

## Liberação de Potássio em Resíduos de Rochas Ornamentais por Ácidos Orgânicos<sup>(1)</sup>

**Laís Chierici Bernardes Rinaldi<sup>(2)</sup>; Ramires Ventura Machado<sup>(3)</sup>; Maria Maiara Cazotti<sup>(4)</sup>; Felipe Vaz Andrade<sup>(5)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos de fundação de amparo à pesquisa do Espírito Santo – FAPES

<sup>(2)</sup> Graduanda em Agronomia; Universidade Federal do Espírito Santo (UFES); Alegre; ES; Bolsista IC FAPES; laisbr@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Mestre em Produção Vegetal- UFES; Alegre; ES. ramiresmachado@hotmail.com.br; <sup>(4)</sup>

Mestranda em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa (UFV); Viçosa; MG; Professor Adjunto, UFES; Alegre; ES. felipe.andrade@ufes.br

**RESUMO:** Os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica e, ou exsudados pelos microrganismos e plantas podem facilitar o intemperismo dos minerais, liberando nutrientes, pela acidificação do meio, pela liberação de H<sup>+</sup> e, ou pela formação de complexos orgânico-metálicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de ácidos orgânicos (cítrico e málico) na liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais. O experimento foi conduzido em laboratório e seguiu um esquema fatorial 2 x 3 x 5 com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido málico), três resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3) e cinco doses dos ácidos orgânicos (0; 5; 10; 20 e 40 mmol L<sup>-1</sup>). Os resultados mostraram que os ácidos orgânicos (cítrico e málico) aumentaram a liberação de potássio dos resíduos, sendo o ácido cítrico superior ao ácido málico na extração de potássio dos resíduos de rochas ornamentais.

**Termos de indexação:** Ácidos cítricos e Rochas silicáticas.

### INTRODUÇÃO

Resíduos finos de rochas (ou pó de rocha) podem conter macro e micronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, em quantidades e disponibilidades, que podem variar em função das características dos constituintes mineralógicos presentes e a natureza da rocha (van STRAATEN, 2007).

Rochas silicáticas contêm nutrientes em quantidades e disponibilidades que variam em função dos minerais presentes nas rochas (RIBEIRO et al., 2010). Minerais como feldspatos, os feldspatóides e as micas, presentes nas rochas silicáticas, são considerados potenciais fontes alternativas de potássio para a fabricação de fertilizantes para aplicação direta ao solo (COX et al., 1996).

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

A presença de ions H<sup>+</sup> aumenta a protonação na superfície mineral e enfraquece as ligações de metal-oxigênio da estrutura do mineral. Espera-se que um decréscimo no pH aumente a taxa de dissolução de minerais silicatados. Os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica e, ou exsudados por microrganismos e plantas, podem facilitar a intemperização de minerais pela formação de complexos orgânico-metálicos (TAM, 1986), ou pela liberação de H<sup>+</sup> (HARLEY e GILKES, 2000). Trabalhos têm demonstrado a ação destes ácidos na dinâmica de liberação de potássio de minerais (SONG & HUANG, 1988), e pela acidificação do meio (STILLINGS & BRANTLEY, 1995). O objetivo deste trabalho foi caracterizar os resíduos de rochas ornamentais e avaliar a aplicação de ácidos orgânicos (cítrico e málico) na liberação de potássio desses resíduos.

### MATERIAL E MÉTODOS

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

**Tabela 1 – Composição química dos resíduos de rochas ornamentais**

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

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

O difratograma de Raios-X (DRX) das amostras de resíduos de rocha foi obtido pelo método do pó, analisado em equipamento Bruker-D4 Endeavor,

nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{Co K}\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de  $4$  a  $50^\circ 2\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### Tratamentos e amostragens

O experimento foi conduzido em laboratório e seguiu um esquema fatorial  $2 \times 3 \times 5$  com 3 repetições, em que os fatores em estudo foram: dois ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido málico, ambos P.A.), três resíduos de rochas ornamentais (R1, R2 e R3) e cinco doses dos ácidos orgânicos (0; 5; 10; 20 e 40  $\text{mmol L}^{-1}$ ). Amostras dos resíduos de rochas foram passadas em peneira de 48 mesh, pesadas (25 g) e acondicionadas em garrafas plásticas de 500 mL, sendo colocadas em contato com 250 mL da solução de ácido orgânico, isoladamente, nas diferentes concentrações. Foram realizadas extrações sucessivas em períodos de 1, 5, 10, 15, 30 e 60 dias, sendo que, após cada extração as soluções de ácidos orgânicos eram novamente preparadas e adicionadas nas garrafas. Após esta etapa as garrafas eram agitadas em um agitador orbital por um período de 10 minutos a 175 rpm.

A partir dos extratos foram determinados os teores de potássio extraídos dos resíduos de rochas ornamentais, por fotometria de chama.

