecer K ao alho poró. Os autores observaram que, embora a biotita apresentasse o maior diâmetro esférico equivalente, possuía também a maior área de superfície BET como resultado de sua natureza não esférica. Após 10 semanas de cultivo em solo com baixo teor de K disponível (43 mg dm^{-3}), os autores concluíram que a aplicação dos resíduos ($\emptyset < 0,1\text{mm}$) proporcionaram rendimento próximo ao de KCl, no caso de Biotita. Sienito nefelínico apresentou resultados intermediários enquanto que a nefelina não diferiu do controle negativo, sem aplicação de K. Pramanik e Kalita (PRAMANIK; KALITA, 2019) demonstraram a maior eficiência do pó de mica em suplementar K para plantas de chá em comparação ao pó de feldspato potássico. Augusto et al. (2000) relataram que micas podem liberar uma quantidade suficiente de K para sustentar o crescimento das plantas no solo, especialmente em solos ácidos. Estas constatações corroboram os resultados obtidos no presente estudo uma vez que RSE, com teores elevados das micas biotita (11,6) e muscovita (19,9), foi o resíduo de maior eficiência, chegando a equiparar-se ao KCl quando aplicado em granulometria de $300 \mu\text{m}$ em relação a produção de matéria seca. Entretanto a aplicação de RSI proporcionou resultados muito próximos ao tratamento controle.

Ao avaliar a eficiência do granito no fornecimento de K para plantas forrageiras, Coroneos et al. (1996) mencionam que, embora a rocha atue como um fertilizante potássico, deve-se ter em mente que é improvável que o pó de granito se torne uma alternativa economicamente viável aos fertilizantes solúveis para a agricultura convencional. Bolland e Baker (2000) concluíram que o pó de granito não é um fertilizante eficaz para trevo e trigo em solo arenoso. Os resultados mencionados corroboram em certo grau os resultados obtidos no presente estudo, uma vez que os acréscimos de matéria seca e acúmulo de K proporcionados pela aplicação de pó de granito foram significativamente positivas em alguns casos, porém diminutas e muito aquém dos resultados obtidos com o KCl.

Os resultados aqui obtidos com relação a aplicação do resíduo de basalto indicaram que esta rocha esteve presente no grupo de maior eficiência exclusivamente na avaliação de acúmulo de Mg, mas isso não afetou o crescimento da parte aérea. Como esta rocha apresentava pequena concentração de K_2O (0,64%), a menor concentração entre as rochas avaliadas, a quantidade de resíduo aplicada para atender a aplicação de $163 \text{ mg de K dm}^{-3}$ de solo foi relativamente alta ($92 \text{ g de resíduo vaso}^{-1}$). Devido à concentração de MgO desta rocha (6,67% de MgO), grande massa de Mg foi adicionada às parcelas que receberam este tratamento. Entretanto, mesmo o tratamento mencionado promovendo uma aplicação de $6 \text{ g de Mg vaso}^{-1}$ a mais em relação ao tratamento com KCl, ambos não apresentaram diferença significativa quanto ao acúmulo de Mg. Quanto ao acúmulo de Ca obtido pela aplicação de RB1, os resultados ficaram aquém dos atingidos pela aplicação de KCl e RSE, situando-se mais próximo do tratamento controle. Ressalta-se que, com o RB1, foram aplicados $9 \text{ g de Ca vaso}^{-1}$ a mais que com KCl e $8,2 \text{ g}$ com RSE.

Ramezian et al. (2013) constataram não haver alteração das propriedades químicas ou conteúdo elementar mensurável (nutrientes e elementos tóxicos potenciais) de três solos contrastantes em decorrência da aplicação de Basalto. Também não houve melhora no crescimento ou qualidade de trigo e espécies forrageiras cultivadas no primeiro ou terceiro anos após a aplicação, respectivamente, havendo apenas acréscimo na quantidade de sódio absorvida. Em avaliação do acúmulo de nutrientes do milho cultivado sucessivamente em pó de basalto puro, Luise et al. (2020) observaram que a concentração de K na matéria seca do milho variaram de 2,6 a 15 g kg⁻¹ entre os sete cultivos. Os autores observaram que este intervalo de concentração se encontra abaixo da faixa considerada ideal para o crescimento do milho (17,5 a 22,5 g kg⁻¹). Entretanto, as concentrações de Ca e Mg no tecido vegetal situaram-se dentro da faixa adequada.

Quanto ao acúmulo de P, o resultado mais satisfatório foi obtido com aplicação superficial do RSE. A incorporação deste fertilizante diminuiu os acúmulos de P em relação a aplicação superficial, entretanto, os valores obtidos foram similares aos observados com a aplicação de KCl. É reportada na literatura a capacidade do silício em competir com o P pelos sítios de adsorção, aumentando os valores de P bio-disponíveis no solo (SCHALLER et al., 2019) implicando em maiores quantidades de P absorvido pelas plantas (MA; TAKAHASHI, 1990). Como RSE apresenta minerais mais facilmente intemperizáveis comparado aos demais resíduos, a quantidade de silício dissolvida talvez tenha sido significativamente superior, beneficiando a absorção de P, embora esta afirmação não possa ser corroborada pelos dados obtidos pois a dissolução de Si não foi avaliada. Adicionalmente, a análise de FRX indicou a presença de aproximadamente 10% de carbonatos na amostra de RSE. Estes carbonatos são capazes de proporcionar a elevação do pH que diminui a capacidade de adsorção de P pelos minerais de carga variável no solo e diminuir a precipitação com metais (Al, Fe), melhorando o aproveitamento deste nutriente (PENN; CAMBERATO, 2019).

O fósforo inorgânico no solo é composto por um intrincado grupo de fosfatos, formado por compostos com diferentes graus de estabilidade química. Entre estes compostos, encontra-se o fósforo ligado aos grupos funcionais silanol e aluminol das arestas dos minerais silicáticos (SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008). Ao incorporar os resíduos, há um aumento da área superficial reativa em contato direto com a solução do solo, e de maneira mais homogênea, contribuindo assim, em tese, com maior adsorção de P pelos grupamentos funcionais silanol e aluminol.

6.6. CONCLUSÕES

A incorporação de RSE, RES e RB1 influenciaram de maneira negativa o acúmulo de P quando comparada a aplicação destes fertilizantes em superfície. Quando aplicados em superfície, o maior acúmulo de P foi proporcionado pelo RSE em detrimento às demais fontes.

Os maiores acúmulos de Ca foram proporcionados pela aplicação de KCl e do RSE. Os maiores acúmulos de Mg foram atingidos com a aplicação de cloreto de potássio, RSE e pó de RB1.

A maior eficiência relativa em relação a produção de matéria seca foi obtida com a aplicação incorporada do RSE em granulometria até 300 μm , alcançando o valor de 105%. Este resíduo proporcionou a maior eficiência relativa quando aplicado incorporado na menor granulometria, atingindo 96%.

A diminuição do tamanho de partícula de até 300 μm para até 103 μm não resultou em maior eficiência de RSE, RES, RB1 e RB2. Entretanto, as eficiências relativas da produção de matéria seca e, principalmente, acúmulo de K obtidas pelo RSE foi drasticamente reduzida quando aplicado na granulometria farelada.

A produtividade parcial foi muito baixa para todos os resíduos, especialmente para os resíduos de basalto. Entretanto, o maior valor foi obtido pelo RSE com granulometria inferior a 300 μm , atingindo o incremento, em relação ao tratamento controle, de 3,4 gramas de matéria seca produzida para cada grama de RSE aplicado. Esse valor foi aproximadamente 18 vezes menor ao obtido pelo KCl.

Os resultados indicaram haver maior eficiência da aplicação de RSE, nas granulometrias de até 300 μm e de até 103 μm , como fonte de K para plantas cultivadas em solos altamente intemperizados. Entretanto, a dose deste pó rocha foi demasiadamente alta, na ordem de 18 vezes superior à dose de KCl. Os demais resíduos apresentaram baixa eficiência relativa na produção de matéria seca e acúmulo de K (sempre inferior a 37%), independentemente da granulometria e forma de aplicação, e não foram fontes eficientes de potássio.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Por meio da revisão sistemática e da meta-análise foi possível constatar que a aplicação de rochas silicáticas cominuídas tiveram desempenho inferior à aplicação de fontes solúveis e que não são fontes eficientes de liberação lenta de K.

A solubilização de K dos minerais silicáticos em diferentes soluções extratoras apresentou, nas primeiras três a quatro horas, rápida liberação. Após este período, as taxas foram muito reduzidas. A adição de ácidos orgânicos aumentou a solubilização de K. Neste estudo foi verificado que as maiores concentrações de K solúvel em água e em ácido acético se associaram com a presença de filossilicatos no pó de rocha.

Em condições de casa de vegetação, a incorporação do RSE ao solo, em granulometria de até 103 μm , proporcionou acúmulo de K em plantas de milho equivalente ao proporcionado pelo KCl. Estas foram as únicas duas fontes que proporcionaram recuperação de todo o K aplicado. Quando aplicado em granulometria de até 300 μm , o RSE proporcionou produção de matéria seca da parte aérea equivalente à proporcionada pelo KCl, porém menor acúmulo de K. Os demais resíduos não demonstraram ser fontes eficientes de K nas condições ambientais deste estudo.

