

### **INSTITUTO DE QUÍMICA**

### PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alterações de propriedades químicas do solo e nutrição do milho após adição de sienito nefelínico e ácidos húmicos

Dissertação de Mestrado

Luiz Fernando dos Santos

Orientador: Prof. Jader Galba Busato Coorientador: Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré

Brasília-DF

### Luiz Fernando dos Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília

Orientador: Jader Galba Busato

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré

Brasília - DF 2016

### FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Luiz Fernando dos Santos**, matrícula nº **14/0106103**, intitulada *"Alterações de propriedades químicas do solo e nutrição do milho após adição de sienito nefelínico e ácidos húmicos"*, apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 4 de março de 2016.

> Prof. Dr. Jader Galba Busato Presidente de Banca (FAV / UnB)

Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo Membro Titular (FAV / UnB)

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Cristi Basile Dias Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Juscimar da Silva Membro Suplente (CNPH / Embrapa)

Em 4 de março de 2016.

### SANTOS, L.F.

## Alterações de propriedades químicas do solo e nutrição do milho após adição de sienito nefelínico e ácidos húmicos

Brasília (DF), 2016, 116 páginas. Dissertação apresentada na Universidade de Brasília (UnB) – Instituto de Química – Campus Darcy Ribeiro para obtenção do Título de Mestre em Química.

Palavras-chave: remineralizador, substâncias húmicas, carga superficial, solubilidade, rochagem.

Orientador: Busato, Jader Galba

Coorientador: Sodré, Fernando Fabriz

"A fé na vitória tem que ser inabalável". - Fênix

### AGRADECIMENTOS

A Deus todo-poderoso pois nada seria possível sem fé.

A meus familiares e minha mãe Nair Santos pelo eterno apoio.

Ao prof. Dr. Jader Busato, pela orientação e ensinamentos proporcionados.

Ao prof. Dr. Fernando Sodré, pela co-orientação e o apoio oferecido.

Aos colegas do Laboratório de Química e Física do Solo: Alan Mól, Eduardo Marinho, Lucas Leal e Lucas Melo, esse trabalho seria impossível sem ajuda deles.

Aos colegas do AQQUA, Victor e Thiago pela parceria.

Ao agrônomo Josiel Pereira que ajudou na montagem do experimento da casa de vegetação.

Ao pesquisador Dr. Éder Martins pelo apoio técnico na Embrapa Cerrados.

Aos colegas de pós-graduação Miguel Vieira, Geraldo Lopes, Cinthia Pinke e Nathalia Almeida, amizades que continuam.

Aos colegas de UnB: Jaqueline Oliveira, Guilherme Granato, Leonardo Barbosa, Yohanna Japiassú, Cecília Sanches, Paulo Vinícius, Vitor Fonseca e Lary Barreto, pessoas maravilhosas que conheci durante essa jornada.

Aos professores que transmitiram seus ensinamentos nas disciplinas durantes esse mestrado: Dr. Jez Braga, Dra. Ana Cristi, Dr. Carlos Kleber, Dr. Leonardo Paterno e Dr. José Vicente.

Ao professor Dr. Cícero que ajudou na confecção da estatística dessa dissertação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram direta e/ou indiretamente na produção desse trabalho.

ii

#### RESUMO

O Brasil é um dos grandes produtores e exportadores agrícolas do mundo. Entretanto, em geral, os solos brasileiros apresentam baixa fertilidade natural, tornando necessária a importação de grandes quantidades de fertilizantes, com impacto direto na economia. Também, os solos localizados em regiões tropicais apresentam um baixo quantitativo de cargas elétricas negativas devido à mineralogia dominada por óxidos e baixa participação de argilominerais silicatados. A remineralização de solos a partir da prática da rochagem tem sido apontada como capaz de aumentar a densidade de cargas elétricas e fornecer nutrientes vegetais. A rochagem consiste na incorporação de rochas finamente moídas aos solos, mas a sua baixa solubilidade limita a liberação de nutrientes, são necessários mecanismos de produção que aumentem a solubilidade desses minerais. A aplicação de substâncias húmicas promove modificações anatômicas e bioquímicas nas plantas, especialmente ampliando a produção de ácidos orgânicos e a extrusão de H<sup>+</sup> pelas raízes, que podem aumentar essa solubilização. Os objetivos deste trabalho foram: 1) determinar se a adição de remineralizador (sienito nefelínico) em um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico do Cerrado altera os indicadores de fertilidade e o quantitativo de cargas elétricas num período relativamente curto; 2) avaliar se a aplicação de soluções contendo substâncias húmicas altera a capacidade de absorção de nutrientes por plantas de milho (Zea mays L.). Os métodos para determinação de nutrientes do solo e plantas foram feitos de acordo com Embrapa (2009), e a de cargas por adsorção de Cs<sup>+</sup>. A adição do remineralizador aumentou linearmente os teores de K<sup>+</sup> no solo após 60 e 105 dias de aplicação. A rocha não foi capaz de neutralizar a acidez potencial e nem aumentar a CTC (Capacidade de troca catiônica) efetiva, porém houve aumento de 167% no quantitativo de cargas permanentes nas amostras de solo que receberam o equivalente a 2400 kg ha<sup>1</sup> do remineralizador. As plantas tratadas com soluções contendo substâncias húmicas apresentaram maior absorcão de macronutrientes. Ainda, o uso do remineralizador resultou em menores absorções de Al<sup>3+</sup> e Na<sup>+</sup> nos tecidos vegetais.

**Palavras-chave**: remineralizador, substâncias húmicas, carga superficial, solubilidade, rochagem.

iii

#### ABSTRACT

Brazil is one of the biggest world's producers and exporters. However, in general, Brazilian soils show small natural fertility, making necessary higher amounts in importation of fertilizers, which has direct impact in economy. In addition, soils located in tropical regions show a lower quantity of negative electric charge due to the mineralogy dominated by oxides and low participation of silicate clay minerals. The soil remineralization from the stonemeal practice has been pointed out by the capacity of increasing the electric charges density and providing vegetable nutrients. The stonemeal practice consists in incorporating rocks finely milled to the ground, but its low solubility limits the nutrient release, production mechanisms are needed which increase the solubility of these minerals. The application of humic substances promotes anatomical and biochemical changes on plants, especially expanding the organic acid production and the H<sup>+</sup> extrusion by the roots. The purposes of this study were: 1 – Determine whether the remineralizer addition (nepheline syenite) in a Latosoil typical of Cerrado changes the fertility indicators and the amount of electrical charges in a relatively short period. 2 – Evaluate whether the solution's applications containing humic substances alters the nutrient absorption capacity by corn plants (Zea mays L.). The remineralizer addition enhanced linearly the K<sup>+</sup> levels on the soil, after 60 and 105 application days. The rock was not capable of neutralizing the acidy indices, neither increasing the CEC (Cation-exchange capacity) effective; however, there was an increasing of 167% in the amount of permanent charges in the soil's sample that have received the equivalent to 2400kg ha<sup>-1</sup> of the remineralizer. The plants treated with solutions that carry humic substances showed larger absorption of macronutrients. Still, the remineralizer's use resulted in Al<sup>3+</sup> and Na<sup>+</sup> lower absorptions in vegetable tissues.

**Key Words**: remineralizer, humic substances, surface charge, solubility, stonemeal practice.

### SUMÁRIO

RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI

1.	Introdução	1
	1.1. Uso de fertilizantes solúveis na agricultura e sua problemática	.1
	1.2. Remineralizadores de solos como fonte alternativa de nutrientes	.3
	1.3. Substâncias húmicas como bioestimulantes do crescimento vegetal	.6
	1.4. Cargas elétricas nos solos1	11

3. MATERIAL E MÉTODOS	.15
3.1. Coleta e caracterização do solo empregado no experimento	15
3.2. Coleta e caracterização do remineralizador	.16
3.3. Obtenção e caracterização de ácidos húmicos extraídos	de
vermicomposto de esterco bovino	.19
3.3.1. Obtenção dos ácidos húmicos	. 19
3.3.2. Análises químicas dos ácidos húmicos isolados de	
vermicomposto	20
3.4. Bioensaios	.22
3.4.1. Ensaio de dose-resposta empregando-se ácidos húmicos e	
sementes de milho	. 22

3.4.2. Experimento em casa de vegetação 23
3.5. Análises químicas para determinação dos indicadores de fertilidade do solo
3.6. Determinação de cargas elétricas permanentes e variáveis
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO
4.1. Caracterização dos ácidos húmicos 31
4.1.1. Caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos
4.1.2. Determinação da dose de ácidos húmicos mais eficiente para
o desenvolvimento radicular inicial de sementes de milho
4.2. Caracterização química das amostras do solo incubadas com
4.3 Alterações de indicadores de fortilidade de sele em respesta a aplicação
de remineralizador e na presença de plantas de milho
4.4. Cargas elétricas variáveis e permanentes em solos sob adição de
remineralizador53
4.5. Análises biométricas e químicas das plantas de milho
4.5.1. Avaliações biométricas das plantas
4.5.2. Teores de nutrientes nas plantas 67
5. CONCLUSÕES
6. PERSPECTIVAS FUTURAS
7. REFERÊNCIAS97

### LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AH	Ácidos húmicos	
AF	Ácidos fúlvicos	
Сан	Quantidade de carbono de ácidos húmicos por litro de solução	
MO	Matéria orgânica	
σρ	Carga permanente	
σΗ	Carga variável	
σΤ	Carga total	
LVA	Latossolo vermelho amarelo	
LVAd	Latossolo vermelho amarelo Distrófico	
IV	Infravermelho	
SH	Substâncias húmicas	
UV-VIS	Ultravioleta e região do visível	
СТС	Capacidade de troca catiônica	
TFSA	Terra fina seca a ar	
kDa	Unidade de Massa Atômica	

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização química do Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico
empregado no experimento 16
Tabela 2. Composição química total dos elementos maiores existentes no pó de
sienito nefelínico
Tabela 3. Identificação dos tratamentos
Tabela 4. Composição elementar, razões atômicas H/C, C/N e O/C, acidez
fenólica, carboxílica e total de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de
esterco bovino
Tabela 5. Integração das áreas correspondentes aos grupos funcionais
orgânicos através da análise de ressonância magnética nuclear <sup>13</sup> C
Tabela 6. Valores de pH, acidez potencial (H + Al3+), acidez trocável (Al3+) e
capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T) obtidos dos tratamentos de doses
crescentes do remineralizador, na presença e ausência de Zea mays L. e ácidos
húmicos, antes (a) e depois (d) do primeiro ciclo de cultivo do milho45
Tabela 7. Teores de K <sup>+</sup> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> , e C orgânico dos tratamentos de
dosagens diferentes de remineralizador, na ausência e presença de Zea mays
L. e ácidos húmicos, antes e depois do primeiro ciclo de cultivo 48
Tabela 8. Teores de Fe <sup>3+</sup> ; Cu <sup>2+</sup> ; Zn <sup>2+</sup> e Mn <sup>2+</sup> dos tratamentos de dosagens
diferentes do remineralizador, na ausência e presença de Zea mays L. e ácidos
húmicos antes e depois do primeiro ciclo de cultivo do milho
Tabela 9. Cargas elétricas variáveis, permanentes e totais determinadas pelo
método da adsorção de Cs <sup>+</sup> em amostras de solo submetidos a diferentes
dosagens de remineralizador, antes e depois do 1 ° ciclo de cultivo de milho. 54

viii

Tabela 10. Resumo da análise de variância para os efeitos de AH, R e da interação R x AH para as características biométricas das plantas de milho no primeiro ciclo de cultivo...... 58 Tabela 11. Resumo da análise de variância para os efeitos de AH, R e da interação R x AH para as características biométricas das plantas de milho no Tabela 12. Valores médios das alturas de plantas e diâmetro de caule das plantas dos tratamentos com diferentes doses de remineralizador, na presenca Tabela 13. Análise de variância para macronutrientes em tecidos vegetais das plantas do primeiro ciclo de cultivo, em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador ...... 68 Tabela 14. Análise de variância para macronutrientes em tecidos vegetais das plantas do segundo ciclo de cultivo, em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador..... 69 Tabela 15. Análise de variância para micronutrientes em tecidos vegetais das plantas do primeiro ciclo de cultivo em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador......76 Tabela 16. Teores de Cu<sup>2+</sup> em diferentes partes das plantas de milho e respectivas equações de regressão em função dos tratamentos sem e com Tabela 17. Teores de Zn<sup>2+</sup> em diferentes partes das plantas de milho e respectivas equações de regressão em função dos tratamentos sem e com 