### Análise estatística

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

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo 1 (R1) apresenta de acordo com a análise de raios-X os minerais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); as micas dickita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{HCONH}_2)$ ), e illita ( $(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ); os feldspatos plagioclásios albíta ((Na,Ca)Al(Si,Al) $_3\text{O}_8$ ) e anortíta ((Ca,Na)(Si,Al) $_4\text{O}_8$ ); e os feldspatos alcalinos ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Ao compararmos R1 em relação ao R2 e R3, observam-se maiores intensidades de picos para os

minerais quartzo, ortoclásio e microclínio presentes em R1.

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

No contraste C1 ( $\text{R1} + \text{R2}$  vs  $\text{R3}$ , **Tabela 3**), nota-se valores positivos e significativos, demonstrando que a concentração de potássio extraída foi superior em ( $\text{R1} + \text{R2}$ ) em todas as coletas. No contraste C2 ( $\text{R1}$  vs  $\text{R2}$ , **Tabela 3**), pode-se observar que de maneira geral, o R1 foi estatisticamente superior ao R2 para a concentração de potássio extraída. Estes resultados podem ser explicados pela concentração de  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{R1} = 3,4 \text{ dag kg}^{-1}$  e  $\text{R2} = 2,4 \text{ dag kg}^{-1}$ ) presente nos resíduos de rochas ornamentais (**Tabela 1**), e pelo tipo de mineral presente nesses resíduos, influenciando as taxas de liberação de potássio.

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

A maioria das reações de dissolução dos minerais silicáticos depende das interações entre os íons na superfície do mineral. Essas interações de superfície envolvem grupos oxi-hidróxidos como  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  (superfície de protonação) e ligantes como ânions de ácidos fracos, que dominam as reações de dissolução.

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

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

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



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

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

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

Os contrastes C3, C4 e C5 (**Tabela 3**) avaliam o comportamento do ácido cítrico (AC) e ácido málico (AM) dentro de cada resíduo utilizado. De uma maneira geral, o ácido cítrico promoveu maior liberação de potássio da estrutura dos minerais, quando comparado ao ácido málico, para os três resíduos estudados (C3, C4 e C5, **Tabela 3**). Este fato pode ser explicado por ser o ácido cítrico um ácido tricarbóxico, possuindo um grupo carboxílico a mais que o ácido málico (dicarbóxico). Esses grupos COOH podem dissociar-se liberando seus prótons. Os prótons dissociados podem promover alterações químicas nos minerais, favorecendo sua alteração e a liberação de nutrientes; sendo que os ânions remanescentes (citrato e malato) podem formar complexos solúveis com cátions metálicos (SPOSITO, 1989).

## CONCLUSÕES

A aplicação dos ácidos orgânicos aumentou a liberação de potássio, dos resíduos de rochas ornamentais.

O ácido cítrico mostrou-se mais efetivo na dissolução dos resíduos quando comparado ao ácido málico.

Com 10 dias de experimento os resíduos de rochas ornamentais liberaram pela ação dos ácidos cítrico e málico mais 70 % do potássio quantificado ao final do experimento.

## AGRADECIMENTOS

A fundação de amparo à pesquisa do Espírito Santo – FAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

COX, A.E., JOERN B.C. & ROTH C.B. Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. **Soil Science Society of America Journal**, 60:114-120, 1996.

CASTILHOS, R.M.V & MEURER, E.J. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, 31:979-983, 2001.

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

KALINOWSK, B.E. **Dissolution kinetics and alteration products of micas and epidote in acidic solutions at room temperature**. 1997. 62p. Doctoral (Thesis) – Stockholm University, Stockholm.

RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L. F. DA S.; & SOUZA, J.S. Rochas silicáticas portadoras de Potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:891-897, 2010.

SONG, S.K. & HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52:383-390, 1988.

SPOSITO, G. **The chemistry of soil**. New York: Oxford University, 1989. 277p.

STILLINGS, L.L. & BRANTLEY, S.L. Feldspar dissolution at 25 °C and pH 3.: Reaction stichiometry and the effect at cations. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 59:1483-496, 1995.

van STRAATEN, P. **Agrogeology – the use of rocks for crops**. Enviroquest, Cambridge, Canada, 440p. 2007.

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

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

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

Resíduo	Ácido Orgânico	C1	C2	C3	C4	C5
R1	Ácido cítrico	1	1	1	0	0
	Ácido málico	1	1	-1	0	0
R2	Ácido cítrico	1	-1	0	1	0
	Ácido málico	1	-1	0	-1	0
R3	Ácido cítrico	-2	0	0	0	1
	Ácido málico	-2	0	0	0	-1
----- Contrastes Analisados -----						
(mg kg <sup>-1</sup> )						
Coleta 1		259,7**	169,5**	5,1	22,7**	5,0
Coleta 2		376,9**	166,8**	3,1	17,5**	2,4
Coleta 3		214,8**	78,0**	11,3**	9,7**	2,7
Coleta 4		125,5**	39,9**	15,1**	9,1**	7,9**
Coleta 5		100,9**	-2,3	-1,1	7,5**	7,9**
Coleta 6		93,8**	-31,9**	8,6**	6,7**	5,7**
Total		1171,5**	419,9**	41,9**	73,1**	31,5**

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