Os resultados obtidos nesta pesquisa indicam que RB1, RSI, RES e RFO não são fontes eficientes de K. Entretanto, há remineralizadores obtidos a partir destes resíduos sendo comercializados, com registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Com exceção de RES e RSE, estes resíduos são comercializados como fontes eficientes de K. Aqui, foram apresentadas evidências que contradizem esta alegação. O RSE, se aplicado em granulometria inferior a 300 μm , proporcionou produção de matéria seca e acúmulo de potássio equivalentes aos obtidos pelo KCl e foi, entre os resíduos, a única fonte eficiente de K para plantas de milho cultivadas em vaso.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKELLO-OGUTU, C.; PARIS, Q.; WILLIAMS, W. A. Testing a von Liebig Crop Response Function against Polynomial Specifications. **American Journal of Agricultural Economics**, v. 67, n. 4, p. 873-880, 1985.
- ADELEKE, R.; NWANGBURUKA, C.; OBOIRIEN, B. Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. **South African Journal of Botany**, v. 108, p. 393-406, 2017.
- AGUINIS, H.; GOTTFREDSON, R. K.; WRIGHT, T. A. Best-practice recommendations for estimating interaction effects using meta-analysis. **Journal of Organizational Behavior**, v. 32, n. 8, p. 1033-1043, 2011.
- AL RAWASHDEH, R. World peak potash: An analytical study. **Resources Policy**, v. 69, p. 101834, 2020.
- ALOVISI, A. A.; MAUAS, M.; ALOVISI, A. M. T.; TOKURA, L. K.; SILVA, R.S.; GOMES, C.F.; RICIERI, R.P.; SIQUEIRA, J.A.C.; OLIVEIRA, G.B.; LIMA, B.F.; ARAÚJO, W.A. Chemical Attributes of Soil and Response of Wheat to Serpentinite in Direct Seeding System. **Journal of Agricultural Science**, v. 11, n. 6, 2019.
- ANDERSEN, T. K.; FONG, D. D.; MARKS, L. D. Pauling's rules for oxide surfaces. **Surface Science Reports**, v. 73, n. 5, p. 213-232, 2018.
- ANDERSON, R. L.; NELSON, L. A. A Family of Models Involving Intersecting Straight Lines and Concomitant Experimental Designs Useful in Evaluating Response to Fertilizer Nutrients. **Biometrics**, v. 31, n. 2, p. 303, 1975.
- ANGHINONI, I.; VEZZANI, F. M. Systemic Soil Fertility as product of system self-organization resulting from management. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 45, 2021.
- ARNON, D. I.; STOUT, P. R. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper. **Plant Physiology**, v. 14, n. 2, p. 371-375, 1939.
- ARNOTT, A. GALAGEDARA, L.; THOMAS, R.; CHEEMA, M.; SOBZE, J. M. The potential of rock dust nanoparticles to improve seed germination and seedling vigor of native species: A review. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145139, 2021.
- AUGUSTO, L.; TURPAULT, M. P.; RANGER, J. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. **Geoderma**, v. 96, n. 3, p. 215-237, 2000.
- BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; SVEISTRUP, T.; MYHR, K. Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 53-57, 2000.
- BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; MYHR, K. Plant available potassium in rocks and mine tailings with biotite, nepheline and K-feldspar as K-bearing minerals. **Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science**, v. 47, n. 3, p. 129-134, 1997.
- BARBOSA, J. Z.; HUNGRIA, M.; PRIOR, S. A.; MOURA, M. C.; POGGERE, G.; MOTTA, A. C. V. Improving yield and health of legume crops via co-inoculation with rhizobia and Trichoderma: A global meta-analysis. **Applied Soil Ecology**, v. 176, n. January, p. 104493, 2022.
- BASAK, B. B.; SARKAR, B.; BISWAS, D.R.; SARKAR, S.; SANDERSON, P.; NAIDU, R. Bio-intervention of naturally occurring silicate minerals for alternative source of potassium: challenges and opportunities. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. 1. ed.: Academic Press Inc., 2017. v. 141p. 115-145.

- BASAK, B. B. Waste Mica as Alternative Source of Plant-Available Potassium: Evaluation of Agronomic Potential Through Chemical and Biological Methods. **Natural Resources Research**, v. 28, n. 3, p. 953-965, 2019.
- BEGG, C. B.; MAZUMDAR, M. Operating Characteristics of a Rank Correlation Test for Publication Bias. **Biometrics**, v. 50, n. 4, p. 1088, 1994.
- BENITES, V. M.; CARVALHO, M. C. S.; RESENDE, A. V.; POLIDORO, J.C.; BERNARDI, A. C. C.; OLIVEIRA, F. A. O potássio, o cálcio e o magnésio na agricultura brasileira. In: PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. (Eds.). **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes**. 1. ed.: International Plant Nutrition Institute, 2010. p. 100-130.
- BERCK, P.; GEOGHEGAN, J.; STOHS, S. A Strong Test of the von Liebig Hypothesis. **American Journal of Agricultural Economics**, v. 82, n. 4, p. 948-955, 2000.
- BIAN, Z.; KAWI, S. Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review. **Catalysis Today**, v. 339, p. 3–23, 2020.
- BLEAM, W. F. Clay Mineralogy and Clay Chemistry. In: BLEAM, W. F. (Ed.). **Soil and Environmental Chemistry**. Academic Press, 2012. p. 85–116.
- BLOOM, P. R.; NATER, E. A. Kinetics of dissolution of oxide and primary silicate minerals. In: SPARKS, D. L.; SUAREZ, D. L. (Eds.). **Rates of Soil Chemical Processes**. Soil Science Society of America, 1991. p. 151–189.
- BLOUIN, M.; BARRERE, J.; MEYER, N.; LARTIGUE, S.; BAROT, S.; MATHIEU, J. Vermicompost significantly affects plant growth. A meta-analysis. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 39, n. 4, 2019.
- BOBICKI, E. R.; LIU, Q.; XU, Z.; ZENG, H. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012.
- BOLDRIN, P. F.; SOUTO, H. F.; SALLES, L. S.; FURTINI NETO, A. E. Alternative sources of potassium for maize cultivation. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 43, 2019.
- BOLLAND, M. D. A.; BAKER, M. J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 59–68, 2000a.
- BORENSTEIN, M.; HEDGES, L. V.; HIGGINS, J. P. T.; ROTHSTEIN, H. R. **Introduction to meta-analysis**. 1. ed. Padstow: John Wiley and Sons Ltd, 2009.
- BRANTLEY, S. L.; OLSEN, A. A. Reaction Kinetics of Primary Rock-Forming Minerals under Ambient Conditions. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). **Treatise on Geochemistry: Second Edition**, 2 ed.: Elsevier, 2014. v. 7p. 69–113.
- BRASIL. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 5, DE 10 DE MARÇO DE 2016. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, , 2016.
- CAMA, J.; GANOR, J. Dissolution Kinetics of Clay Minerals. In: TOURNASSAT, C.; STEEFEL C. I.; BOURG, I. C.; BERGAYA, F. (Eds.). **Developments in Clay Science**. Elsevier, 2015. v. 6. p. 101–153.
- CHAPIN, F. S.; MATSON, P. A.; MOONEY, H. A. **Principles of Terrestrial Ecosystem Ecology**. 1. ed. New York: Springer, 2002.
- CHRISTENSON, H. K.; THOMSON, N. H. The nature of the air-cleaved mica surface. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 2, p. 367–390, 1 jun. 2016.

- CIPRIANI, A.; GEDDES, J. Comparison of systematic and narrative reviews: the example of the atypical antipsychotics. **Epidemiology and Psychiatric Sciences**, v. 12, n. 3, p. 146–153, 2003.
- CORONEOS, C.; HINSINGER, P.; GILKES, R. J. Granite powder as a source of potassium for plants: a glasshouse bioassay comparing two pasture species. **Fertilizer Research**, v. 45, n. 2, p. 143–152, 1996.
- DAKORA, F. D.; PHILLIPS, D. A. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. **Plant and Soil**, v. 245, n. 1, p. 35–47, ago. 2002.
- DALMORA, A. C.; RAMOS, C. G.; PLATA, L. G.; COSTA, M. L.; KAUTZMANN, R. M.; OLIVEIRA, L. F. S. Understanding the mobility of potential nutrients in rock mining by-products: An opportunity for more sustainable agriculture and mining. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136240, 2020.
- DHAKAL, C.; LANGE, K. Crop yield response functions in nutrient application: A review. **Agronomy Journal**, v. 113, n. 6, p. 5222–5234, 2021.
- DIAS, R. DE C.; CASTRO, T. A. T.; GONÇALVES, R. G. M.; POLIDORO, J. C.; PEREIRA, M. G.; STRALIOTTO, R.; TEIXEIRA, P. C. Acúmulo de biomassa e potássio em gramíneas em função da fonte fertilizante e do solo. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 33506–33518, 2020.
- DREVER, J. I.; STILLINGS, L. L. The role of organic acids in mineral weathering. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 120, n. 1–3, p. 167–181, 1997.
- ECHEVARRIA, I. M.; WALKER, S. Start with a PICOT question to make your case. **Nursing Critical Care**, v. 10, n. 3, p. 14–16, 2015.
- EGGER, M.; SMITH, G. D.; SCHNEIDER, M.; MINDER, C. Bias in meta-analysis detected by a simple, graphical test. **British Medical Journal**, v. 315, n. 7109, p. 629–634, 1997.
- FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C. Ameliorating soil acidity of tropical oxisols by liming for sustainable crop production. **Advances in Agronomy**, v. 99, p. 345–399, 2008.
- FAGERIA, N. K.; NASCENTE, A. S. Management of Soil Acidity of South American Soils for Sustainable Crop Production. **Advances in Agronomy**, v. 128, p. 221–275, 2014.
- FARMER, G. L. Continental Basaltic Rocks. In: HOLLAND, H. D.; KARL K. TUREKIAN (Eds.). **Treatise on Geochemistry: Second Edition**. 2 ed.: Elsevier Inc., 2013. v. 4, p. 75–110.
- FEBRAPDP. Encontro nacional do plantio direto. Disponível em: <https://febrapdp.org.br/enpdp>. Acesso em: 11 ago. 2022.
- FEENSTRA, A.; FRANZ, G. Regional Metamorphism. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**. Elsevier, 2015.
- FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. B. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R. DE; SANTOS, L. A. **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa -MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018.
- FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. ExpDes: An R Package for ANOVA and Experimental Designs. **Applied Mathematics**, v. 5, n. 9, 202014. Disponível em: <https://cran.r-project.org/package=ExpDes.pt>