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Atividade da H <sup>+</sup> -ATPase em célula vegetal e acidificação da membrana
plasmática09
Figura 2. Localização geográfica da rocha sienito nefelínico empregada como
remineralizador do solo após processo de moagem17
Figura 3. Imagens do álcali-feldspato sienito nefelínico do projeto Ceraíma. (A)
Afloramento, (B) Detalhe em uma amostra de furo, (C) Fotomicrografia
mostrando Intercrescimento granofírico de cristais de feldspato alcalino 18
Figura 4. Plantio das sementes pré-emergidas de milho após 60 dias da
incubação do solo com remineralizador, após tratamento com soluções contendo
40 mg AH L <sup>-1</sup>
Figura 5. Espectro na região do infravermelho de ácidos húmicos isolado de
vermicomposto
Figura 6. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C de ácidos húmicos
extraídos de vermicomposto de esterco bovino
Figura 7. Desenvolvimento radicular inicial de plântulas de milho na presença
de ácidos húmicos. (A = 20 mg AH L <sup>-1</sup> ; B = 40 mg AH L <sup>-1</sup> ; C = 80 mg AH L <sup>-1</sup> )37
Figura 8. Determinação da dose de ácidos húmicos mais eficiente para o
desenvolvimento radicular inicial de plântulas de milho
Figura 9. Teor de P-PO4 <sup>3-</sup> no solo em função da aplicação de sienito nefelínico.40
Figura 10. Teor K <sup>+</sup> no solo em função da aplicação de sienito nefelínico 42
Figura 11. Teor K <sup>+</sup> no solo em função das doses de remineralizador após 105
dias de incorporação na presença de ácidos húmicos 50
Figura 12. Teor K <sup>+</sup> no solo em função das doses de remineralizador após 105
dias de incorporação 50

Figura 13. Plantas de milho (Zea mays L.) após desenvovimento de 45 dias em
Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico sob adição de reminerailizador 61
Figura 14. Modelos de regressão para os valores de diâmtetro de caule (A),
altura (B) e massa seca de raiz (C) das plantas de milho, com e sem presença
de ácidos húmicos, nas diferentes doses de remineralizador
Figura 15. Modelos de regressão para os valores de massa fresca de caule (A),
folha (B) e raiz (C) das plantas de milho, com e sem presença de ácidos húmicos,
nas diferentes doses de remineralizador66
Figura 16. Teores de P-PO4 <sup>3-</sup> em caule (A) e nas raízes (B) das plantas de milho
(Zea mays L.) com e sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro ciclo de
cultivo70
Figura 17. Teores de P-PO4 <sup>3-</sup> em folha (A), caule (B) e nas raízes (C) das plantas
de milho (Zea mays L.) com e sem tratamento de ácidos húmicos do segundo
ciclo de cultivo71
Figura 18. Teores de K <sup>+</sup> em folha (A) e raíz (B) das plantas de milho (Zea mays
L.), com e sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro ciclo de cultivo, e
teores de K <sup>+</sup> em folha das plantas de milho do segundo ciclo de cultivo (C), 73
Figura 19. Teores de Mg <sup>2+</sup> em folha das plantas de milho (Zea mays L.), com e
sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro (A) e segundo ciclo de cultivo
(B)
Figura 20. Teores de Ca <sup>2+</sup> nas folhas das plantas de milho (Zea mays L.), com e
sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro ciclo de cultivo
Figura 21. Modelos de regressão para teores de Al <sup>3+</sup> em caule (A, B) e nas folhas
(C, D) das plantas de milho no primeiro e segundo ciclo de cultivo

### 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Uso de fertilizantes solúveis na agricultura e sua problemática

Até o século XIX, a adubação dos solos visando a produção de alimentos estava balizada no emprego de cinzas vegetais, ossos de animais e diferentes tipos de resíduos orgânicos (Chagas, 2007). O desenvolvimento de processos industriais a partir da segunda metade do século XIX e início do século XX permitiu o surgimento dos fertilizantes industriais concentrados e altamente solúveis, os quais modificaram drasticamente a forma de produção agrícola. Isto se tornou bastante evidente com a de síntese de amônia a partir de N<sub>2</sub> em escala comercial pelo ciclo de Haber-Bosch (Chagas, 2007), que culminou no aumento do uso de fertilizantes nitrogenados (Heffer & Prudd'homme 2013). Outros nutrientes também tiveram a oferta ampliada devido à processos industriais, tais como o fósforo (P) proveniente de minerais de apatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,OH,CI) que são tratados na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dando origem aos fertilizantes denominados superfosfatos simples e triplo, respectivamente. O cloreto de potássio (KCI) é extraído diretamente de fontes salinas como o Mar Morto, localizado entre Jordânia e Israel, ou em depósitos subterrâneos de rochas sedimentares enriquecidas em minerais como a Silvita (KCI) e a Carnalita (KCI.MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O), especialmente no Canadá e Rússia (Ciceri et al., 2015).

Apesar do aumento em produtividade promovido pela aplicação dos fertilizantes solúveis, há uma séria preocupação relacionada à dependência brasileira junto ao mercado internacional. Dados da Associação Brasileira para a Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas (ANDA) mostram que somente no

ano agrícola de 2014 mais de 24 milhões de Mg de fertilizantes foram importados (ANDA, 2015). Isso demonstra a acentuada dependência externa do país nesses insumos, o que influencia a balança comercial e onera os custos de produção para o agricultor brasileiro. No caso do potássio a situação é ainda mais grave, uma vez que aproximadamente 90% da demanda é suprida por meio de importações do Canadá, Rússia e Belarus (Manning, 2010; 2012).

Outro problema associado ao uso de fertilizantes solúveis relaciona-se aos impactos ambientais negativos que eles podem causar. Devido à elevada solubilidade, esses produtos podem ser lixiviados, especialmente em solos altamente intemperizados e com baixa densidade de cargas, podendo contaminar lençóis freáticos e eutrofizar águas superficiais (Resende et al., 2002). A contaminação por cloretos e nitratos em águas subterrâneas a partir de atividades agrícolas, por exemplo, já foi demonstrada por Andrade et al. (2009) e Vinod et al. (2015). No caso do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, já sua lixiviação para os lençóis freáticos em áreas agrícolas pode alcançar 74,0 kg ha<sup>-1</sup>, valor 76% superior àquele observado em áreas sem atividade agrícola (Vinod et al., 2015).

Fertilizantes solúveis também apresentam alto custo para sua produção, o que coloca à margem do sistema produtivo uma parcela de produtores descapitalizados incapazes de arcar com a aquisição desses produtos. Em outubro de 2015, produtos como o superfosfato simples alcançaram valor médio no estado de São Paulo de R\$ 1361,69/Mg; o termofosfato magnesiano (usado na agricultura orgânica) R\$ 1947,90/Mg e o KCI R\$ 2060,60/Mg. O fertilizante mineral misto cuja fórmula é 20-05-20 (N-P-K), um dos mais empregados em cultivo de grãos e café, alcançou valor médio de R\$ 2062,62/Mg (IEA, 2015). Grande parte desses materiais desembarcam nos portos brasileiros como os de Santos, de Paranaguá e de Vitória, sendo necessário seu transporte para as regiões agrícolas do território nacional, particularmente Mato Grosso, Goiás e Bahia, feito predominantemente por meio rodoviário ou ferroviário.

Os custos logísticos de transporte envolvem o frete, impostos como o ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços), combustível e pedágios e oneram significativamente os fertilizantes e, por conseguinte, a produção agrícola brasileira (Dias & Fernandes, 2006) limitando a competitividade dos produtos brasileiros no mercado internacional. Devido a essa problemática, a busca por jazidas minerais localizadas em território nacional e, principalmente, próximas aos centros de produção agrícola, torna-se necessária.

Além desses problemas citados, alguns segmentos de produção de alimentos como a agricultura orgânica não permitem o emprego de fertilizantes solúveis concentrados (MAPA, 2015). Nesse sentido, o uso de fontes nutrientes com menor solubilidade é fundamental para atender a legislação de produção agrícola orgânica.

### 1.2. Remineralizadores de solos como fonte alternativa de nutrientes

A aplicação de rochas finalmente moídas como fonte de nutrientes foi consagrada na agricultura a partir do uso do calcário, rocha sedimentar formada basicamente por carbonatos e óxidos de cálcio e magnésio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, MgCO<sub>3</sub> e MgO). Seu uso promoveu uma mudança drástica na geografia agrícola brasileira, principalmente em função da capacidade de correção da acidez do solo e da oferta dos nutrientes Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Com a difusão da calagem, mesmo

solos altamente ácidos como aqueles do cerrado puderam ser incorporados ao sistema de produção agrícola (Souza et al., 2001).

A legislação brasileira de fertilizantes e corretivos de acidez descreve os materiais minerais finamente moídos como *remineralizadores*, tendo estes a seguinte definição: *materiais de origem mineral que tenham sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes essenciais para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo (Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, que atualiza a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980). A prática de aplicação de rochas moídas em solos agrícolas, atividade até então denominada rochagem, enquadra-se, portanto, de acordo com a nova legislação, como remineralização do solo.* 

A literatura cita vários exemplos do uso de remineralizadores e sua relação com a melhoria dos indicadores de fertilidade dos solos. Nesse sentido, já foram avaliadas aplicações de rochas fosfatadas contendo minerais de apatitas como fontes de P, rochas basálticas visando o fornecimento de Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e rochas sieníticas potencialmente fornecedoras de K<sup>+</sup> (Escosteguy & Kant, 1998; Bakken et al., 2000; Hinsinger et al., 2001; Manning, 2010; Prates et al., 2010; Ribeiro et al., 2010; Welter et al., 2011; Labib et al., 2012; Duarte et al., 2013; Souza et al., 2013).

Uma característica importante em relação ao uso de remineralizadores é a lenta liberação (ou solubilização) dos nutrientes contidos nas rochas em relação aos fertilizantes industriais, o que possibilita a oferta gradativa ao solo, reduzindo as perdas por lixiviação (Van Straaten, 2006). De outra forma, a baixa

concentração de nutrientes é apontada como desvantagem, exigindo que grandes quantidades do material sejam aplicadas, especialmente em culturas de ciclo curto (Harley & Gilkes 2000; Hildebrand & Shack-Kichner, 2000; Van Straaten, 2006).

Procedimentos diferenciados têm sido propostos como capazes de reduzir as características negativas apresentadas pelos remineralizadores, ampliando sua eficiência agronômica. Por exemplo, a moagem fina das rochas associada a aplicações de ácidos orgânicos como ácidos cítrico e oxálico ampliou em mais de 300% a liberação de K<sup>+</sup> proveniente de rochas vulcânicas existentes no estado do Rio Grande do Sul (Ramos et al., 2015). O teor de K<sup>+</sup> advindo de rocha metamórfica (xisto) foi aumentado entre 12 e 38 vezes em função da aplicação conjunta do fungo *Aspergilus fumigatos*, microrganismo capaz de exsudar grande quantidade de ácidos orgânicos (Lian et al., 2008). Uma série de trabalhos também evidenciou aumento da solubilização de nutrientes provenientes de rochas finamente moídas a partir do uso combinado de microrganismos e materiais orgânicos em decomposição (Busato et al., 2012; El-Seoud & Megeed, 2012; Sousa et al., 2013; Lopes et al., 2014).