- FERREIRA, I. E. P.; ZOCCHI, S. S.; BARON, D. Reconciling the Mitscherlich's law of diminishing returns with Liebig's law of the minimum. Some results on crop modeling. **Mathematical Biosciences**, v. 293, p. 29–37, 2017.
- FRANKE, W. A. The durability of rocks—Developing a test of rock resistance to chemical weathering. **American Journal of Science**, v. 309, n. 8, p. 711–730, 2009.
- FREIRE, L. R.; ZONTA, E.; CAMPOS, D. V. B.; BALIEIRO, F. C.; GUERRA, J. G. M.; POLIDORO, J. C.; FREIRE, L. R.; ANJOS, L. H. C.; LEAL, M. A. A.; PEREIRA, M. G.; FERREIRA, M. B. C. **Manual de Calagem e Adubação do Estado do Rio de Janeiro**. Seropédica - RJ: Editora Universidade Rural, 2013, 362 p.
- GHENT, E. D. Metamorphic Rock Systems. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. Elsevier, 2003.
- GISLASON, S. R.; WOLFF-BOENISCH, D.; STEFANSSON, A.; OELKERS, E. H.; GUNNLAUGSSON, E.; SIGURDARDITTIR, H.; SIGFUSSON, B.; BROECKER, W. S.; MATTER, J. M.; STUTE, M.; AXELSSON, G.; FRIDRIKSSON, T. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 3, p. 537–545, 2010.
- GISLASON, S. R.; OELKERS, E. H. Silicate Rock Weathering and the Global Carbon Cycle. In: HARMON, R.; PARKER, A. (Eds.). **Frontiers in Geochemistry: Contribution of Geochemistry to the Study of the Earth**. Blackwell Publishing, 2011. p. 84–103.
- GOLDICH, S. S. A Study in Rock-Weathering. **The Journal of Geology**, v. 46, n. 1, p. 17–58, 1938.
- GOMES, F. P. The Use of Mitscherlich's Regression Law in the Analysis of Experiments with Fertilizers. **Biometrics**, v. 9, n. 4, p. 498, 1953.
- GROVE, T. L.; BROWN, S. M. Magmatic processes leading to compositional diversity in igneous rocks: Bowen (1928) revisited. **American Journal of Science**, v. 318, n. 1, p. 1–28, 2018.
- HALDAR, S. K. Geology and Geochemistry. In: HALDAR, K. S. (Ed.). **Platinum-Nickel-Chromium Deposits**. Elsevier, 2017. p. 37–61.
- HALDAR, S. K. Igneous rocks. In: HALDAR, S. K. (Ed.). **Introduction to Mineralogy and Petrology**. Elsevier, 2020a. p. 159–186.
- HALDAR, S. K. Basic petrology. In: HALDAR, S. K. (Ed.). **Introduction to Mineralogy and Petrology**. 2 ed.: Elsevier, 2020b. p. 145–158.
- HALDAR, S. K. Sedimentary rocks. In: HALDAR, S. K. (Ed.). **Introduction to Mineralogy and Petrology**. 2 ed.: Elsevier, 2020c. p. 187–268.
- HALDAR, S. K. Metamorphic rocks. In: HALDAR, S. K. (Ed.). **Introduction to Mineralogy and Petrology**. 2 ed. Elsevier, 2020d. p. 269–289.
- HALDAR, S. K.; TIŠLJAR, J. Basic Mineralogy. In: HALDAR, S. K.; TIŠLJAR, J. (Eds.). **Introduction to Mineralogy and Petrology**. Elsevier, 2014. p. 39–79.
- HALL, J. A.; ROSENTHAL, R. Interpreting and evaluating meta-analysis. **Evaluation & the Health Professions**, v. 18, n. 4, p. 393–407, 1995.
- HARLEY, A. D.; GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: A geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 11–36, 2000a.

HINSINGER, P.; BOLLAND, M. D. A.; GILKES, R. J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. **Fertilizer Research**, v. 45, n. 1, p. 69–79, 1995.

HYNDMAN, R. J. **fpp**: Data for “Forecasting: principles and practice”. 2013. Disponível em: <https://cran.r-project.org/package=fpp>

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

JALALI, M.; KHANLARI, Z. V. Kinetics of Potassium Release from Calcareous Soils Under Different Land Use. **Arid Land Research and Management**, v. 28, n. 1, p. 1–13, 2013.

KALINOWSKI, B. E.; SCHWEDA, P. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 3, p. 367–385, 1 fev. 1996.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. 2020. Disponível em: <https://cran.r-project.org/package=factoextra>

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. São Paulo: Artmed Editora S.A., 2012.

KORCHAGIN, J.; CANER, L.; BORTOLUZZI, E. C. Variability of amethyst mining waste: A mineralogical and geochemical approach to evaluate the potential use in agriculture. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 749-758, 2019.

KOUTSOS, T. M.; MENEXES, G. C.; DORDAS, C. A. An efficient framework for conducting systematic literature reviews in agricultural sciences. **Science of The Total Environment**, v. 682, p. 106–117, 2019.

LAJEUNESSE, M. J. Bias and correction for the log response ratio in ecological meta-analysis. *Ecology*, v. 96, n. 8, p. 2056-2063, 2015.

LANGE, I.; TORO, M.; ARVIDSON R. S.; KURGANSKAYA, I.; LUTTGE, A. The role of crystal heterogeneity in alkali feldspar dissolution kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 309, p. 329-351, 2021.

LARSEN, E.; JOHANNESSEN, N. E.; KOWALCZUK, P. B.; KLEIV, R. A. Selective flotation of K-feldspar from Na-feldspar in alkaline environment. **Minerals Engineering**, v. 142, p. 105928, 2019.

LAVIKKO, S.; EKLUND, O. The role of the silicate groups in the extraction of Mg with the ÅA route method. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 466-473, 2016.

LAZO, D. E.; DYER, L. G.; ALORRO, R. D. Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: A review. **Minerals Engineering**, v. 100, p. 115-123, 2017.

LEWIS, A. L.; SARKAR, B.; WADE, P.; KEMP, S. J.; HODSON, M. K.; TAYLOR, L. L.; YEONG, K. L.; DAVIES, K. NELSON, P. N.; BIRD, M. I.; KANTOLA, I. B.; MASTERS, M. D.; LUCIANA, E.; LEAKE, J. R.; BANWART, S. A.; BEERLING, D. J. Effects of mineralogy, chemistry and physical properties of basalts on carbon capture potential and plant-nutrient element release via enhanced weathering. **Applied Geochemistry**, v. 132, p. 105023, 2021.

- 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**, v. 51, p. 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**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2015.
- LLOYD, S. L. **Mining and manufacture of fertilizing materials and their relation to soils**, by Strauss L. Lloyd. New York: D. Van Nostrand company, 1918.
- LUISE, L. K.; PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; VALADARES, L. F.; SOUSA-SILVA, J. C.; MARCHI, G.; MARTINS, E. S. Successive off take of elements by maize grown in pure basalt powder. **African Journal of Agricultural Research**, v. 15, n. 2, p. 229-239, 2020.
- MA, J.; TAKAHASHI, E. Effect of silicon on the growth and phosphorus uptake of rice. **Plant and Soil**, v. 126, n. 1, p. 115–119, 1990.
- MA, J.; YOON, R.-H. CO₂ Mineralization in Artificial Seawater. In: SHI, F.; BRYAN, M. (Eds.). **Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology**. Elsevier, 2015. p. 363-385.
- MAITY, A.; SHARMA, J.; PAL, R. K. Novel potassium solubilizing bio-formulation improves nutrient availability, fruit yield and quality of pomegranate (*Punica granatum L.*) in semi-arid ecosystem. **Scientia Horticulturae**, v. 255, p. 14-20, 2019.
- MALMSTRÖM, M.; BANWART, S. Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 14, p. 2779–2799, 1997.
- MANCINI, L.; SALA, S. Social impact assessment in the mining sector: Review and comparison of indicators frameworks. **Resources Policy**, v. 57, p. 98-111, 2018.
- MANCUSO, M. A. C.; SORATO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C.; CASTRO, G. S. A. Effect of potassium sources and rates on arabica coffee yield, nutrition, and macronutrient export. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1448-1456, 2014.
- MANGOLD, N.; SCHMIDT, M. E.; FISK, M. R.; FORNI, O.; McLENNAN, S.M.; MING, D. W.; SAUTTER, V.; SUMNER, D.; WILLIAMS, A.J.; CLEGG, S. M.; COUSIN, A.; GASNAULT, O.; GELLERT, R.; GROTZINGER, J.P. WIENS, R. C. Classification scheme for sedimentary and igneous rocks in Gale crater, Mars. **Icarus**, v. 284, p. 1-17, 2017.
- MANNING, D. A. C.; BAPTISTA, J.; LOMON, M. S.; BRANDT, K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 476-481, 2017.
- MANNING, D. A. C. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, n. 2, p. 281-294, 2010.
- MANNING, D. A. C. C. Innovation in Resourcing Geological Materials as Crop Nutrients. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 217-227, 2018.
- MARSCHNER, H.; CAKMAK, I. High Light Intensity Enhances Chlorosis and Necrosis in Leaves of Zinc, Potassium, and Magnesium Deficient Bean (*Phaseolus vulgaris*) Plants. **Journal of Plant Physiology**, v. 134, n. 3, p. 308-315, 1989.
- MARSH, B. D. Solidification fronts and magmatic evolution. **Mineralogical Magazine**, v. 60, n. 398, p. 5-40, 1996.