Outra possibilidade ainda pouco explorada para aumentar a solubilização de remineralizadores está associada à potencializar a ação das próprias plantas no ambiente de cultivo. Isto porque alguns compostos naturais presentes nos solos, tais como as substâncias húmicas (SH), podem promover modificações anatômicas e bioquímicas nas plantas que resultam em maior absorção, assimilação e distribuição dos nutrientes (Nardi et al., 1991; Canellas et al., 2002; Neri et al., 2002; Zandonadi et al., 2007; Baldotto et al., 2010; Zandonadi et al., 2013; Denre et al., 2014; Fan et al., 2014;

Canellas & Olivares, 2014; Canellas et al., 2015). Estas substâncias têm sido nomeadas bioestimulantes do crescimento vegetal.

### 1.3. Substâncias húmicas como bioestimulantes do crescimento vegetal

As SH estão entre os materiais mais amplamente distribuídos no planeta e tem sido descritas como um produto estável resultante de transformações químicas e físicas de resíduos orgânicos vegetais e animais promovidas pela ação de microrganismos (Stevenson, 1994; Canellas et al., 2015). Gerações de cientistas defenderam por décadas a ideia de que a sua formação seria o resultado da preservação seletiva de componentes vegetais como a lignina, em função da sua recalcitrância à degradação, dando origem a um produto capaz de permanecer por um longo tempo no solo e cuja dimensão e massa molecular seria compatível com macromoléculas vegetais (Stevenson, 1994). A via de formação por meio de recalcitrância bioquímica, entretanto, tem sido questionada e um conceito supramolecular, baseado na ideia de que as SH seriam uma organização de agregados de pequenas dimensões e grande variação na composição química foi apresentado por Piccolo (2002). Nessa visão, pequenas unidades de diferentes compostos orgânicos estariam conectadas por interações fracas e fortes (van der Waals,  $\sigma$ - $\sigma$ , ligações de H), resultando numa macromolécula somente aparente.

Independente da aceitação de uma ou outra teoria, é vasta a literatura que associa os teores dessas substâncias a um status de qualidade do solo, com potencial para determinar a sua capacidade de dar suporte a um vigoroso crescimento vegetal. Isso decorre de uma atuação multifuncional que pode resultar, por exemplo, em maior agregação das partículas do solo, maior retenção de água e troca de gases (Spaccini & Piccolo, 2012), maior capacidade de retenção reversível de cátions (Stevenson, 1994), controle efetivo da disponibilidade de metais potencialmente tóxicos e moléculas xenobióticas (Halim et al., 2003; Sutton & Sposito, 2005; Sannino et al., 2013), regulação de enzimas (Mazzei et al., 2013), armazenamento de nutrientes vegetais (Busato et al., 2005; Fu et al., 2013) e atuação como fitohormônios vegetais (Schnitzer & Poapst, 1967; Muscolo et al., 1998; Nardi et al., 2000; Canellas et al., 2002; Elena et al., 2009, Zandonadi et al., 2010; Aguiar et al., 2013; Canellas & Olivares, 2014; Canellas et al., 2015).

As SH não possuem fórmula molecular definida nem propriedades físicoquímicas únicas, por exemplo, massa molar, constantes de acidez entre outras. Suas características funcionais dependem fortemente de sua origem e dos processos que levaram à sua formação. Essas substâncias podem ser operacionalmente segmentadas em três diferentes frações, com base na sua solubilidade em diferentes valores de pH (Stevenson, 1994): a fração insolúvel em meio alcalino e ácido é denominada humina; a fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido denomina-se ácidos húmicos (AH) e aquela solúvel em qualquer valor de pH ácidos fúlvicos (AF) (IHSS, 2014). As propriedades funcionais são referentes aos grupos ligantes presentes na molécula húmica, logo, possuem alta relação com o tipo de material orgânico que deu origem àquela molécula (Buffle, 2010).

A estrutura química das SH usadas como bioestimulante do crescimento vegetal, portanto, pode alterar a magnitude dos efeitos. Em geral, melhores respostas têm sido observadas a partir do uso de SH obtidas de compostos e

vermicompostos quando comparados àqueles obtidos de materiais minerais, como leonardita, por exemplo (Canellas et al., 2015).

# 1.3.1. Efeitos da aplicação de soluções contendo substâncias

### húmicas em plantas

Diversos trabalhos permitiram observar alterações fisiológicas e morfológicas em plantas a partir da adição de soluções contendo SH. Particularmente, são bem relatados os efeitos sobre o crescimento radicular (Canellas et al., 2002; Zandonadi et al., 2010; Busato et al., 2010; Aguiar et al., 2013). Recentemente, Rose et al. (2014) utilizaram meta-análise para demonstrar que diferentes espécies vegetais apresentaram aumento médio de 22% na massa radicular após aplicação de SH exógenas ao solo. Um dos principais mecanismos bioquímicos alterados pelas SH é a hidrólise do ATP (trifosfato de adenosina), um nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia na célula (Taiz & Zeiger, 2013). A bomba de prótons é o transporte ativo H<sup>+</sup> do citosol para parede celular e tonoplastos, podendo ocorrer redução de até duas unidades de pH comparado ao citosol (Taiz & Zeiger, 2013). Com a diferença de potencial eletroquímico entre parede celular e citosol, forças propulsoras ocasionam transporte de K<sup>+</sup> e de outros cátions para o interior das células (Figura 1).



Figura 1 - Atividade da H<sup>+</sup>-ATPase em célula vegetal e acidificação da membrana plasmática (Taiz & Zeiger, 2013).

Acréscimos de 140% na atividade de H<sup>+</sup>-ATPase com a aplicação de soluções contendo 25 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-1</sup> em raízes de alface foram observados por Rodda et al. (2006). Em raízes de milho, Dobbss et al. (2010) relataram acréscimos de 120 a 208% da atividade H<sup>+</sup>-ATPase com aplicação de 20 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-1</sup>. A adição de soluções contendo 20 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-1</sup> em plântulas de milho também resultou em acréscimo de até 50% nos sítios de mitose, três vezes mais matéria fresca de raiz e atividade da enzima H<sup>+</sup>-ATPase na membrana plasmática, além de aumento de 540% na área superficial radicular (Zandonadi et al., 2007). A adição de AH extraídos de diferentes solos de origem vulcânica também resultou em maior produção de ácido cítrico e de enzimas piruvato-quinase pelas plantas (Nardi et al., 2007).

Aumentos na exsudação de ácidos orgânicos também foram observados por Canellas et al. (2008), a partir da adição de soluções contendo 50 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-</sup> <sup>1</sup>, na ordem de 225, 175 e 325% para ácido oxálico, cítrico e tartárico, respectivamente. Canellas et al. (2002) testaram AH proveniente de vermicomposto durante a fase inicial de germinação de sementes de milho e observaram crescimento 50% superior na raiz principal e aproximadamente 100% maior atividade de H<sup>+</sup>-ATPase nas plântulas que receberam 40 mg AH L<sup>-1</sup>.

Testes de atividade de H<sup>+</sup>-ATPase por P sensível a vanadato demostraram 3 vezes mais atividade da bomba de prótons após adição de soluções contendo 4 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-1</sup>em plantas de milho e *Arabidopsis thaliana*e, resultando em crescimento de até 100% no número de raízes laterais (Canellas, 2010). Aguiar et al. (2013) observaram que a atividade da enzima H<sup>+</sup>-ATPase foi 3 vezes superior (30/10 µmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup> raiz seca) em plântulas de milho tratadas com 20 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-1</sup>. Além disso, Baldotto et al. (2010) observaram aumentos nos conteúdos nutricionais de N, P, K, Ca e Mg em plantas de abacaxizeiro "Vitória" tratadas com soluções contendo AH durante a fase de aclimatação da planta.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular excretados pelas raízes das plantas apresentam grupos carboxílicos que estão associados à mobilização e absorção de nutrientes, à proliferação microbiana na rizosfera, à desintoxicação causada por metais e à dissolução dos minerais no solo (Jones, 1998; Wang et al., 2000; Moritsuka et al., 2004; Badri & Vivanco, 2009). Como a quantidade exsudada de ácidos orgânicos em presença de SH pode ser aumentada, é possível que ocorra aumento na solubilização de nutrientes provenientes de remineralizadores adicionados aos solos, e a formação de

minerais secundários com alta quantidade de cargas elétricas. Com isso, a eficiência agronômica deste insumo seria ampliada, favorecendo a absorção de nutrientes pelas plantas. Até o momento da confecção desta revisão, entretanto, não foram encontrados trabalhos enfocando este tema específico.

#### 1.4. Cargas elétricas nos solos

Além de aumentar a oferta de nutrientes nos solos agrícolas, a adição de remineralizadores apresenta potencial ainda não averiguado para a geração de cargas elétricas. Naturalmente, o desenvolvimento de cargas elétricas nos solos pode ocorrer por dois mecanismos. Primeiro, substituições isomórficas de íons de maior valência existentes em uma das camadas estruturais dos minerais secundários (Exemplo Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> nas camadas tetraédricas de siloxanos) por outros de menor valência originam as cargas elétricas estruturais ou permanentes -  $\sigma_p$  (Bollan et al, 1999; Fontes et al., 2001; Sposito, 2008). Além das cargas permanentes, existem também cargas dependentes do pH do meio, originadas da protonação ou desprotonação de grupos OH<sup>-</sup> localizado nas superfícies dos minerais (Parks & Bruyn 1962; Fontes et al., 2001). De acordo com atividade dos íons H<sup>+</sup> da solução do solo, óxidos de ferro e óxidos de alumínio são os materiais minerais que mais apresentam este tipo de carga, dando origem às cargas superficiais do tipo variável ( $\sigma_H$ ). A guantidade de cargas permanentes e variáveis rege a dinâmica dos íons na solução do solo, favorecendo ou não eventos indesejados como a lixiviação de nutrientes aplicados via fertilização.

Argilominerais secundários como a ilita, a montmorilonita e a vermiculita apresentam grande quantitativo de  $\sigma_{\rm p}$  enquanto os óxidos de ferro e alumínio,

além da matéria orgânica, desenvolvem majoritariamente  $\sigma_{H}$ . Alguns minerais como a caulinita podem apresentar os dois tipos de carga (Bollan et al.,1999). A carga total de superfície ( $\sigma_{T}$ ) é determinada pelo somatório das cargas permanentes e variáveis presentes e é obtida da seguinte equação (Uehara & Gilman, 1981).

$$\sigma_{\rm p} + \sigma_{\rm H} = \sigma_{\rm T} \tag{1}$$

Além das cargas das superfícies dos minerais da fração argila há também as cargas provenientes dos íons adsorvidos pelos minerais, que são classificados de acordo com a forma de adsorção. São os complexos de esfera externa e interna e os íons difusos. Os íons de esfera interna são íons ligados diretamente à superfície do mineral, seja por ligação iônica ou covalente, resultando na adsorção específica (McBrigde, 1989, 1994). Denomina-se esfera externa o processo em que íons são complexados havendo pelo menos uma molécula de água entre adsorvente e adsorvato e os íons difusos são os que estão fora da camada de Stern, ou seja, difusos na dupla camada elétrica (Fontes et al., 2001; Alleoni et al., 2009).

Alguns métodos já foram propostos para a determinação do quantitativo das cargas superficiais das partículas do solo, destacando-se a titulação potenciométrica, a retenção ou adsorção iônica, as técnicas eletrocinéticas, a titulação salina e a técnica de adição mineral (Camargo & Alleoni, 2006). Os dois primeiros apresentam facilidade operacional e quantificam atributos importantes para o estudo eletroquímico do solo (Camargo & Alleoni, 2006). Ainda pouco utilizada é a técnica de quantificação das cargas do solo utilizando-se a adsorção de Cs<sup>+</sup> (Anderson & Sposito, 1991).

O método de adsorção de Cs<sup>+</sup> compreende a saturação do solo com soluções de CsCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> com posterior secagem para aumentar a seletividade do Cs<sup>+</sup> adsorvido no sistema, principalmente por formação de complexos de esfera interna. É então promovida a troca iônica do Cs<sup>+</sup> adsorvido dos grupos funcionais de superfície, como as hidroxilas, com solução de LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>(Li<sup>+</sup>), uma vez que o Li<sup>+</sup> só possui capacidade de remover o Cs<sup>+</sup> dos sítios de carga variável. Esses grupos exibem uma menor preferência pelo Cs<sup>+</sup> em relação ao Li<sup>+</sup>. O Cs<sup>+</sup> remanescente ainda adsorvido é deslocado com solução de NH<sub>4</sub>OAc 1,0 mol L<sup>-1</sup>, possibilitando a quantificação de cargas permanentes em função da capacidade do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> penetrar nos poros ditrigonais de superfícies siloxanas (Anderson & Sposito, 1991).

Apesar de possibilitar a determinação conjunta das cargas permanentes e variáveis no solo, este método tem sido pouco utilizado, havendo poucos relatos na literatura empregando-se esta técnica em solos brasileiros. Dentre as publicações existentes, observa-se o trabalho realizado por Weber et al. (2005), que determinaram 5,8 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de carga permanente na camada superficial de um Latossolo Amarelo Ácrico; 11,7 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> em um Latossolo Vermelho Acriférrico textura argilosa; 10,4 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para um Latossolo Vermelho Acriférrico textura média e 10,6 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para um Latossolo Amarelo Acriférrico. Busato et al. (2012b) também empregaram o método de adsorção de Cs<sup>+</sup> e determinaram 5,0 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de carga permanente em um Latossolo Amarelo Eutrófico típico. Estes valores foram inferiores aos observados por Weber et al. (2005) em um Nitossolo Vermelho Eutroférrico (51,1 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>). Já

Anderson & Sposito (1991) determinaram 698 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> no quantitativo de cargas permanentes para o mineral montmorilonita. Num trabalho mais recente, Cunha et al. (2014) determinaram um quantitativo de cargas permanentes em solos do estado de Pernambuco na ordem de 65,6 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, para Argissolo Vermelho-Amarelo, e de 10,9 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1,</sup> para um Latossolo Amarelo.

Solos tropicais altamente intemperizados tendem a apresentar maior quantitativo de cargas variáveis em relação às cargas permanentes devido à sua mineralogia dominada por óxidos de Fe e Al (Fontes et al., 2001). Anderson & Sposito (1991) determinaram 20,3 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de carga variável e apenas 0,3 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para carga permanente em Latossolo Vermelho Distrófico. Weber et al. (2005) observaram que as cargas variáveis representam entre 65 e 78% da carga total em diferentes Latossolos, independentemente da profundidade de amostragem dos solos.

A adição de minerais primários e secundários menos intemperizados a partir do uso de remineralizadores pode alterar o quantitativo de cargas em solos altamente intemperizados, resultando em aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e consequente redução das perdas de nutrientes.

A hipótese contida no presente trabalho é que a adição de um remineralizador (sienito nefelínico) em Latossolo Vermelho-Amarelo (típico da paisagem edáfica do cerrado) altera os indicadores de fertilidade e o quantitativo de cargas elétricas no solo num período de tempo relativamente curto. Além disso, hipotetiza-se que a adição de soluções contendo AH em plantas de milho acelere a solubilização de nutrientes provenientes do remineralizador devido ao

aumento físico e da atividade bioquímica pelas raízes, favorecendo a nutrição vegetal.

### 2. OBJETIVOS

Objetivo Geral: avaliar se a aplicação de substâncias húmicas e remineralizador altera a química e absorção de nutrientes num Latossolo Vermelho-Amarelo de baixa fertilidade.

Objetivos específicos: 1) determinar se a adição de um remineralizador (sienito nefelínico) em um Latossolo típico do Cerrado altera os indicadores de fertilidade e o quantitativo de cargas elétricas em num período relativamente curto após a aplicação; 2) avaliar se a aplicação de soluções contendo ácidos húmicos altera a capacidade de absorção de nutrientes por plantas de milho (*Zea mays* L.).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### 3.1. Coleta e caracterização do solo empregado no experimento

O solo utilizado está localizado na Embrapa Cerrados, entre os paralelos  $15^{\circ}36'25,80"$  S e  $15^{\circ}36'28,14"$  S e os meridianos  $47^{\circ}44'49,63"$  O e  $47^{\circ}44'47,76"$  O. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico - LVAd (EMBRAPA, 2013), e apresentou textura muito argilosa quando analisado pelo método da pipeta (EMBRAPA, 2009) (668,7 ± 1,6 g kg<sup>-1</sup> de argila,  $39,5 \pm 0,6$  g kg<sup>-1</sup> de silte e  $292 \pm 1$  g kg<sup>-1</sup> de areia). Foram coletadas aproximadamente 2 Mg de terra, em um quadrante 2,0 x 2,0 m. A camada superficial foi retirada, utilizando-se apenas a camada subsuperficial, entre 0,4 e

0,6 m de profundidade. Após a coleta, o solo foi passado em peneira com malha de 2 mm, quarteado manualmente e acondicionado em sacos plásticos. Três amostras contendo aproximadamente 0,2 kg foram também obtidas para a realização das análises químicas para fins de fertilidade, sendo determinados os teores de C orgânico, K<sup>+</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>, Al trocável (Al<sup>3+</sup>) e acidez potencial (H+Al<sup>3+</sup>), assim como a soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T) e efetiva (t), de acordo com EMBRAPA (2009). O resultado dessa caracterização é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1 –** Caracterização química do Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico empregado no experimento.

Determinação	Unidade	Valor
Carbono orgânico	g kg <sup>-1</sup>	16,6 ± 1,4
Fósforo disponível (P-PO43-)	mg dm <sup>-3</sup>	$2,8 \pm 0,3$
Potássio trocável (K <sup>+</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	31,0 ± 3,1
Cálcio + magnésio trocáveis	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	$1,0 \pm 0,2$
Acidez ativa (pH)	-	$5,2 \pm 0,1$
Acidez potencial (H+Al <sup>3+</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	$4,2 \pm 0,2$
Soma de bases (SB)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	$1,2 \pm 0,2$
Acidez trocável (Al <sup>3+</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	$0,1 \pm 0,0$
CTC potencial (T)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	$5,4 \pm 0,5$
CTC efetiva (t)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	$1,2 \pm 0,1$
Saturação de bases (V)	%	$22,0 \pm 0,1$

CTC potencial – SB + (H+Al<sup>3+</sup>); CTC efetiva –SB + Al<sup>3+</sup>; Soma de Bases – K<sup>+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>

### 3.2. Coleta e caracterização do remineralizador

A rocha utilizada como remineralizador foi classificada como Sienito nefelínico (Rosa, 1999). A coleta foi realizada no município de Guanambi, cerca de 675 quilômetros a oeste de Salvador, Bahia, Brasil, (O local faz parte do projeto Ceraíma idealizado pela Empresa Terrativa Recursos Minerais S.A., que tem como objetivo a exploração e comercialização dos recursos naturais da região). A Figura 2 apresenta um mapa de localização do local de extração.



Figura 2- Localização geográfica da rocha sienito nefelínico empregada como remineralizador do solo após processo de moagem.

Após à coleta com martelo geológico e armazenamento em sacos plásticos, a rocha foi triturada em moinho de bolas e passada em peneira de 0,100 mm de malha. Análises de difração de raios-X e petrográfica realizadas por Rosa (1999) demonstraram que o material é formado por feldspato alcalino microclina (77,0%), biotita (11%) e clinopiroxênio (11%). Anfibólio, titanita, magnetita, nefelina e apatita ocorreram como minerais acessórios (<1% cada). A textura do material é fanerítica e inequigranular. O intercrescimento granofírico entre os cristais de feldspatos alcalinos microscópicos demonstrou que o

material foi formado a partir de um acelerado resfriamento do magma, característica predominante em feldspatos alcalinos (Figura 3).



Figura 3 - Imagens do álcali-feldspato sienito nefelínico do projeto Ceraíma. (A) Afloramento, (B) Detalhe em uma amostra de furo, (C) Fotomicrografia mostrando Intercrescimento granofírico de cristais de feldspato alcalino.

Para análise química da rocha, amostras contendo 0,5 g passaram por fusão alcalina em 1,5 g NaOH (Sigma Aldrich) como fundente, adicionado em cadinho de níquel à fusão em 450°C por 45 minutos. Posteriormente, diluiu-se o extrato em 50 mL de solução HCI 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Para a determinação de Na<sup>+</sup> foi empregada a mesma quantidade de amostra digerida em solução conhecida como água régia (3 mL de HNO<sub>3</sub> + 7 mL de HCl concentrado), com aquecimento por 4 horas a 180°C. Os resultados foram certificados a partir da análise do padrão BG1 - Basalto, padronizando o mesmo procedimento para a amostra onde os elementos Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> nas soluções de ataque foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (Janasi et al.,1995). Os elementos K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> foram quantificados por espectrofotometria de chama em absorção atômica (AAS) e o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por colorimetria, em 660 nm, após formação do complexo fósforomolibdênio na presença de ácido ascórbico como redutor (Embbrapa, 2009). Os resultados se encontram na Tabela 2. Pelo teor de K<sub>2</sub>O verificado (acima de 10%), a rocha foi classificada como ultrapotássica (Foley et al., 1987).

Substâncias Elementares	Teor (mg g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	539,0 ± 12,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	179,0 ± 3,0
K <sub>2</sub> O	$125,0 \pm 0,3$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$70,0 \pm 1,0$
CaO	$34,0 \pm 6,0$
MgO	19,0 ± 1,5
Na <sub>2</sub> O	$18,0 \pm 0,4$
TiO <sub>2</sub>	$7,6 \pm 0,6$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$6,7 \pm 0,2$
ZnO	$2,1 \pm 0,4$
MnO	0,6 ± 0,1
BaO	$6,0 \pm 0,2$

 Tabela 2 - Composição química total dos elementos maiores existentes no pó

 de signito nefelínico

# 3.3. Obtenção e caracterização de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de esterco bovino

### 3.3.1. Obtenção dos ácidos húmicos

Para a obtenção dos AH, inicialmente realizou-se um processo de vermicompostagem de esterco bovino utilizando-se minhocas da espécie *Eisenia foetida*, popularmente conhecidas como vermelhas da Califórnia. Uma pilha de esterco fresco permaneceu em processo de compostagem por aproximadamente 30 dias, sendo umedecida semanalmente e revirada a cada
15 dias. Após essa etapa, o material compostado foi colonizado com minhocas numa proporção aproximada de 1000 minhocas por m<sup>3</sup>. O material não foi mais revolvido, sendo apenas umedecido em frequência semanal. A coleta do vermicomposto foi realizada 100 dias após o início do processo, quando a pilha de esterco não apresentava as características da matéria-prima original.