- MARSH, B. D. Magma Chambers. In: SIGURDSSON, H. (Ed.). **The Encyclopedia of Volcanoes**. 2 ed.: Academic Press, 2015. p. 185-201.
- MEIRA, L. D. RELEASE KINETICS IN VERMICULITE TAILINGS SY A. DE S.; MACHADO, Á. O. D. V.; LEITE, J. Y. P. Potassium release kinetics in vermiculite tailings. **XXVII International Mineral Processing Congress**. Anais, Santiago: 2014.
- 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**, v. 65, n. 5, p. 653-662, 2014a.
- MOHER, D.; LIBERATI, A.; TETZLAFF, J.; ALTMAN, D. G.; THE PRISMA GROUP. Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: the PRISMA statement. **PLoS Medicine**, v. 6, n. 7, 2009.
- MONTOYA, A.; HAYNES, B. S. Energy profiles of hydrogen migration in the early stages of lizardite dehydroxylation. **Computational Materials Science**, v. 98, p. 435-445, 2015.
- MORAES, A.; CARVALHO, P. C. F.; ANGHINONI, I.; LUSTOSA, S. B. C.; COSTA, S. E. V. G. A.; KUNRATH, T. R. Integrated crop-livestock systems in the Brazilian subtropics. **European Journal of Agronomy**, v. 57, p. 4-9, 2014.
- MULUGETA, D.; TEKALIGN, M.; SHELEME, B.; SELAMYIHUN, K. Potassium critical level in soil for Teff (*Eragrostis tef* (Zucc.) Trotter) grown in the central highland soils of Ethiopia. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, p. 1-9, 2019.
- MURRELL, T. S.; MIKKELSEN, R. L.; SULEWSKI, G.; NORTON, R. THOMPSON, M. L. **Improving Potassium Recommendations for Agricultural Crops**. Cham: Springer, 2021.
- NADERIZADEH, Z.; KHADEMI, H.; AROCENA, J. M. Organic matter induced mineralogical changes in clay-sized phlogopite and muscovite in alfalfa rhizosphere. **Geoderma**, v. 159, n. 3-4, p. 296303, 2010.
- NATER, E. A.; BOUABID, R. Micromorphology of the Initial Weathering Products of Feldspars. **Developments in Soil Science**, v. 19, n. C, p. 525-530, 1990.
- NISHANTH, D.; BISWAS, D. R. Kinetics of phosphorus and potassium release from rock phosphate and waste mica enriched compost and their effect on yield and nutrient uptake by wheat (*Triticum aestivum*). **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3342-3353, 2008.
- NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V.H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do Solo**. 1 ed. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- OELKERS, E. H.; SCHOTT, J. Does organic add adsorption affect alkali-feldspar dissolution rates? **Chemical Geology**, v. 151, n. 1-4, p. 235-245, 1 out. 1998.
- OGASAWARA, E. S.; KULAIF, Y.; FERNANDES, F. R. C. A indústria brasileira de fertilizantes (cadeia NPK, enxofre, rocha fosfática e potássio) - Projeções de 2010 a 2030. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. DA; CASTILHOS, Z. C. (Eds.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 145-168.
- OKRUSCH, M.; FRIMMEL, E. H. **An Introduction to Minerals, Rocks and Mineral Deposits**. 1 ed. Springer, 2020.
- OLIVEIRA, R. H.; ROSOLEM, C. A.; TRIGUEIRO, R. M. Importância do fluxo de massa e difusão no suprimento de potássio ao algodoeiro como variável de água e potássio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 3, p. 439-445, 2004.

- PANDEY, G. K.; MAHIWAL, S. Role of Potassium: An Overview Introduction. In: PANDEY, G. K.; MAHIWAL, S. (Eds.). **Role of Potassium in Plants**. Cham: Springer, 2015. p. 1-7.
- PARIS, Q. The von Liebig Hypothesis. **American Journal of Agricultural Economics**, v. 74, n. 4, p. 1019-1028, 1992.
- PARKER, D. R.; REICHMAN, S. M.; CROWLEY, D. E. Metal chelation in the rhizosphere. In: ZOBEL, R. W.; WRIGHT, S. F. (Eds.). **Roots and Soil Management: Interactions between Roots and the Soil**. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 2015. p. 57-93.
- PATINO, C. M.; FERREIRA, J. C. Intervalos de confiança: uma ferramenta útil para estimar o tamanho do efeito no mundo real. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 41, n. 6, p. 565-566, 2015.
- PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 4, p. 1010-1026, 1929.
- PENN, C. J.; CAMBERATO, J. J. A critical review on soil chemical processes that control how soil ph affects phosphorus availability to plants. **Agriculture**, v. 9, n. 6, p. 120, 2019.
- PLATA, L. G.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. S. Release kinetics of multi-nutrients from volcanic rock mining by-products: evidences for their use as a soil remineralizer. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123668, 2020.
- PRAMANIK, P.; KALITA, C. Evaluated potential of mica waste to release sufficient potassium to support the growth of plants in acidic tea-growing soil in Northeast India. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 50, n. 10, p. 1258-1266, 2019.
- PRATES, F. B. DE S.; GENUNCIO, G. C.; FERRARI, A. C.; NASCIMENTO, E. C.; ALVEZ, G. Z.; PALERMO, D. P.; ZONTA, E. Acúmulo de nutrientes e produtividade de crambe em função da fertilização com torta de mamona e serpentinito. **Ciência Rural**, v. 44, n. 5, p. 810-816, 2014.
- PRIYONO, J.; GILKES, R. J. Dissolution kinetics of milled-silicate rock fertilizers in organic acid. **Journal of Tropical Soils**, v. 13, n. 1, p. 1-10, 2008a.
- PRIYONO, J.; GILKES, R. J. High-energy milling improves the effectiveness of silicate rock fertilizers: A glasshouse assessment. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 39, n. 3-4, p. 358-369, 2008b.
- R CORE TEAM. R: **A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria R Foundation for Statistical Computing, 2021. Disponível em: <https://www.r-project.org/>
- RACKLEY, S. A. Mineral carbonation. In: RACKLEY, S. A. (Ed.). **Carbon Capture and Storage**. 2 ed. Butterworth-Heinemann, p. 253-282. 2017.
- RAMEZANIAN, A; DAHLIN, A. S.; CAMPBELL, C. D.; HILLIER, S.; MANNERSTEDT-FOGELFORS, B. ÖBORN, I. Addition of a volcanic rockdust to soils has no observable effects on plant yield and nutrient status or on soil microbial activity. **Plant and Soil**, v. 367, n. 1-2, p. 419-436, 2013a.
- RAO, B. K. Kinetics of potassium release in sweet potato cropped soils: a case study in the highlands of Papua New Guinea. **Solid Earth**, v. 6, p. 217-225, 2015.
- RESENDE, Á. V.; FONTOURA, S. M. V.; BORGHI, E.; SANTOS, F. C.; KAPPES, C.; MOREIRA, S. G.; OLIVEIRA JUNIOR, A.; BORIN, A. L. C. Solos de fertilidade construída:

características, funcionamento e manejo: **Informações Agronômicas**. Piracicaba - SP: International Plant Nutrition Institute, 2016. Disponível em: <http://brasil.ipni.net> . Acesso em: 2 ago. 2022.

ROSENBERG, M. S. The file-drawer problem revisited: A general weighted method for calculating fail-safe numbers in meta-analysis. **Evolution**, v. 59, n. 2, p. 464-468, 2005.

ROSENTHAL, R. The file drawer problem and tolerance for null results. **Psychological Bulletin**, v. 86, n. 3, p. 638-641, 1979.

ROSOLEM, C. A.; STEINER, F. Effects of soil texture and rates of K input on potassium balance in tropical soil. **European Journal of Soil Science**, v. 68, n. 5, p. 658-666, 2017.

SANTANA, E. B.; DIAS, J. C. T. Phosphate solubilizing activity of native soil microorganisms from the rhizosphere of *Jatropha curcas* and from phosphate-solubilizing bacteria inoculum. **Genetics and Molecular Research**, v. 18, n. 4, 2019.

SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, p. 576-586, 2008.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C. A.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2018.

SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; VERGUTZ, L.; COSDTA, R. F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 179, n. 4, p. 547-556, 2016.

SATTAR, A.; NAVEED, M.; ALI, M.; ZAHIR, Z. A.; NADEEM, S. M.; YASEEM, M.; MEENA, V. S.; FARAOOQ, M.; SINGH, R.; RAHMAN, M.; MEENA, H. N. Perspectives of potassium solubilizing microbes in sustainable food production system: A review. **Applied Soil Ecology**, v. 133, p.146-159, 2019.

SCHALLER, J.; FAUCHERRE, S.; JOSS, H.; OBST, M.; GOECKEDE, M.; PLANER-FRIEDRICH, B.; PEIFFER, S.; GILFEDDER, B.; ELBERLING, B. Silicon increases the phosphorus availability of Arctic soils. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2019.

SCHOEN, C.; AUMOND, J. J.; STÜRMER, S. L. Efficiency of the on-farm mycorrhizal inoculant and phonolite rock on growth and nutrition of *Schinus terebinthifolius* and *Eucalyptus saligna*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016.

SCHÖN, J. H. Rocks-Their Classification and General Properties. In: SCHÖN, J. H. (Ed.). **Developments in Petroleum Science**. Elsevier, 2015. v. 65, p. 1-19.

SHIMIZU, G. D.; GONCALVES, L. S. A. AgroReg: Regression Analysis Linear and Nonlinear for Agriculture. 2021. Disponível em: <https://cran.r-project.org/package=AgroReg>

SILVA, A.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; RONCONI, C. M. Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1366-1372, 2013.

SLATT, R. M. Basic sedimentary rock properties. In: SLATT, R. M. (Ed.). **Developments in Petroleum Science**. Elsevier, 2013. v. 61p. 39-93.

- SOARES, M. E. P.; CAVALCANTE, A. C. P.; ANDRADE, G. A. V.; BARBOSA, I. R.; LIMA, N. J. C.; AQUINO, L. A. Productivity, cation absorption and severity of alternaria potato influenced by potassium fertilization. **Scientia Plena**, v. 16, n. 7, 2020.
- SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C.; CAMPOS, M.; COSTA, C. H. M.; GILABEL, A. P.; CASTRO, G. S. A.; FERRARI NETO, J. Silicate rocks as an alternative potassium fertilizer for upland rice and common bean crops. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 56, p. 1-10, 2021.
- SOUSA, M. R.; RIBEIRO, A. L. P. Revisão sistemática e meta-análise de estudos de diagnóstico e prognóstico: um tutorial. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 92, n. 3, p. 241-251, 2009.
- SOUZA, I. C. A. **Influência do tamanho de partícula na dissolução do íon potássio da rocha flogopitito**. 2013. 103p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- STAFANATO, J. B.; **Aplicação de misturas granuladas NK e NS em cultivar de arroz (*Oryza sativa*)**. 2009, 67 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- SWOBODA, P.; DÖRING, T. F.; HAMER, M. Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review. *Science of the Total Environment*, v. 807, p. 150976, 10 fev. 2022.
- TAZAKI, K.; FYFE, W. S. Primitive clay precursors formed on feldspar. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 24, n. 3, p. 506-527, 1987.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3 ed. Brasília: Embrapa, 2017.
- TILGHMAN, R. A. **Improvement in decomposing potash-feldspar for obtaining certain salts**. United States, 4 dez. 1847.
- TSUKAGOSHI, S.; SHINOHARA, Y. Nutrition and nutrient uptake in soilless culture systems. In: KOZAI, T.; NIU, G.; TAKAGAKI, M. (Eds.). **Plant Factory**. 2 ed. Academic Press, 2019. p. 221-229.
- UNESP. Museu Heinz Ebert. Disponível em: <https://museuhe.com.br/> . Acesso em: 18 ago. 2022.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3050b: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2, USEPA, 1996.
- VALADARES, A. P.; COELHO, R. M.; DE MEDEIROS OLIVEIRA, S. R. Preprocessing procedures and supervised classification applied to a database of systematic soil survey. **Scientia Agricola**, v. 76, n. 5, p. 439-447, 2019.
- VAN STRAATEN, P. Distribution of agromineral resources in space and time - a global geological perspective. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 57, p. 1-22, 2022.
- VELBEL, M. A. Surface Textures and Dissolution Processes of Heavy Minerals in the Sedimentary Cycle: Examples from Pyroxenes and Amphiboles. In: MANGE, M. A.; WRIGHT, D. T. (Eds.). **Developments in Sedimentology**. Elsevier, 2007. v. 58p. 113-150.
- VIECHTBAUER, W. Conducting meta-analyses in R with the metafor. **Journal of Statistical Software**, v. 36, n. 3, p. 1-48, 2010.