Os AH foram obtidos do vermicomposto utilizando-se o procedimento descrito por Santos et al. (2008). Resumidamente, utilizou-se NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como solvente na razão vermicomposto/extrator de 1:20 (p:v), sob agitação por pelo menos 6 horas. A separação das SH solúveis do material que ficou insolúvel em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi realizada inicialmente por decantação e posteriormente por centrifugação. Os AH foram separados dos ácidos fúlvicos (AF) por meio de redução do pH da solução contendo as SH até 1,5-2,0 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>. Procedeu-se então à redissolução e precipitação dos AH com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, por três vezes, visando a remoção de impurezas minerais. Os AH foram então lavados com água até teste negativo com AgNO<sub>3</sub> e submetidos a diálise contra água destilada em membranas de "cut-off" 14 kDa até que a condutividade elétrica da água utilizada fosse semelhante àquela obtida em

## 3.3.2. Análises químicas dos ácidos húmicos isolados de vermicomposto

3.3.2.1. Análise elementar e determinação da acidez fenólica, carboxílica e total

Foram determinados os teores de C, N e H e O nos AH utilizando-se analisador elementar automático (2400 Elemental Analyzer, Perkin Elmer,

20

Walthan, Massachusetts, USA). A determinação das acidezes fenólica e carboxílica foi realizada por titulação em presença de Ca(COO)<sub>2</sub> ou Ba(OH)<sub>2</sub> (Schnitzer & Gupta, 1965). Para acidez fenólica, 50 mg de AH foram colocados em erlenmeyer de 250 mL juntamente com 50 mL de solução de Ca(COO)<sub>2</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup>, em água livre de CO<sub>2</sub>. O material foi então agitado por 24 h com posterior filtração em papel faixa azul (poros de 0,125 mm, filtração lenta). O resíduo foi lavado com água livre de CO<sub>2</sub> em pequenos jatos com auxílio de pisseta. A mistura (filtrado + água de lavagem) foi titulada com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizado. A variação do pH foi acompanhada com auxílio de um pHmetro (Tec 5, TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil), até pH 9,8±0,2. Para acidez total, 50 mg de AH foram acondicionados em erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 50 mL Ba(OH)<sub>2</sub> 0,125mol L<sup>-1</sup>, agitando-se por 24 h. A suspensão foi filtrada em papel filtro faixa azul e o resíduo lavado com água livre de CO2. A mistura (filtrado + água de lavagem) foi titulada com solução padronizada de HCI 0,05mol L<sup>-1</sup>. A titulação foi acompanhada com auxílio de um pHmetro (Tec 5, TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil) até pH 8,4±0,1.

#### 3.3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Foi realizada usando a amostra liofilizada dos AH, na faixa de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se pastilhas com 1 mg de AH em 100 mg de KBr. A pastilha foi acoplada ao espectrômetro (Varian FT-IR 660, Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, USA) para leitura e os dados obtidos foram tratados graficamente pelo programa Origin 8.0.

#### 3.3.2.3. Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C

Foi realizada com a finalidade de identificar os principais grupamentos de carbono presentes nos AH. Para isto, foi utilizado o espectrômetro (NMR Varian Mercury Plus spectrometer 7.05 T, Varian, Palo Alto, Califórnia, USA), operando a 75.46 MHz para <sup>13</sup>C. As amostras foram acondicionadas em rotor de zircônio e um parâmetro de 5000 ± 1 Hz de giro foi utilizado. Os espectros de RMN <sup>13</sup>C foram obtidos utilizando polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CPMAS), com tempo de aquisição de 50 ms, decaimento de 3,0 s e tempo de contato de 1,0 ms. Os resultados sofreram um processo de transformação (Transformada de Fourier) e o software ACD/Labs NMR foi utilizado para a manipulação dos espectros. As seguintes regiões do espectro foram definidas: 0-46 ppm (C-alquil); 47-66 ppm (C-metoxil); 67-111 ppm (C-O-alquil/C-di-O-alquil); 112-141 ppm (C-aromático); 142-164 ppm (C-fenol); 165-188 ppm (C-carboxil).

#### 3.4. Bioensaios

3.4.1.Ensaio de dose-resposta empregando-se ácidos húmicos e sementes de milho

Sementes de milho (Zea mays L.) foram testadas quanto ao crescimento inicial em presença de soluções contendo doses crescentes de AH. Inicialmente, as sementes foram colocadas para germinar em papel germitest, em câmara tipo BOD - Biochemical Oxigeny Demand (TE-371, TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil) com temperatura, umidade e luminosidade controladas. As plântulas emergidas foram coletadas e acondicionadas em recipientes contendo soluções com 0, 20, 40, 80 e 160 mg AH L<sup>-1</sup>, permanecendo em BOD por 10 dias. Solução

nutritiva Hogland diluída (1/4 da força) foi aplicada a cada 2 dias em todos os tratamentos. A área radicular das plantas foi então determinada utilizando-se o programa de processamento de imagens ImageJ<sup>®</sup> e o número de raízes laterais emergidas foi determinado por contagem com auxílio de lupa. Essas informações foram utilizadas para determinar a dose com maior efeito sobre o crescimento inicial das plântulas.

#### 3.4.2. Experimento em casa de vegetação

Amostras do LVAd foram acondicionadas em vasos de polietileno com capacidade para 14 dm<sup>3</sup> e diferentes doses do remineralizador foram aplicadas. A definição das doses levou em consideração o teor de K<sub>2</sub>O total presente no material mineral, em função da alta concentração deste nutriente no material (Tabela 2). Assim, as amostras do solo receberam doses equivalentes a 0, 75, 150, 225 e 300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> (ou 600, 1200, 1800 e 2400 kg de remineralizador ha<sup>-1</sup>). O material permaneceu em casa-de-vegetação por um período de 60 dias, com aplicação de 0,5 L de água a cada 2 dias.

Para o plantio, sementes de milho foram previamente submergidas em 500 mL de solução NaClO<sub>4</sub> 1% por 30 minutos, sendo então lavadas 3 vezes em água purificada por processo de osmose reversa e acondicionadas em papéis de germinação previamente autoclavados. O material permaneceu por 48 horas em câmara tipo BOD (TE-371, TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil) intercalando fotoperíodo de luz/escuro por 12 horas, à temperatura de 20°C. Após esse período, as sementes foram divididas em dois grupos. Um primeiro grupo em que as sementes foram acondicionadas em papéis de germinação embebidos em solução contendo 40 mg AH L<sup>-1</sup>, dose-resposta ótima observada

previamente e descrita no tópico 3.4.1. Esta solução foi preparada pela solubilização de 40 mg de AH em 50 gotas KOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>, completando o volume para 1 L. O pH da solução foi ajustado para a faixa entre 6,4 e 6,8 com gotas de HCI 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Um segundo grupo de sementes foi acondicionado em papéis de germinação que sofreram adições das mesmas soluções, entretanto, sem a presença de AH (controle).

Após a emissão das raízes iniciais, as plântulas foram transferidas para os vasos preenchidos com solo e remineralizador (Figura 4), configurando os tratamentos apresentados na Tabela 3. O experimento seguiu um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, totalizando 60 observações. Em todos os tratamentos, foi realizada adubação nitrogenada na dose de 100 kg de N ha<sup>-1</sup>, empregando-se (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (21% de N). Nos tratamentos que receberam sementes tratadas com AH, aplicaram-se 100 mL de solução de 40 mg AH L<sup>-1</sup> com 15 e 25 dias após o plantio por vaso, essa quantidade também foi adicionada no tratamento sem planta (RA). Foram realizados dois cultivos sucessivos de 45 dias, com espaço de tempo de 15 dias entre eles.

	Doses de remineralizador (kg K <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup> )								
Tratamentos	0	75	150	225	300				
Rem* + Planta (RP)	0 RP	75 RP	150 RP	225 RP	300 RP				
Rem + Planta + 40 mg AH L <sup>-1</sup> (RPA)	0 RPA	75 RPA	150 RPA	225 RPA	300 RPA				
Rem + 40 mg AH L <sup>-1</sup> (RA)	0 RA	75 RA	150 RA	225 RA	300 RA				
Rem (R)	0 R	75 R	150 R	225 R	300 R				

Tabela 3 – Identificação dos tratamentos.

\* Rem = remineralizador



**Figura 4 -** Plantio das sementes pré-emergidas de milho após 60 dias da incubação do solo com remineralizador, após tratamento com soluções contendo 40 mg AH L<sup>-1</sup>.

#### 3.4.2.1. Análises físicas e químicas das plantas.

Ao final de cada cultivo depois de 45 dias e apresentando 4 pares de folhas, foram determinados a altura até a primeira folha do cartucho, utilizandose régua graduada, e o diâmetro do caule, com paquímetro digital. As plantas foram então coletadas e divididas em parte aérea e radicular. A parte aérea foi subdividida em caule e folhas para medida de massa fresca. As raízes, anteriormente à esta determinação, foram lavadas com água de osmose reversa para retirada de solo impregnado, como posterior secagem em papel toalha. Após, ambas partes foram pesadas em balança analítica e o material foi acondicionado em estufa de circulação de ar forçado à temperatura de 65 ºC até massa constante, visando a determinação da massa seca.

Após a determinação da matéria seca em balança analítica (AG - 200, Gehaka, São Paulo, Brasil) o material vegetal foi triturado em moinho de facas (Willy, Solab, Piracicaba, Brasil) para a determinação dos teores de nutrientes presentes nos tecidos vegetais. Para isto pesaram-se 100 mg do material triturado, adicionando-se a mistura digestora (7mL HNO<sub>3</sub> + 3 mL HCl). O material foi submetido à temperatura de 180 °C em bloco digestor. Após, o material foi resfriado à temperatura ambiente e diluído em 10 vezes com água purificada de osmose reversa para leitura em espectrometria de emissão atômica (MP-4700, Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, USA) (Embrapa, 2009). Foram determinados os teores de Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Na<sup>+</sup>. Além disso, foi determinado o teor de P-PO4<sup>3-</sup> por colorimetria, após a formação do complexo fósforo-molibdênio na presença de ácido ascórbico como redutor.

Para essa fase do trabalho, no delineamento experimental para as plantas foi utilizado o esquema fatorial 5x2 com três repetições, sendo cinco doses de remineralizador (0, 75, 150, 225 e 300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>), com e sem aplicação de solução contendo AH.

# 3.5. Análises químicas para determinação dos indicadores de fertilidade do solo.

As avaliações químicas para fins de fertilidade do solo foram realizadas conforme EMBRAPA (2009). Aproximadamente 200 g de cada unidade experimental foram coletados com auxílio de cano PVC de 0,5 m de

comprimento, retirando o solo da região central de cada vaso, com remoção usando espátula e armazenados em sacos plásticos. Nos vasos onde houve plantio, realizou-se primeiro a retirada das plantas e o solo foi homogeneizado antes da coleta. Após, o material foi colocado para secagem ao ar e passado em peneira com malha de 2 mm, configurando a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Foram determinados: P-PO43- disponível, K+ trocável, Cu2+, Zn2+, Mn2+ e  $Fe^{3+}$  trocáveis (extraídos em: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, 1:10); Ca<sup>2+</sup>+Mq<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> trocáveis (extraídos em: KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, 1:10) e H+Al<sup>3+</sup> (extraídos em: CaOAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em pH 7, 1:7,5). O teor de C orgânico foi determinado pelo método do K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. O pH foi determinado por meio da leitura em potenciômetro na suspensão de solo e água (1:2,5). Os teores de P disponíveis foram obtidos por colorimetria (U-2910, VWR, São Paulo, Brasil) após a formação do complexo fósforo-molibdênio, na presença de ácido ascórbico como redutor. Os teores de K<sup>+</sup> trocável foram obtidos utilizando-se fotometria de chama (DM - 62, SPLabor, Presidente Prudente, Brasil). Os teores de Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> foram obtidos por extração com solução KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> tituladas com Na<sub>2</sub>EDTA na presença de negro de eriocromo e o teor de Al<sup>3+</sup> por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L-1, em presença de azul de bromotimol. A soma de bases (SB) foi obtida a partir dos teores de Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> e a CTC em pH 7,0 por meio da soma SB + H+Al<sup>3+</sup>. Foi analisado uma amostra por vaso de planta totalizando 60 observações.

#### 3.6. Determinação de cargas elétricas permanentes e variáveis.

O quantitativo de cargas permanentes e variáveis foi determinado pelo método de adsorção de Cs<sup>+</sup> (Anderson & Sposito, 1991). Para isto, foram pesados 2 g de solo, sendo transferidos para tubos de centrífuga tipo "falcon" com capacidade para 50 mL. As amostras de solo foram saturadas com Cs<sup>+</sup> pela adição sucessiva de 25 mL de solução de CsCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O extrato foi agitado por 30 minutos em agitador orbital horizontal, depois centrifugado a 8000 rpm, por 3 minutos, sendo o sobrenadante descartado. Esse processo foi repetido outras 14 vezes. Após, adicionaram-se 20 mL de etanol 95% ao extrato, agitando o material durante 1 minuto com posterior centrifugação (8000 rpm, 3 minutos). Esta atividade teve por objetivo retirar o excesso de Cs<sup>+</sup> presente na solução que se encontra entre as partículas do solo sem estar ligado diretamente aos pontos de cargas existentes. Esse processo foi repetido outras duas vezes. O material foi seco em estufa de circulação de ar forçado a 65°C por 48 horas.

O deslocamento do Cs<sup>+</sup> retido pelas cargas dos solos foi realizado por dois procedimentos. Para quantificação de cargas variáveis, o material seco em estufa foi destorroado, transferindo-se 1 g para tubos centrífuga previamente pesados. Foram adicionados 25 mL de solução de LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com agitação por 30 minutos e centrifugação (8000 rpm, 3 minutos). O sobrenadante foi filtrado em papel filtro faixa azul previamente embebidos com LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Foram então adicionados ao material filtrado 20 mL de LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, totalizando 45 mL que foram guardados para leitura. Para a quantificação das cargas permanentes, as mesmas amostras que sofreram extração com LiCl foram utilizadas, sendo adicionados 15 mL de solução NH₄OAc 1,0 mol L<sup>-1</sup>, seguido de agitação por 20 minutos e centrifugação (8000 rpm, 3 minutos). O sobrenadante foi filtrado em papel filtro faixa azul previamente embebido com NH₄OAc 1,0 mol L<sup>-1</sup>, sendo o processo repetido outras 2 vezes, totalizando um volume final de 45 mL. Após, 5 mL de solução KCI (3000 µg K mL<sup>-1</sup>) foram adicionados, como solução supressora de elétrons, alcançando volume final de 50 mL.

A determinação do teor de Cs<sup>+</sup> nos extratos de LiCI e NH<sub>4</sub>OAc ocorreu por espectroscopia de emissão atômica em plasma induzido por micro-ondas, utilizando-se um espectrômetro (MP-4200 Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, USA) no comprimento de onda de 697 nm. As curvas analíticas foram preparadas a partir da solução de 1000 µg Cs<sup>+</sup> mL<sup>-1</sup>, pesando-se 1,2668 g de CsCl (Sigma Aldrich), diluindo-se num volume de 1000 mL. Tomou-se uma alíquota de 5 mL desta solução e dilui-se novamente para um volume final de 100 mL. Tem-se então 100 mL de solução contendo 50 µg Cs<sup>+</sup> mL<sup>-1</sup>. Foram pipetados 0, 5, 10 e 15, e 20 mL da solução com 50 µg Cs<sup>+</sup> mL<sup>-1</sup> em balões volumétricos de 50 mL, totalizando 5 pontos da curva analítica (0, 5, 10, 15 e 20 µg Cs<sup>+</sup> mL<sup>-1</sup>), completando o volume dos balões com 5 mL de solução de LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> para carga variável e 5 mL NH<sub>4</sub>OAc 1,0 mol L<sup>-1</sup> para permanente, além de 15 mL de solução de KCI (solução 1000 µg K mL<sup>-1</sup>) como supressora de elétrons, para ambas as curvas, completadas com água de osmose reversa. Para as curvas foram estabelecidos uma correlação linear r<sup>2</sup> maior que 0,990, com 5 leituras para cada ponto (e também para as amostras), com erro padrão inferior a 5% para cada ponto calibrado no software do espectrometro.

A carga variável (mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de solo) foi determinada por quantificação do Cs<sup>+</sup> extraído com LiCI:

$$\sigma H = \left(K_{Cs(LiCl)}\right) \frac{M \text{ LiCl (adicionado)}}{M \text{ ss}}$$
(2)

Sendo:

- KCs(LiCl) = Concentração Cs<sup>+</sup> no sobrenadante de LiCl;

 MLiCI (adicionado) = Massa da solução que adicionou-se de LiCI (solução sobrenadante + solução incorporada);

- MSS = Massa solo seco.

A carga permanente (mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de solo) foi calculada a partir da determinação do Cs<sup>+</sup> deslocado com a solução de NH₄OAc:

$$\sigma p = KCs(NH_4OAc) \frac{MNH_4OAc}{M ss} - \frac{K_{Cs(Licl)}M_{LiCl(embebido)}}{1}$$
(3)

Sendo:

- KCs(NH<sub>4</sub>OAc) = concentração de Cs<sup>+</sup> na solução sobrenadante de NH<sub>4</sub>OAc;

- MNH4OAc(adicionado) = é a massa da solução de NH4OAc adicionado;

- MLiCI (embebido) é a massa de LiCI incorporado por unidade de massa do adsorvente seco.

- MSS = Massa solo seco.

A carga de superfície total ( $\sigma_T$ ) foi calculada pela equação 01 já citada ( $\sigma_T = \sigma_H + \sigma_p$ )

#### 3.7. Avaliação estatística

As caracterizações químicas e espectroscópicas dos AH foram avaliadas qualitativamente. Os indicadores de fertilidade, as cargas elétricas permanentes e variáveis do solo e os teores nutricionais das plantas passaram pelo teste de normalidade Shapiro-Wilks e posteriormente foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA), quando significativos pelo teste F, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey (*p*<0,05) utilizando-se o software XLSTAT 2013 (AdimSoft, 2013). Equações de regressão também foram ajustadas para as variáveis que apresentaram diferenças significativas das análises de fertilidade do solo e parâmetros biométricos e químicos das plantas de milho.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Caracterização dos ácidos húmicos

A composição elementar dos AH (Tabela 4) demonstrou que os teores de C (583 g kg<sup>-1</sup>), H (73 g kg<sup>-1</sup>), N (45 g kg<sup>-1</sup>) e O (299 g kg<sup>-1</sup>) foram similares aos já publicados em outros trabalhos envolvendo AH derivados de vermicompostagens (Landgraf et al., 1998; Aguiar et al., 2009; Canellas et al., 2010).

Os AHs isolados do vermicomposto empregados no presente trabalho apresentaram baixa razão atômica H/C. Grau mais elevado de aromaticidade ou de insaturação leva a valores relativos de H/C menores (Rice & MacCarthy, 1991). Geralmente, AH isolados de compostos de outras origens, por exemplo, de lixo urbano (Campitelli et al., 2006) e lodo de esgoto (Canellas et al., 2001), apresentam relações H/C superiores aos observados em vermicompostos. As reações químicas e bioquímicas que ocorrem durante a vermicompostagem estabilizam-se em estruturas aromáticas, conduzindo a um enriquecimento relativo de C-aromático e a relação menor do valor de H/C (Zech, 1997).

31

**Tabela 4 -** Composição elementar, razões atômicas H/C, C/N e O/C, acidez fenólica, carboxílica e total de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de esterco bovino.

Característica		
C (g kg <sup>-1</sup> )	583,0 ± 43,0	(a)
O (g kg <sup>-1</sup> )	$299,0 \pm 12,0$	(a)
H (g kg <sup>-1</sup> )	73,0 ± 5,0	(b)
N (g kg <sup>-1</sup> )	$45,0 \pm 4,0$	(c)
Razão atômica H/C	1,5	(d)
Razão atômica C/N	15,1	(e)
Razão atômica O/C	0,4	(e)
Acidez COOH (mmolc g <sup>-1</sup> )	4,1 ± 0,3	(d)
Acidez PhOH (mmol <sub>c</sub> g <sup>-1</sup> )	1,3 ± 0,1	(f)
Acidez total (mmol <sub>c</sub> g <sup>-1</sup> )	$5,4 \pm 0,4$	

± = desvio padrão. (a) Landgraf et al., (1998); (b) Stevenson (1994); (c) Marinho et al., (2014);
(d) Aguiar et al., (2009); (e) Canellas et al., (2010); (f) Zandonadi et al., (2007)

A razão atômica C/N observada (15,14) foi ligeiramente maior que àquela observada para AH extraídos de Latossolo localizado no Cerrado, que apresentou valor próximo a 12,00 (Marinho et al., 2014). Aguiar et al. (2009), trabalhando com AH extraídos de vermicomposto de esterco bovino, encontraram valor bastante semelhante (15,72) para esta mesma razão. Relações C/N maiores sugerem maior mostra maior incorporação de N nas frações mais estáveis da SH do solo (Stevenson, 1994).

A razão atômica O/C é importante para estimar o comportamento hidrofílico ou hidrofóbico dos AH, assim como para estimar a quantidade de grupos funcionais oxigenados (cetonas, ácidos carboxílicos, éteres, amidas e aldeídos) presentes. O valor encontrado nesse trabalho foi de 0,38, próximo à média de 0,5 estabelecido por Rice & MaCarthy (1991), o que caracteriza uma hidrofobicidade relevante para os AH empregados neste experimento. Os componentes hidrofóbicos originados de degradação de plantas ou de uma nova síntese por atividade microbiana são capazes de incorporar moléculas nas suas estruturas hidrofóbicas e protegê-las contra a degradação (Piccolo, 1996). Compostos de fácil degradação e marcados isotopicamente mostraram que o incremento de SH hidrofóbicas no solo evitou a degradação bioquímica dessas substâncias (Spaccini et al., 2002). Dessa forma, o processo de proteção de fragmentos fisiologicamente ativos nos sítios hidrofóbicos podem fazer com que os AH tornem essas frações mais ativas. Por isso, na literatura encontram-se uma relação significativa entre o grau de hidrofobicidade da matéria húmica e sua capacidade de indução do crescimento radicular nas plantas (Canellas et al., 2008; 2009; Dobbss et al., 2010).

#### 4.1.1.Caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos

A identificação das bandas originadas no espectro de infravermelho (Figura 5) foi realizada conforme Colthup et al. (1964), Bloome & Leenheer (1989), Stevenson (1994). Observou-se presença de banda de absorção larga e intensa próxima a 3500 cm<sup>-1</sup>, ocorrida devido a vibrações de estiramento O-H e N-H, derivados de fenóis e aminas. A banda próxima a 2950 cm<sup>-1</sup> ocorreu devido a vibrações de estiramento de ligações C-H (CH<sub>3</sub> alifático) e a banda perto a 2800 cm<sup>-1</sup> pode ser associada à presença de aldeídos. A absorção em 1650 cm<sup>-1</sup> é devida ao estiramento da carbonila (C=O) derivado de amidas e a banda em

1450 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à deformação de vibrações de C-H alifático (CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>). A banda larga em 1250 cm<sup>-1</sup> é associada à presença de C-O de grupos carboxílicos, éteres e/ou fenóis. A absorção larga e de intensidade média próxima a 1000 cm<sup>-1</sup> é devida a estiramento C-O de polissacarídeos.



Figura 5 - Espectro na região do infravermelho de ácidos húmicos isolado de vermicomposto.

De forma geral, o espectro infravermelho obtido desse trabalho são compatíveis com a maior homogeneidade estruturais dessas unidades em agregados húmicos, apresentando-se de forma simplificada absorções mais agudas e pequenas diferenças entre outros tipos de AH (Dobbss, 2006). É comum a todos os AH a banda de absorção centrada em 3419 cm<sup>-1</sup> atribuída a estiramentos O-H mais alargada nos AH isolados de Latossolos que apresentaram um ombro adicional em 3228 cm<sup>-1</sup>. Assim como a banda em aproximadamente 1650 cm<sup>-1</sup> representando amida secundária, presente em variados trabalhos onde houve caracterização de AH de vermicompostagem (Canellas et al., 2002; Zandonadi et al., 2007; Marinho et al., 2014).