- VIERS, J.; OLIVA, P.; DANDURAND, J. L.; DUPRÉ, B.; GAILARDET, J. Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). **Treatise on Geochemistry**. 2 ed. Pergamon, 2014. v. 7p. 1-25.
- VOLF, M. R.; GUIMARÃES, T. M.; SCUDELETTI, D.; CRUZ, I. V.; ROSOLEM, C. A. Potassium Dynamics in Ruzigrass Rhizosphere. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 170370, 2018.
- VON WILPERT, K.; LUKES, M. Ecochemical effects of phonolite rock powder, dolomite and potassium sulfate in a spruce stand on an acidified glacial loam. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 65, n. 2, p. 115-127, 2003.
- WALLANDER, H.; WICKMAN, T. Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris* seedlings. **Mycorrhiza**, v. 9, n. 1, p. 25-32, 1999.
- WANG, H.; ZHENG, J.; FAN, J.; ZHANG, F.; HUANG, C. Grain yield and greenhouse gas emissions from maize and wheat fields under plastic film and straw mulching: A meta-analysis. **Field Crops Research**, v. 270, p. 108210, 2021.
- WANG, H.; WANG, N.; QUAN, H.; ZHANG, F.; FAN, J.; FENG, H.; CHENG, M.; LIAO, Z.; WANG, X.; XIANG, Y. Yield and water productivity of crops, vegetables and fruits under subsurface drip irrigation: A global meta-analysis. **Agricultural Water Management**, v. 269, 2022.
- WHITE, A. F.; BLUM, A. L.; BULLEN, T. D.; VIVIT, D. A.; SCULZ, M.; FITZPATRICK, J. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 19-20, p. 3277-3291, 1999.
- WICKHAM, H. **ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis**. New York: Springer-Verlag, 2016.
- WILLIAMSON, W. L. Summing Up: The Science of Reviewing Research (Book Review). **Journal of Educational Statistics**, v. 12, n. 3, p. 302-308, 1987.
- WINTER, J. D. Metamorphism, Metamorphic Rocks and Classification of Metamorphic Rocks. In: ALDERTON, D.; ELIAS, S. A. (Eds.). **Encyclopedia of Geology**. 2 ed. Elsevier, 2021. p. 345-353.
- WOLFF, J. A. Felsic Igneous Rocks. In: ALDERTON, D.; SCOTT A. ELIAS (Eds.). **Encyclopedia of Geology**. 2 ed. Academic Press, 2021. p. 145-169.
- XU, L.; TIAN, J.; WU, H.; FANG, S.; LU, Z.; MA, C.; SUN, W.; HU, Y. Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 256, p. 340–351, 2018.
- ZÁRUBA, Q.; MENCL, V. Weathering of Rocks. In: ZÁRUBA, Q.; MENCL, V. (Eds.). **Developments in Geotechnical Engineering**. 10 ed. Elsevier, 1976. p. 146-162.
- ZHAO, G. Metamorphism of Mafic Rocks. In: ALDERTON, D.; ELIAS, S. A. (Eds.). **Encyclopedia of Geology**. 2 ed. Academic Press, 2021. p. 457-464.
- ZHAO, K.; WANG, X.; YAN, W.; GU, G.; WANG, C.; WANG, Z.; XU, L.; PENG, T. Depression mechanism of pyrophyllite by a novel polysaccharide xanthan gum. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 134-141, 2019a.

ZHAO, X.; GAO, S.; LU, D.; WANG, H.; CHEN, X.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Can potassium silicate mineral products replace conventional potassium fertilizers in rice–wheat rotation? **Agronomy Journal**, v. 111, n. 4, p. 2075-2083, 2019b.

9. APÊNDICES E ANEXOS

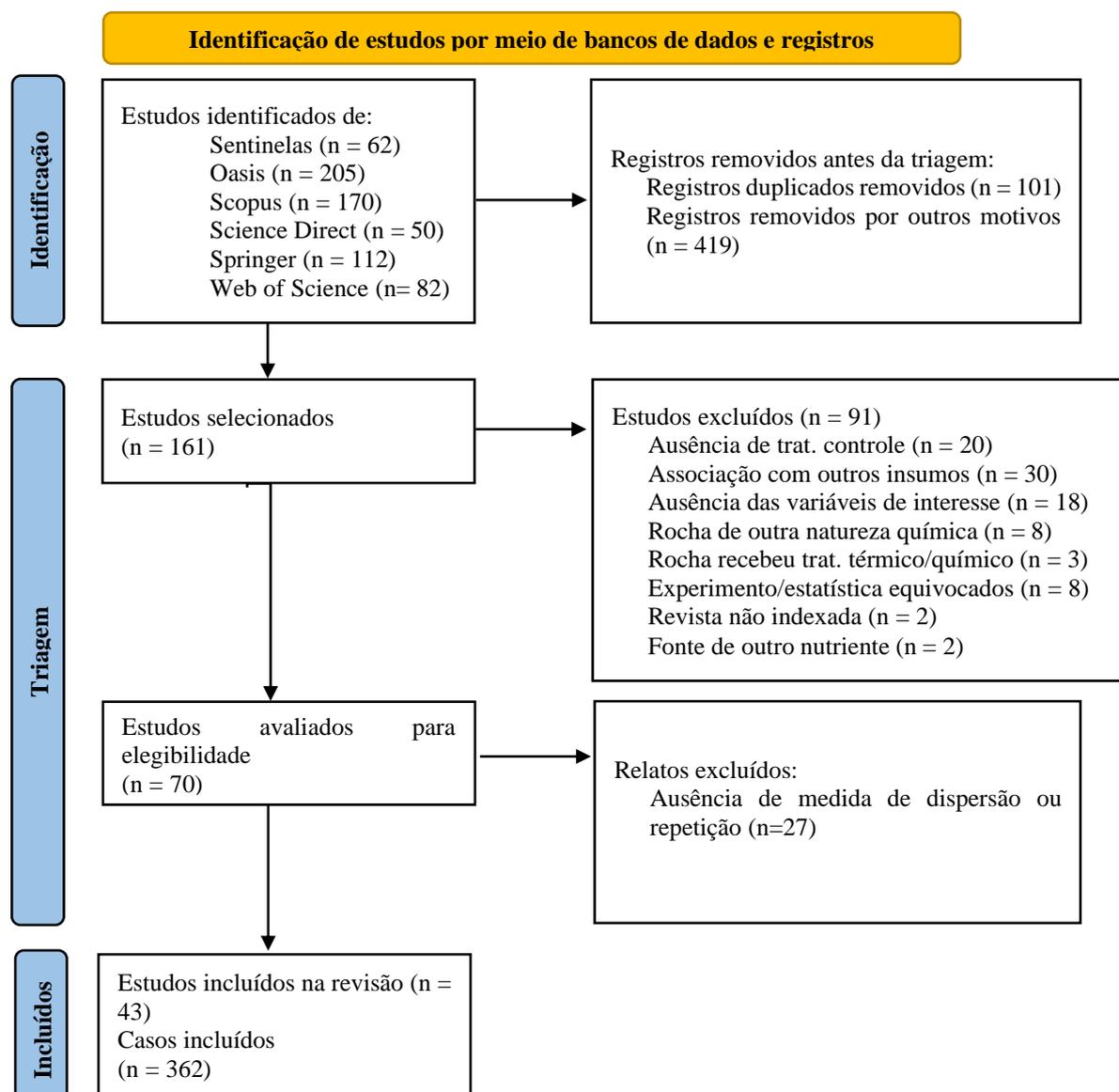


Figura 39. Fluxograma PRISMA com as diferentes fases da revisão sistemática.

Tabela 26. Artigos incluídos na meta-análise.

ID	DOI	Artigo
1	10.1007/s11056-019-09743-8	DE TOLEDO, F. H. S. F.; DE MORAES GONÇALVES, J. L.; MARIÑO, Y. A.; et al. Aboveground biomass, transpiration and water use efficiency in eucalypt plantation fertilized with KCl, NaCl and phonolite rock powder. <i>New Forests</i> , v. 51, n. 3, p. 469-488, 2019. https://link.springer.com/article/10.1007/s11056-019-09743-8

Continua...

Continuação da **Tabela 26.**

ID	DOI	Artigo
4	10.1111/j.1574-6941.2007.00361.x	CARSON, J. K.; ROONEY, D.; GLEESON, D. B.; CLIPSON, N. Altering the mineral composition of soil causes a shift in microbial community structure. <i>FEMS Microbiology Ecology</i> , v. 61, n. 3, p. 414-423, 2007. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1574-6941.2007.00361.x
15	10.1007/s005720050259	WALLANDER, H.; WICKMAN, T. Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal <i>Pinus sylvestris</i> seedlings. <i>Mycorrhiza</i> , v. 9, n. 1, p. 25-32, 1999. https://link.springer.com/article/10.1007/s005720050259
17	10.2134/agronj2019.01.0020	ZHAO, X.; GAO, S.; LU, D.; et al. Can potassium silicate mineral products replace conventional potassium fertilizers in rice–wheat rotation? <i>Agronomy Journal</i> , v. 111, n. 4, p. 2075-2083, 2019. American Society of Agronomy. https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2134/agronj2019.01.0020
19	10.1007/s00374-010-0456-x	BASAK, B. B.; BISWAS, D. R. Co-inoculation of potassium solubilizing and nitrogen fixing bacteria on solubilization of waste mica and their effect on growth promotion and nutrient acquisition by a forage crop. <i>Biology and Fertility of Soils</i> , v. 46, n. 6, p. 641–648, 2010. https://link.springer.com/article/10.1007/s00374-010-0456-x
20	10.1111/ejss.12172	MOHAMMED, S. M. O. O.; BRANDT, K.; GRAY, N. D.; WHITE, M. L.; MANNING, D. A. C. C. Comparison of silicate minerals as sources of potassium for plant nutrition in sandy soil. <i>European Journal of Soil Science</i> , v. 65, n. 5, p. 653–662, 2014. http://doi.wiley.com/10.1111/ejss.12172
24	10.1023/A:1009709914578	BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; SVEISTRUP, T.; MYHR, K. Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. <i>Nutrient Cycling in Agroecosystems</i> , v. 56, n. 1, p. 53–57, 2000. https://link.springer.com/article/10.1023/A:1009709914578
25	10.34117/bjdv5n7-141	FRUET, D. L.; TAMBANI, M.; ARAUJO, J. C. DE; STURMER, S. L.; VALICHESKI, R. R. Desempenho da beterraba sob diferentes lâminas de irrigação e doses de pó de rocha adicionadas ao solo. <i>Brazilian Journal of Development</i> , v. 5, n. 7, p. 9620–9627, 2019. https://brazilianjournals.com/ojs/index.php/BRJD/article/view/2408/0

Continua...

Continuação da Tabela 26.

ID	DOI	Artigo
31		<p>MOREIRA, A.; CASTRO, C.; SALINET, L. H.; SFREDO, G. J. Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos da acidez do solo. <i>Espaço & Geografia</i>, v. 9, n. 2, p. 163-177, 2011. https://periodicos.unb.br/index.php/espacoegeografia/article/view/39775</p>
32		<p>SOUZA, F. N. S.; OLIVEIRA, C. G.; MARTINS, E. S.; ALVES, J. M. Efeitos condicionador e nutricional de um remineralizador de solos obtido de resíduos de mineração. <i>Revista Agri-Environmental Sciences</i>, v. 3, n. 1, 2017. https://revista.unitins.br/index.php/agri-environmental-sciences/article/view/204</p>
33	10.1590/S0100-67622008000200015	<p>SILVA, E. A. DA; CASSIOLATO, A. M. R.; MALTONI, K. L.; SCABORA, H. M. Efeitos da rochagem e de resíduos orgânicos sobre aspectos químicos e microbiológicos de um subsolo exposto e sobre o crescimento de <i>Astronium fraxinifolium</i> Schott. <i>Revista Árvore</i>, v. 32, n. 2, p. 323–333, 2008. https://www.scielo.br/j/rarv/a/GzfN5Gp9jCzPbwcDJq7nNXc/</p>
34	10.1007/s10482-012-9781-4	<p>LI, J. G.; DONG, Y. H. Effect of a rock dust amendment on disease severity of tomato bacterial wilt. <i>Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology</i>, v. 103, n. 1, p. 11-22, 2013. https://link.springer.com/article/10.1007/s10482-012-9781-4</p>
36	10.1081/CSS-120019115	<p>CUI, J.; WANG, J.; ZHANG, F. Effect of phlogopite on plant growth under phosphorus deficiency. <i>Communications in Soil Science and Plant Analysis</i>, v. 34, n. 7-8, p. 1135-1152, 2003. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CSS-120019115</p>
37	10.1590/S0100-06832014000500010	<p>MANCUSO, M. A. C.; SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C.; CASTRO, G. S. A. Effect of potassium sources and rates on arabica coffee yield, nutrition, and macronutrient export. <i>Revista Brasileira de Ciência do Solo</i>, v. 38, n. 5, p. 1448-1456, 2014. https://www.scielo.br/j/rbcs/a/9bzHJfNCD5P5gjvwwmHrcQ/?lang=en</p>
39	10.23986/afsci.63739	<p>DAHLIN, A. S.; STENBERG, M. Effect of wood ash and crushed rock soil amendments on red clover growth and dinitrogen fixation. <i>Agricultural and Food Science</i>, v. 26, n. 4, p. 188–197, 2017. https://doaj.org/article/d72608b3a3364528b9448cbda4ce5952</p>

Continua...

Continuação da Tabela 26.

ID	DOI	Artigo
40		<p>BADR, M. A. Efficiency of K-feldspar combined with organic materials and silicate dissolving bacteria on tomato yield. <i>Journal of Applied Sciences Research</i>, v. 2, n. 12, p. 1191-1198, 2006.</p> <p>https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1079.3884&rep=rep1&type=pdf</p>
41	10.1590/18069657rbc20150440	<p>SCHOEN, C.; AUMOND, J. J.; STÜRMER, S. L. Efficiency of the on-farm mycorrhizal inoculant and phonolite rock on growth and nutrition of <i>Schinus terebinthifolius</i> and <i>Eucalyptus saligna</i>. <i>Revista Brasileira de Ciência do Solo</i>, v. 40, 2016.</p> <p>https://www.scielo.br/j/rbc/a/bpyXRmRwH4bb5wqpr4xXP4q/</p>
46		<p>GOMES, F. B.; MORAES, J. C.; NERI, D. K. P. Fertilization with silicon as resistance factor to pest insects and promoter of productivity in the potato crop in an organic system. <i>Ciência e Agrotecnologia</i>, v. 33, n. 1, p. 18–23, 2009.</p> <p>https://old.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1413-70542009000100002&lng=es&nrm=iso&tlng=en</p>
47	10.1080/00103624.2019.1566922	<p>CICERI, D.; CLOSE, T. C.; BARKER, A. V.; ALLANORE, A. Fertilizing properties of potassium feldspar altered hydrothermally. <i>Communications in Soil Science and Plant Analysis</i>, v. 50, n. 4, p. 482–491, 2019.</p> <p>https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00103624.2019.1566922</p>
48	10.1590/S0102-05362013000400016	<p>FERNANDES, L. A.; VALADARES, R. V.; VALADARES, S. V.; et al. Fontes de potássio na produtividade, nutrição mineral e bromatologia do maxixe do reino. <i>Horticultura Brasileira</i>, v. 31, n. 4, p. 607–612, 2013.</p> <p>https://www.scielo.br/j/hb/a/7FxMNfdmYSVnR4gmgSNr9mn/</p>
51	10.1007/BF00790664	<p>CORONEOS, C.; HINSINGER, P.; GILKES, R. J. Granite powder as a source of potassium for plants: a glasshouse bioassay comparing two pasture species. <i>Fertilizer Research</i>, v. 45, n. 2, p. 143–152, 1996.</p> <p>https://link.springer.com/article/10.1007/BF00790664</p>
55	10.1080/00103620701826498	<p>PRIYONO, J.; GILKES, R. J. High-energy milling improves the effectiveness of silicate rock fertilizers: A glasshouse assessment. <i>Communications in Soil Science and Plant Analysis</i>, v. 39, n. 3–4, p. 358–369, 2008.</p> <p>https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103620701826498</p>

Continua...

Continuação da Tabela 26.

ID	DOI	Artigo
56	10.1111/gcb.15089	<p>KELLAND, M. E.; WADE, P. W.; LEWIS, A. L.; et al. Increased yield and CO₂ sequestration potential with the C₄ cereal Sorghum bicolor cultivated in basaltic rock dust-amended agricultural soil. <i>Global Change Biology</i>, v. 26, n. 6, p. 3658-3676, 2020. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcb.15089</p>
58	10.1007/s11104-008-9805-z	<p>BASAK, B. B.; BISWAS, D. R. Influence of potassium solubilizing microorganism (<i>Bacillus mucilaginosus</i>) and waste mica on potassium uptake dynamics by sudan grass (<i>Sorghum vulgare</i> Pers.) grown under two Alfisols. <i>Plant and Soil</i>, v. 317, n. 1-2, p. 235-255, 2009. https://link.springer.com/article/10.1007/s11104-008-9805-z</p>
64	10.1007/s40093-018-0194-x	<p>TAVARES, L. DE F.; DE CARVALHO, A. M. X.; CAMARGO, L. G. B.; PEREIRA, S. G. DE F.; CARDOSO, I. M. Nutrients release from powder phonolite mediated by bioweathering actions. <i>International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture</i>, v. 7, n. 2, p. 89-98, 2018. https://link.springer.com/article/10.1007/s40093-018-0194-x</p>
65	10.3389/fpls.2020.01012	<p>HAQUE, F.; SANTOS, R. M.; CHIANG, Y. W. Optimizing Inorganic Carbon Sequestration and Crop Yield With Wollastonite Soil Amendment in a Microplot Study. <i>Frontiers in Plant Science</i>, v. 11, p. 1012, 2020. https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2020.01012/full</p>
66	10.1016/j.geoderma.2010.08.003	<p>NADERIZADEH, Z.; KHADEMI, H.; AROCENA, J. M. Organic matter induced mineralogical changes in clay-sized phlogopite and muscovite in alfalfa rhizosphere. <i>Geoderma</i>, v. 159, n. 3-4, p. 296-303, 2010. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670611000248X?via%3Dihub</p>
67		<p>HAN, H. S.; LEE, K. D. Phosphate and potassium solubilizing bacteria effect on mineral uptake, soil availability and growth of eggplant. <i>Research Journal of Agriculture and Biological Sciences</i>, v. 1, n. 2, p. 176-180, 2005. http://www.aensiweb.net/AENSIWEB/rjabs/rjabs/176-180.pdf</p>
68	10.4238/gmr18271	<p>SANTANA, E. B.; DIAS, J. C. T. Phosphate solubilizing activity of native soil microorganisms from the rhizosphere of jatropha curcas and from phosphate-solubilizing bacteria inoculum. <i>Genetics and Molecular Research</i>, v. 18, n. 4, 2019. http://dx.doi.org/10.4238/gmr18271</p>

Continua...

Continuação da Tabela 26.