O espectro de RMN <sup>13</sup>C (Figura 6) demonstrou acúmulo de ceras, lipídios, cutina e suberina nos AH, observados a partir de sinal próximo a 31 ppm, atribuído a C-metileno, na região de C-alifático (0 a 40 ppm) (Pavia et al., 2010). Entre 40 e 65 ppm, destacou-se o sinal em 57 ppm, que pode ser associado ao substituinte metoxil de lignina ou a ligações C-N em aminoácidos (Hatcher, 1987). Na região entre 65-95 ppm, observou-se sinal em 73 ppm, relacionado a moléculas de celulose e hemicelulose (Keeler et al., 2006, Aguiar et al., 2013). O sinal em 106 ppm é atribuído ao C anomérico da celulose (Wilson, 1987). A região entre 110-160 ppm é típica de anéis aromáticos (110-140 ppm) e fenóis (140-160 ppm) (Pavia et al., 2010; Aguiar et al., 2013). Sinais em 117, 130 e 154 ppm foram observados, representando a presença de C estrutural proveniente de lignina (Canellas et al., 2015). Há também um sinal próximo a 176 ppm, normalmente associado a C ligado a carbonila (C=O) (Pavia et al., 2010).



**Figura 6 -** Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de esterco bovino.

Foram feitas as respectivas integrações das áreas dos picos do espectro, calculando o percentual da área de cada região específica de acordo com a área total ocupada (Tabela 5). Os valores encontrados estão muito próximos aos observados nos AH utilizados em outros trabalhos (Nardi et al., 2002; Quaggiotti et al., 2004; Aguiar et al., 2009; Canellas et al., 2012).

A matéria orgânica do solo e outros produtos e resíduos orgânicos na vermicompostagem sofrem biodegradação dos componentes celulares pelas minhocas e ocorre autoagregação dos produtos dessa biodegradação, resultando em uma nova síntese devido à atividade microbiana (Piccolo, 2002). O sistema digestivo das minhocas digere longas cadeias de polissacarídeos e melhora а colonização microbiana simultaneamente (Raphael & Velmourougane, 2011). Esses fatores somados estabilizam as SH e, consequentemente, os AH em estruturas recalcitrantes, compostos que apresentam composições enriquecidas em estruturas parafínicas, como cutina e suberina (C-alquil; 0-46 ppm na região de espectro de RMN <sup>13</sup>C), resistentes à degradação (Preston, 1996).

Tabela	5 -	Integração	das	áreas	correspondentes	aos	grupos	funcionais
orgânico	os atr	avés da aná	lise c	le resso	onância magnética	nucl	ear <sup>13</sup> C.	

Deslocamento Químico (ppm)	Valor da integração (%)	
(0-45)	33,3	
(45-65)	16,7	
(65-95)	16,7	
(95-110)	5,6	
(110-140)	13,3	
(140-160)	5,6	
(160-190)	8,9	

# 4.1.2. Determinação da dose de ácidos húmicos mais eficiente para o desenvolvimento radicular inicial de sementes de milho.

Foram determinados o número de raízes laterais emergidas e a área radicular das plantas de milho germinadas em câmara de germinação (Figura 7). A dose de 40 mg AH L<sup>-1</sup> foi a que apresentou melhor eficiência na emergência de raízes laterais (Figura 8A). Além disso, as raízes das plântulas de milho tratadas nas doses de 40 mg e 80 mg de AH L<sup>-1</sup> apresentaram maior área radicular, 169 e 161 cm<sup>2</sup>, respectivamente (Figura 8B).

A influência de AH sobre o desenvolvimento radicular de plantas já foi demonstrada (Canellas et al., 2002), sendo observados aumento do número de raízes laterais, dos sítios de mitose, da área radicular e da atividade H<sup>+</sup>-ATPase em concentrações semelhantes ao observado no presente trabalho ou em 20 mg  $C_{AH} L^{-1}$  (Zandonadi et al., 2007; Dobbss et al., 2010; Aguiar et al., 2013). Porém, considerando que o teor de C em AH varia entre 40 a 60% (Landgraf et al., 1998; Aguiar et al., 2009; Canellas et al., 2010), pode-se considerar que as doses de 20 mg  $C_{AH} L^{-1}$  e 40 mg AH L<sup>-1</sup> são doses aproximadamente equivalentes e, consequentemente, terão efeitos similares nas raízes de milho.



**Figura 7** – Desenvolvimento radicular inicial de plântulas de milho na presença de ácidos húmicos. (A = 20 mg AH L<sup>-1</sup>; B = 40 mg AH L<sup>-1</sup>; C = 80 mg AH L<sup>-1</sup>)



**Figura 8** – Determinação da dose de ácidos húmicos mais eficiente para o desenvolvimento radicular inicial de plântulas de milho. Letras minúsculas diferentes das barras significam médias diferentes pelo teste Tukey (p<0,05).

Uma explicação para o aumento do número de raízes laterais devido à presença de SH encontra respaldo na teoria do crescimento ácido (Hager, 2003). O pH reduzido devido à atividade da H<sup>+</sup>-ATPase afrouxa a parede celular e enzimas específicas iniciam a expansão do volume celular. A secreção de H<sup>+</sup> através da ATPase é compensada por um antiporte de cátions. Estes íons ativos secundários captados mantém a pressão de turgescência interna a um valor constante durante o alongamento das células (Canellas et al., 2015).

O H<sup>+</sup> exsudado pode ser compensado por cátions e por ácidos-tampão que podem induzir a acidificação da parede celular. Este apoio à teoria do crescimento ácido (Hager, 2003) coincide a trabalhos anteriores que sugerem que as moléculas de ácido indol-3-acético (IAA), uma auxina, são intrínsecas agrupadas dentro de arranjos supramoleculares de AH (Muscolo et al., 1998). A existência de mais de 240 moléculas de auxina foi descrita na literatura (Ferro et al., 2006). Essas substâncias, em concentrações abaixo de 10-8 mol L-1, intensificam a produção de raízes laterais, estimulando as células das raízes a se dividirem (mitose). As células em divisão formam o ápice radicular e a raiz lateral cresce através do cortéx e da epiderme da raiz (Taiz & Zeiger, 2013). O efeito tipo hormonal das SH está associado à presença de moléculas de auxinas na estrutura química dessas substâncias (Canellas et al., 2002). Seus efeitos podem, assim, ter em conta a diversidade de crescimento da raiz e dos padrões da "bomba de prótons" de ativação induzida por AH. Ruck et al. (1993) descreveram um receptor que se liga à auxina na membrana plasmática, cuja H<sup>+</sup>-ATPase pode ser ativada nos protoplastos de milho. Isto é consistente com o mecanismo de crescimento ácido proposto para a bioatividade de AH, pelo qual a ativação na membrana plasmática torna as bombas de prótons no tonoplasto orquestrada juntamente com o crescimento de raízes laterais (Zandonadi et al., 2007).

### 4.2. Caracterização química das amostras do solo incubadas com remineralizador

De maneira geral, o experimento em casa de vegetação demonstrou que a adição das diferentes doses do remineralizador alterou somente os teores de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e K<sup>+</sup> após 60 dias de incorporação (Figuras 8 e 9).

O efeito da dose de remineralizador sobre os teores de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> teve comportamento ajustado ao modelo quadrático (Figura 9). O modelo observado pode estar associado à liberação deste elemento da estrutura mineral do remineralizador, sendo notado o incremento desse nutriente disponível com o aumento das dosagens da rocha. A redução ocorrida na dose maior de remineralizador (300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>), todavia, pode ter ocorrido devido as reações de precipitação das espécies de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na presença de Ca<sup>2+</sup> (Chillrud et al., 1994) presentes tanto no solo como também liberados da estrutura mineral do remineralizador juntamente com o P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Como consequência, o teor de P disponível foi reduzido a partir da dose de 241,9 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> (ou 1,93 Mg de remineralizador ha<sup>-1</sup>) (Figura 9).



Figura 9 - Teor de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no solo em função da aplicação de sienito nefelínico.

Silva et al. (2012) testaram cinco rochas diferentes (brechia, biotita-xisto, rocha ultramáfica, flogopita xisto e resíduo de mineração) em frações <1,0 mm, incorporadas ao solo por 100 dias e também verificaram para todas elas comportamento quadrático para os teores de o P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> de acordo com as dosagens de rocha. O comportamento quadrático para P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> também foi observado quando foi adicionado pó de basalto microcristalino (<0,075 mm) incorporado num período de 300 dias em Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico (Ecosteguy & Klant 1998).

Houve aumento linear do teor de K<sup>+</sup> do solo mesmo num período relativo curto de tempo (Figura 10). Para cada Mg de remineralizador aplicado, observouse incremento de 15,5 mg dm<sup>-3</sup> no teor de K<sup>+</sup> trocável no solo. A diferença nos teores de K<sup>+</sup> entre o tratamento controle sem remineralizador (média de 30 mg dm<sup>-3</sup>) e o tratamento com a aplicação da maior dose (300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> - média de 68 mg dm<sup>3</sup>) representou incremento de 106% no teor desse nutriente no solo após 60 dias de incorporação do remineralizador ao solo. Ecosteguy & Kant (1998), utilizando doses de 50 Mg ha<sup>-1</sup> e 100 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de basalto moído, verificaram que, após 150 dias de incubação do material em um Latossolo Vermelho-Escuro.



Figura 10 - Teor K<sup>+</sup> no solo em função da aplicação de sienito nefelínico.

Ribeiro et al. (2010) realizaram experimento com cultivo de soja em casa de vegetação utilizando um Latossolo Amarelo Distrófico que recebeu diferentes doses de rochas Ultramáfica Alcalina e Brecha piroclásica moídas, as quais apresentaram concentrações de K<sub>2</sub>O total de 27,9 e 16,9 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, e observaram acréscimo linear no teor de K<sup>+</sup> do solo após 45 dias de incubação. Um destaque desse trabalho é que essa linearidade foi mantida mesmo após 50 dias de cultivo da soja, porém com menores teores de K<sup>+</sup> verificados, o que não foi observado no presente trabalho, onde não foi observado modelos de regressão satisfatórios nos tratamentos onde houveram plantio de milho. Silva et al. (2012) também observaram aumento linear para os teores de K<sup>+</sup> no solo com diferentes doses de cinco remineralizadores distintos moídos em frações <0,100mm.

Os indicadores de acidez do solo (pH e H+Al<sup>3+</sup>) não foram alterados com a adição do remineralizador (Tabela 6), resultado contrastante ao reportado em outros experimentos que também avaliaram a adição de rochas finamente moídas aos solos (Moreira et al., 2006; Silva et al., 2012; Lopes et al., 2014). Os pH's dessas variadas rochas provavelmente apresentaram quantidades superiores de metais alcalinos-terrosos como Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, favorecendo a neutralização da acidez nos solos estudados. Silva et al. (2012) avaliaram a adição de diferentes doses de rochas silicáticas como a brecha, ultramáfica, biotita xisto e flogopitito em um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico e observaram aumento expressivo no pH do solo após 100 dias de incubação, especificamente quando a rocha ultramáfica foi adicionada.

A ausência de resposta para o pH, Al<sup>3+</sup> e H+Al<sup>3+</sup> em todos os tratamentos que receberam o remineralizador pode, portanto, estar associada a baixos valores de óxidos e carbonatos efetivos de Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> existentes no material mineral. Devido à baixa solubilidade das espécies neutralizantes dos corretivos agrícolas, além de haver umidade no solo para ser eficiente, também irá depender do seu grau de moagem e da maneira que foi misturado ao solo (ANDA, 2005). Para uma granulometria <0,300 mm, a legislação para corretivos de acidez preconiza que o material reaja totalmente em três meses, neutralizando a acidez do solo dentro deste período (ANDA, 2005). Não foi observado esse efeito para o remineralizador que possui granulometria <0,100 mm. Isto impede que o material seja indicado para uso como corretivo de solo ou fornecedor de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, ao menos em curto período de incubação. De acordo com a instrução normativa nº 04/2004, para ser considerado corretivo de acidez do solo, um material deve apresentar teor mínimo de 380 mg g<sup>-1</sup> para CaO + MgO (MAPA, 2015), valor bastante superior ao observado no sienito nefelínico utilizado (58,8 mg g<sup>-1</sup>) (Tabela 2).