ID	DOI	Artigo
70	10.1080/09064719709362452	BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; MYHR, K. Plant available potassium in rocks and mine tailings with biotite, nepheline and K-feldspar as K-bearing minerals. <i>Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science</i> , v. 47, n. 3, p. 129-134, 1997. https://doi.org/10.1080/09064719709362452
73	10.33448/rsd-v9i7.4257	KUMAR, T. M. V.; ASHARI, 2014; RATKE, R. F.; et al. Pós de rochas regionais como fonte de fósforo e potássio para plantas. <i>Research, Society and Development</i> , v. 53, n. 7, p. e497974257, 2019. https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/4257
75	10.1023/A:1009757525421	BOLLAND, M. D. A.; BAKER, M. J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. <i>Nutrient Cycling in Agroecosystems</i> , v. 56, n. 1, p. 59-68, 2000. https://link.springer.com/article/10.1023/A:1009757525421
76		SANTOS, J. F.; DA SILVA, E. D.; BESERRA, A. C. Produção agroecológica de batata em relação à doses de pó de rocha. <i>Journal of Agricultural Technology & Science</i> , v. 8, n. 1, p. 29-35, 2014. https://www.semanticscholar.org/paper/Produc%CC%A7a%CC%83o-agroecolo%CC%81gica-de-batata-em-relac%CC%A7a%CC%83o-a%CC%80-Santos-Beserra/7d34a545e48488f828ad8e17aa0b20705781fd3a
77	10.1002/jpln.201500484	SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; VERGUTZ, L.; COSTA, R. F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. <i>Journal of Plant Nutrition and Soil Science</i> , v. 179, n. 4, p. 547-556, 2016. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jpln.201500484
79		RESENDE, A. V.; MACHADO, C. T. T.; MARTINS, E. S.; et al. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. <i>Espaço & Geografia</i> , v. 9, n. 1, p. 135-161, 2006. http://seer.bce.unb.br/index.php/geografia/article/viewArticle/3092
80	10.1007/BF00749883	HINSINGER, P.; BOLLAND, M. D. A.; GILKES, R. J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. <i>Fertilizer Research</i> , v. 45, n. 1, p. 69-79, 1995. https://link.springer.com/article/10.1007/BF00749883

Continua...

Continuação da Tabela 26.

ID	DOI	Artigo
82	10.1016/j.scitotenv.2016.09.086	MANNING, D. A. C.; BAPTISTA, J.; SANCHEZ LIMON, M.; BRANDT, K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. <i>Science of the Total Environment</i> , v. 574, p. 476-481, 2017. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716320058?via%3Dihub
85	10.1007/BF01050458	SANZ SCOVINO, J. I.; ROWELL, D. L. The use of feldspars as potassium fertilizers in the savannah of Colombia. <i>Fertilizer Research</i> , v. 17, n. 1, p. 71-83, 1988. https://link.springer.com/article/10.1007/BF01050458
86	10.1007/s11053-018-9430-3	BASAK, B. B. Waste Mica as Alternative Source of Plant-Available Potassium: Evaluation of Agronomic Potential Through Chemical and Biological Methods. <i>Natural Resources Research</i> , v. 28, n. 3, p. 953-965, 2019. https://link.springer.com/article/10.1007/s11053-018-9430-3
87	10.1016/j.gexplo.2017.11.023	BASAK, B. B.; SARKAR, B.; SANDERSON, P.; NAIDU, R. Waste mineral powder supplies plant available potassium: Evaluation of chemical and biological interventions. <i>Journal of Geochemical Exploration</i> , v. 186, n. December 2017, p. 114-120, 2018. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.023
89	10.1080/03650340.2012.667079	MADARAS, M.; MAYEROVÁ, M.; KULHÁNEK, M.; KOUBOVÁ, M.; FALTUS, M. Waste silicate minerals as potassium sources: A greenhouse study on spring barley. <i>Archives of Agronomy and Soil Science</i> , v. 59, n. 5, p. 671-683, 2013. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03650340.2012.667079
90	10.2136/sssaj1978.03615995004200020033x	MOJALLALI, H.; WEED, S. B. Weathering of Micas by Mycorrhizal Soybean Plants. <i>Soil Science Society of America Journal</i> , v. 42, 1978. https://acess.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2136/sssaj1978.03615995004200020033x
91	10.1111/j.1439-037X.1986.tb00064.x	KAHNT, G.; PFLEIDERER, H.; HIJAZI, L. A. Wirkungen meliorativer Gaben von Gesteinsmehlen und Gesteinssanden auf das Wachstum verschiedener landwirtschaftlicher Kulturpflanzen sowie auf physikalische Kennwerte eines Sandbodens und eines Tonbodens. <i>Journal of Agronomy and Crop Science</i> , v. 157, n. 3, p. 169-180, 1986. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1439-037X.1986.tb00064.x

Tabela 27. Arquivos com os registros das seleções e extração de dados seguindo as recomendações PRISMA.

Arquivo	Descrição
 Selecionados.xlsx	Artigos selecionados após a eliminação dos artigos duplicados e triagem através da análise dos títulos e resumos.
 Estudos eleitos.xlsx	Artigos eleitos inclusos na meta-análise.
 extração.xlsx	Dados extraídos considerando como controle a não aplicação de potássio.
 extraçãoKCl.xlsx	Dados extraídos considerando como controle a aplicação de fertilizantes convencionais solúveis.

Arquivos disponíveis apenas para a versão digital. Ctrl + clique sobre o ícone para obter acesso às planilhas.

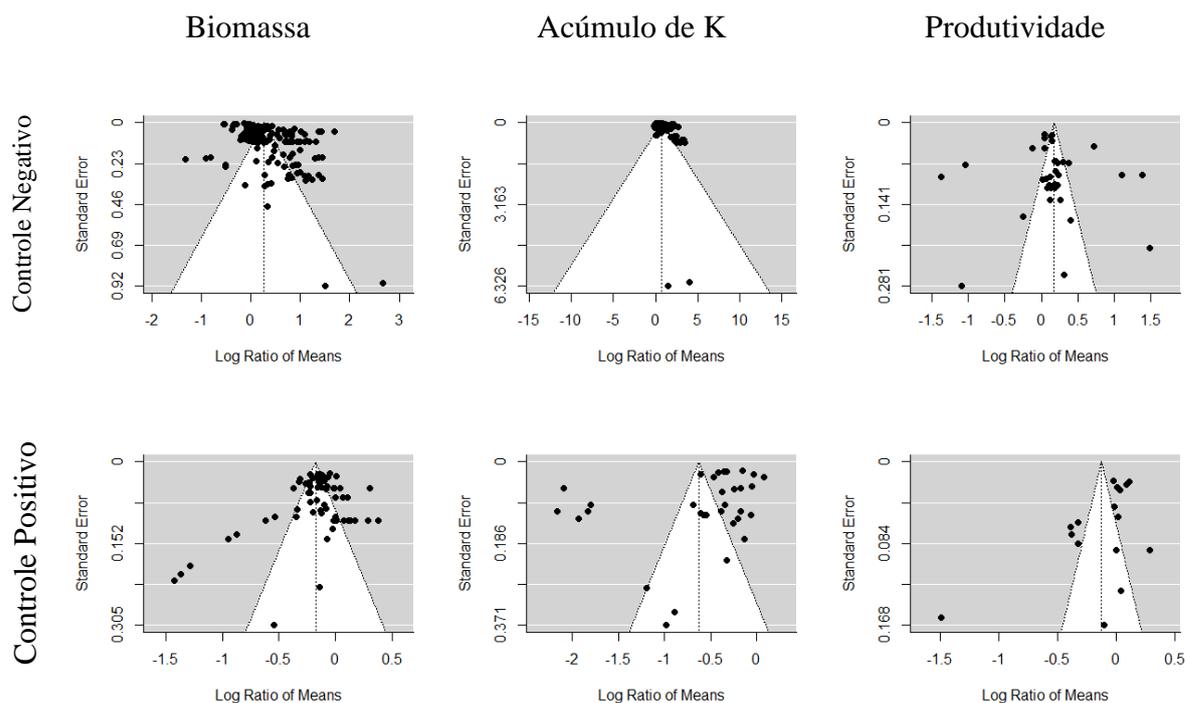


Figura 40. Gráfico de funil dos das variáveis biomassa, acúmulo de K e produtividade comercial dos controles negativo (sem aplicação de K) e positivo (aplicação de fertilizante solúvel). Tamanhos médios de efeito observados plotados no eixo x em relação aos erros padrão correspondentes (ou seja, a raiz quadrada das variâncias de amostragem) no eixo y.

Tabela 28. Resumo da análise de variância da produção de matéria seca (MSPA) e acúmulo de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes fontes potássicas (F) e formas de aplicação (FA). Resíduos aplicados em granulometria de até 103 µm.

FV	GL	Quadrado médio		
		1º Cultivo	2º Cultivo	Total
-----MSPA-----				
Bloco	2	5,34 ^{ns}	17,71 ^{ns}	9,54 ^{ns}
F	7	525,50 ^{**}	650,93 ^{**}	2.205,87 ^{**}
FA	1	10,09 ^{ns}	44,41 [*]	12,16 ^{ns}
F x FA	7	4,00 ^{ns}	15,30 ^{ns}	21,91 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	336,94 ^{**}	234,86 ^{**}	1.134,41 ^{**}
Resíduo	32	12,59	9,27	24,55
CV (%)		7,74	21,06	8,22
-----Acúmulo de K na parte aérea-----				
Bloco	2	642,00 ^{ns}	230,07 ^{ns}	128,03 ^{ns}
F	7	83.704,85 ^{**}	2.383,77 ^{**}	110.471,22 ^{**}
FA	1	11.121,99 ^{**}	366,06 [*]	7.452,54 ^{**}
F x FA	7	3.051,75 [*]	254,33 [*]	1.653,62 [*]
Ad x Fatorial	1	19214,05 ^{**}	1.110,59 ^{**}	29.563,65 ^{**}
Resíduo	32	1088,43	101,30	802,65
CV (%)		15,37	24,58	11,11
-----Acúmulo de P na parte aérea-----				
Bloco	2	11.703,42 ^{**}	529,53 ^{ns}	7260,79 [*]
F	7	2.450,74 ^{ns}	11770,57 ^{**}	21930,16 ^{**}
FA	1	32.022,41 ^{**}	434,69 ^{ns}	39918,94 ^{**}
F x FA	7	3.900,80 [*]	210,68 ^{ns}	4762,07 [*]
Ad x Fatorial	1	10.924,20 [*]	6381,19 ^{**}	34003,81 ^{**}
Resíduo	32	1.587,67	239,95	1812,96
CV (%)		24,03	18,04	16,92
-----Acúmulo de Ca na parte aérea-----				
Bloco	2	15.360,07 ^{ns}	11.131,18 ^{ns}	40.268,05 ^{ns}
F	7	153.311,48 ^{**}	86.488,04 ^{**}	402.339,05 ^{**}
FA	1	20.571,47 ^{ns}	44.882,41 ^{**}	154.053,98 ^{**}
F x FA	7	3.424,48 ^{ns}	3.771,43 ^{ns}	7.386,20 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	13.105,36 ^{ns}	58.696,50 ^{**}	133.793,65 [*]
Resíduo	32	7.782,66	5.471,25	18.551,68
CV (%)		10,01	27,08	11,75
-----Acúmulo de Mg na parte aérea-----				
Bloco	2	7.519,73 ^{ns}	1.106,14 ^{ns}	11.068,90 ^{ns}
F	7	4.898,79 ^{**}	20.834,39 ^{**}	29.959,60 ^{**}
FA	1	3.824,56 ^{ns}	3.342,67 ^{ns}	14.318,24 ^{ns}
F x FA	7	2.005,42 ^{ns}	639,12 ^{ns}	3.774,13 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	83.815,54 ^{**}	10.768,22 ^{**}	154.668,50 ^{**}
Resíduo	32	1.999,87	1.001,23	3678,58
CV (%)		11,19	29,69	11,98

^{ns}: não significativo; ^{**} e ^{*}: significativo pelo teste F com p < 0,01 e p < 0,05, respectivamente.

Tabela 29. Resumo da análise de variância potássio disponível no solo em função da aplicação de diferentes fertilizantes potássicos e formas de aplicação após o cultivo de plantas de milho.

FV	GL	Quadrado Médio	
		1° Cultivo	2° Cultivo
----- Granulometria de até 103 µm -----			
Bloco	2	6,20 ^{ns}	31,43 ^{**}
Fonte	7	27,52 ^{**}	4,78 [°]
Incorporação	1	4,69 ^{ns}	4,69 ^{ns}
Interação	7	0,44 ^{ns}	4,16 [°]
Ad x Fatorial	1	21,68 [*]	0,06 ^{ns}
Resíduo	32	3,61	2,11 ^{ns}
CV (%)		31,81	23,38
----- Granulometria de até 300 µm -----			
Bloco	2	3,62 ^{ns}	34,07 ^{**}
Fonte	6	58,81 ^{**}	13,91 ^{**}
Incorporação	1	12,59 ^{ns}	2,38 ^{ns}
Interação	6	6,26 ^{ns}	1,88 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	23,24 [*]	0,06 ^{ns}
Resíduo	28	3,95	1,85
CV (%)		32,84	21,83
-----Farelado -----			
Bloco	2	1,70 ^{ns}	37,41 ^{**}
Fonte	5	16,98 [*]	5,23 ^{ns}
Incorporação	1	0,16 ^{ns}	0,25 ^{ns}
Interação	5	2,63 ^{ns}	2,12 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	13,54 ^{ns}	0,10 ^{ns}
Resíduo	24	5,23	2,33
CV (%)		42,29	

^{ns}: não significativo; ^{**}: significativo pelo teste F com p<0,01.

Tabela 30. Resumo da análise de variância da produção de matéria seca (MSPA) e acúmulo de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes fontes potássicas (F) e formas de aplicação (FA). Resíduos aplicados em granulometria de até 300 µm.

FV	GL	Quadrado médio do Resíduo		
		1° Cultivo	2° Cultivo	Total
-----MSPA-----				
Bloco	2	21,71 ^{ns}	0,61 ^{ns}	25,09 ^{ns}
F	6	694,51 ^{**}	1.139,15 ^{**}	3.342,58 ^{**}
FA	1	100,63 [*]	2,73 ^{ns}	70,21 ^{ns}
F x FA	6	16,15 ^{ns}	4,16 ^{ns}	33,80 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	390,93 ^{**}	292,85 ^{**}	1.360,49 ^{**}
Resíduo	28	16,02	4,94	23,43
CV (%)		8,6	14,42	7,81

Continua...

Continuação da Tabela 30.

FV	GL	Quadrado médio do Resíduo		
		1° Cultivo	2° Cultivo	Total
-----MSPA-----				
Bloco	2	1.343,68 ^{ns}	4,32 ^{ns}	1.499,28 ^{ns}
F	6	88.349,02 ^{**}	4533,87 ^{**}	125.562,18 ^{**}
FA	1	649,57 ^{ns}	106,59 ^{ns}	229,90 ^{ns}
F x FA	6	383,21 ^{ns}	49,61 ^{ns}	382,80 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	27.590,07 ^{**}	1383,65 ^{**}	41.330,91 ^{**}
Resíduo	28	946,67	46,78	850,35
CV (%)		13,4	15,71	10,68
-----Acúmulo de P na parte aérea-----				
Bloco	2	3.514,49 [*]	22,33 ^{ns}	3119,76 ^{ns}
F	6	6.805,54 ^{**}	18813,75 ^{**}	43291,96 ^{**}
FA	1	11.809,35 ^{**}	33,46 ^{ns}	10585,48
F x FA	6	1.862,83 [*]	720,83 [*]	2876,40 [*]
Ad x Fatorial	1	250,73 ^{ns}	5927,65 ^{**}	8616,62 ^{**}
Resíduo	28	898,93	226,22	1035,79
CV (%)		25,83	17,89	16,08
-----Acúmulo de Ca na parte aérea-----				
Bloco	2	1.119,37 ^{ns}	708,31 ^{ns}	179,88 ^{ns}
F	6	202.750,35 [*]	162218,75 ^{**}	629.007,69 ^{**}
FA	1	86.958,08 [*]	20208,84 ^{ns}	191.007,77 [*]
F x FA	6	10.137,61 ^{ns}	4393,13 ^{ns}	8.171,67 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	14.803,57 ^{ns}	44770,03 ^{**}	111.061,72 ^{ns}
Resíduo	28	17.871,45	5266,61	34.100,57
CV (%)		15,11	28,41	16,19
-----Acúmulo de Mg na parte aérea-----				
Bloco	2	2.081,95 ^{ns}	54,99 ^{ns}	1579,29 ^{ns}
F	6	6.196,34 ^{ns}	27615,42 ^{**}	57074,74 ^{**}
FA	1	44.158,25 ^{**}	1613,84 ^{ns}	62655,76 ^{**}
F x FA	6	5.526,66 ^{ns}	649,05 ^{ns}	6669,37 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	41.760,08 ^{**}	9960,95 ^{ns}	92511,72 ^{**}
Resíduo	28	3.059,10	1025,27	5995,65
CV (%)		15,73	30,75	16,99

^{ns}: não significativo; ^{**} e ^{*}: significativo pelo teste F com $p < 0,01$ e $p < 0,05$, respectivamente.

Tabela 31. Resumo da análise de variância da produção de matéria seca (MSPA) e acúmulo de K, P, Ca e Mg na parte aérea de plantas de milho em função da aplicação de diferentes fontes potássicas (F) e formas de aplicação (FA). Resíduos aplicados em granulometria classificada como farelado.

FV	GL	Quadrado médio do Resíduo		
		1° Cultivo	2° Cultivo	Total
-----MSPA-----				
Bloco	2	13,30 ^{ns}	14,85 ^{ns}	55,93 ^{ns}
F	5	821,65 ^{**}	592,86 ^{**}	2715,18 ^{**}
FA	1	1,77 ^{ns}	101,88 ^{**}	130,50 [*]
F x FA	5	28,95 ^{ns}	82,39 ^{**}	112,88 ^{**}
Ad x Fatorial	1	195,06 ^{**}	177,36 ^{**}	744,41 [*]
Resíduo	24	17,45	7,12	28,03
CV (%)		9,65	20,13	9,36
-----Acúmulo de K na parte aérea-----				
Bloco	2	73,42 ^{ns}	79,20 ^{ns}	1,38 ^{ns}
F	5	91481,74 ^{**}	1498,09 ^{**}	110.728,12 ^{**}
FA	1	35,00 ^{ns}	656,88 ^{**}	995,07 ^{ns}
F x FA	5	168,69 ^{ns}	309,03 ^{**}	788,03 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	9847,04 ^{**}	839,53 ^{**}	16.436,98 ^{**}
Resíduo	24	855,55	36,44	678,20
CV (%)		15,24	15,54	11,28
-----Acúmulo de P na parte aérea-----				
Bloco	2	598,22 ^{ns}	584,85 [*]	1366,54 ^{ns}
F	5	5978,05 ^{**}	12784,70 ^{**}	35221,22 ^{**}
FA	1	12477,82 ^{**}	1487,48 ^{**}	22581,67 ^{**}
F x FA	5	1035,47 ^{ns}	833,92 ^{**}	2717,61 [*]
Ad x Fatorial	1	658,33 ^{ns}	4593,79 ^{**}	8730,18 ^{**}
Resíduo	24	1267	148,60	1031,39
CV (%)		29,31	15,49	16,04
-----Acúmulo de Ca na parte aérea-----				
Bloco	2	41814,16 ^{**}	18669,88 ^{**}	134985,65 ^{**}
F	5	272716,37 ^{**}	71152,09 ^{**}	628232,89 ^{**}
FA	1	5752,85 ^{ns}	19648,84 ^{**}	13452,06 ^{ns}
F x FA	5	10599,89 ^{ns}	15087,36 ^{**}	54370,26 [*]
Ad x Fatorial	1	113,94 ^{ns}	19843,84 ^{**}	15325,62 ^{ns}
Resíduo	24	6856,08	2507,75	17247,58
CV (%)		10,06	23,23	12,84
-----Acúmulo de Mg na parte aérea-----				
Bloco	2	6906,61 ^{ns}	1339,72 ^{ns}	15513,67 ^{ns}
F	5	8649,92 ^{**}	16522,13 ^{**}	52330,00 ^{**}
FA	1	2208,54 ^{ns}	2811,43 ^{ns}	2400,15 ^{ns}
F x FA	5	2685,68 ^{ns}	2158,91 [*]	6479,96 ^{ns}
Ad x Fatorial	1	19758,39 ^{**}	5657,04 ^{**}	40652,86 ^{**}
Resíduo	24	1889,22	665,58	4718,28
CV (%)		13,77	28,61	17,26

^{ns}: não significativo; ^{**} e ^{*}: significativo pelo teste F com $p < 0,01$ e $p < 0,05$, respectivamente.