4.3. Alterações de indicadores de fertilidade do solo em resposta a aplicação de remineralizador e na presença de plantas de milho.

Após o primeiro cultivo do milho, observou-se diminuição dos valores de pH e aumento de H+Al<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup> no solo (Tabela 6). Isso pode ser explicado devido à utilização de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a adubação nitrogenada. A liberação do cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> do fertilizante pode ocasionar o abaixamento do pH por nitrificação com o O<sub>2</sub> dissolvido na solução do solo (Furtini Neto et al., 2001). A estequiometria da reação pode ser observada na equação 4:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$$
 (4)

Outros trabalhos mencionam a acidificação do solo após uso de adubações nitrogenadas sucessivas (Ferreira et al., 2001; Melém Júnior et al., 2001) com o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que apresenta poder acidificante superior ao observado para ureia (Ferreira et al., 2001) ou outras fontes solúveis de N. Com a acidificação, espécies de Al precipitadas em Al(OH)<sub>3</sub> presentes na fração mineral do solo ficam disponíveis em solução com o abaixamento do pH devido à perda das hidroxilas, formando Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Ambas as espécies contribuem significativamente para a acidez potencial do solo (Furtini Neto et al., 2001). Portanto a acidificação do solo promovida com a adubação nitrogenada provocou de forma indireta a elevação dos teores das espécies de Al trocável no Latossolo.

**Tabela 6 –** Valores de pH, acidez potencial (H + Al<sup>3+</sup>), acidez trocável (Al<sup>3+</sup>) e capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T) obtidos dos tratamentos de doses crescentes do remineralizador, na presença e ausência de *Zea mays* L. e ácidos húmicos, antes (a) e depois (d) do primeiro ciclo de cultivo do milho.

Kg K <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup>	0		75	5		150	22	25	30	00
						рН		·		
-	а	d	а	d	а	d	а	d	а	d
RP	5,63 A	4,60 A	5,50 A	4,58 A	5,35 A	4,41 A	5,32 A	4,41 A	5,56 A	4,47 A
RPA	5,48 B	4,83 A	5,72 A	4,36 A	5,47 A	4,66 A	5,29 A	4,29 A	5,53 A	4,37 A
RA	5,60 A	4,51 A	5,47 A	4,48 A	5,55 A	4,41 A	5,34 A	4,29 A	5,49 A	4,30 A
R	5,56 AB	4,45 A	5,77 A	4,43 A	5,57 A	4,40 A	5,30 A	4,26 A	5,55 A	4,28 A
	H + Al <sup>3+</sup> cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>						· · · · · ·	· · ·		
	а	d	а	d	a	d	a	d	a	d
RP	2,2 AB	3,33 A	2,20 B	4,86 A	2,20 A	5,31 A	2,45 A	3,58 A	2,10 A	2,70 A
RPA	2,06 B	3,70 A	2,45AB	5,14 A	2,50 A	4,25 A	2,30 A	3,31 A	2,14 A	3,20 A
RA	2,2 AB	3,66 A	2,75 A	5,80 A	2,25 A	5,14 A	2,10 A	5,76 B	2,38 A	5,50 A
R	2,60 A	5,57 A	2,60 A	5,18 A	2,35 A	5,20 A	2,35 A	5,10 B	2,35 A	5,60 A
					Al <sup>3+</sup> cr	nol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>				
-	A	d	a	d	a	d	a	d	a	d
RP	0,05 A	0,21 A	0,06 A	0,26 A	0,03 A	0,36 A	0,06 A	0,33 A	0,09 A	0,35 A
RPA	0,05 A	0,21 A	0,04 A	0,41 A	0,06 A	0,21 A	0,05 A	0,41 A	0,06 A	0,32 A
RA	0,05 A	0,39 A	0,07 A	0,41 A	0,05 A	0,24 A	0,07 A	0,23 A	0,04 A	0,38 A
R	0,05 A	0,23 A	0,11 A	0,41 A	0,05 A	0,31 A	0,05 A	0,18 A	0,04 A	0,40 A
					T cm	ol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>				
_	A	d	a	d	a	d	a	d	a	d
RP	3,21 B	4,20 B	3,16 B	5,93 A	3,09 A	6,22 A	3,58 A	4,46 B	3,60 B	3,60 B
RPA	3,12 AB	4,68AB	3,31 B	6,19 A	3,50 A	5,17 A	3,32 A	4,19 B	4,83 B	4,83 B
RA	3,20 AB	4,60AB	3,67 A	6,30 A	3,29 A	6,15 A	3,15 A	6,82 A	6,73 A	6,73 A
R	3,54 A	6,60 A	3,40AB	6,71 A	3,20 A	6,21 A	3,43 A	6,27 A	6,61 A	6,61 A

Letras maiúsculas distintas na coluna diferem pelo teste Tukey (p < 0.05)

Os resultados analíticos associados à fertilidade do solo (P-PO43disponível, K<sup>+</sup> trocável, Cu<sup>+/2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> trocáveis, Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> e teor de C orgânico) não foram alterados após o cultivo de milho nas amostras do solo (Tratamentos RP e RPA). Isso ocorreu devido aos baixos teores de CaO, MgO e micronutrientes contidos na rocha usada como remineralizador, e também pela baixa solubilidade característica de rochas do grupo dos feldspatos potássicos (Lapido-Loureiro et al., 2003; Lian et al., 2008; Brantley, 2010; Manning, 2010), não ocorrendo a liberação desses nutrientes para a solução do solo (Tabelas 7 e 8). Além disso, para K<sup>+</sup> e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em que se observou incremento o desses nutrientes com o aumento das dosagens de remineralizador depois de 60 dias incorporado ao solo, após, o primeiro ciclo de cultivo de milho essa diferença tornou-se inexistente (Tabela 7). Isso pode ter ocorrido em função do aumento da atividade biológica na rizosfera, ampliando a imobilização dos nutrientes K e P-PO4<sup>3-</sup> provenientes do remineralizador. Além disso, nas zonas de enlogamento das raízes do milho há taxas máximas de acumulação de K+ (Taiz & Zeiger, 2013). Com absorção dos nutrientes da solução do solo pela planta, o remineralizador foi incapaz de suprir os teores de K<sup>+</sup> e P-PO4<sup>3-</sup> verificados antes do plantio. Entretanto, no solo não cultivado com milho (RA e R), os teores de K<sup>+</sup> observados apresentaram resultados próximos àqueles determinados antes da inclusão das plantas.

Verificou-se o efeito das doses de remineralizador no teor de K<sup>+</sup> tanto para a presença quanto para a ausência de AH. Comportamento semelhante ao observados por Silva et al., (2012), em que verificaram incremento de maneira linear do teor de K<sup>+</sup> disponível em dosagens crescentes de cinco rochas distintas,

46

linearidade mantida após 100 dias incorporado ao solo. Feldspatos possuem como característica a baixa solubilidade, liberando K<sup>+</sup> de forma lenta e gradual por hidratação dos minerais ou dissolução (Kiely & Jackson, 1964; Hildebrand & Shack-Kichner, 2000; Van Straaten, 2006; Manning, 2010), evitando a lixiviação para camadas mais profundas (Raij, 2011). Como consequência, os teores de K<sup>+</sup> ficam constantes mesmo após grandes períodos de tempo incorporados ao solo.

Observa-se também nas Tabelas 7 e 8 que não houve diferença entre os teores de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> disponível, K<sup>+</sup> trocável, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> trocáveis, Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> e teor de C orgânico para os tratamentos RPA e RA antes e depois do primeiro ciclo de cultivo do milho com a adição de solução com a dose eficiente de AH (40 mg AH L<sup>-1</sup>). Ou seja a solução de AH não alterou a oferta de nutrientes disponíveis, independentemente da presença e dosagens diferentes do remineralizador.

A adição do remineralizador também não alterou os teores de micronutrientes (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>) mesmo após 60 dias de incorporação ao solo e também após os 45 dias do primeiro ciclo de cultivo. (Tabela 8). Para Mn<sup>2+</sup>, a ausência de efeito pode estar relacionada ao baixo teor encontrado na própria rocha que originou o remineralizador (0,6 mg kg<sup>-1</sup>).

kg K₂O ha⁻¹	0		75			150 225			300		
				· · ·	K (mg	dm⁻³)					
	а	d	а	d	a	d	a	d	а	d	
RP	32,3A	34,4A	37,2A	46,3A	44,5A	40,4A	58,6A	42,9 B	58,6A	44,3B	
RPA	32,3A	31,4A	34,9A	45,4A	45,7A	37,6A	56,1A	42,9 B	55,2A	45,7B	
RA	32,3A	38,6A	37,1A	36,2A	54,7A	53,4A	59,4A	50,8 B	58,6A	62,5AB	
R	32,7A	44,2A	39,2A	44,5A	42,8A	53,5A	67,9A	60,0 A	65,2A	71,3A	
					P ( mg	dm <sup>-3</sup> )		· · · · · ·		·	
	а	d	а	d	а	d	a	d	а	d	
RP	1,0 A	2,7 A	2,4 A	4,1A	3,8A	4,0A	5,3A	3,6A	4,2A	2,4A	
RPA	1,0 A	2,8 A	2,9 A	3,7A	2,6A	5,0A	5,3A	2,6A	2,0B	4,2A	
RA	1,5 A	3,2 A	3,9A	4,0A	5,5A	3,2A	5,3A	7, A	3,6AB	4,4A	
R	1,5 A	4,7A	3,2 A	4,8A	4,3A	8,5A	5,4A	4,6A	4,7AB	4,4A	
					Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> (	cmol <sub>c</sub> dm⁻³)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·		
	a	d	a	d	а	d	a	d	a	d	
RP	0,93 A	0,78 A	0,86 A	0,95 A	0,78 A	0,80 A	0,98 A	0,77 A	0,90 A	0,80 A	
RPA	0,97 A	0,90 A	0,77 A	0,78 A	0,88 A	0,82 A	0,90 A	0,77 A	0,93 A	0,78 B	
RA	0,87 A	0,85 A	0,83 A	0,85 A	0,90 A	0,87 A	0,90 A	0,90 A	0,85 A	0,93 A	
R	0,87 A	0,92 A	0,70 A	0,90 A	0,73 A	0,87 A	0,91 A	1,03 A	0,87 A	0,85 A	
	·		·		C org r	ng g⁻¹		•	•		
	a	d	a	d	а	d	а	d	а	d	
RP	16,1 A	15,3 B	18,3A	16,1A	17,6A	16,9A	17,2A	17,0A	16,2A	16,8A	
RPA	16,9 A	17,2AB	16,0A	16,0A	16,7A	17,4A	17,5A	17,1A	17,3A	16,6A	
RA	17,2 A	16,9AB	17,2A	17,2A	16,6A	17,1A	16,4A	17,5A	17,2A	17,0A	
R	17,0 A	17,5 A	16,8A	16,7A	16,7A	17,6A	16,9A	17,6A	16,4A	15,9 A	

**Tabela 7 –** Teores de K<sup>+</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>, e C orgânico dos tratamentos de dosagens diferentes de remineralizador, na ausência e presença de *Zea mays* L. e ácidos húmicos, antes e depois do primeiro ciclo de cultivo.

Letras maiúsculas distintas na mesma coluna diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

kg K₂O ha⁻¹	(	0	7	5	15	50	22	25	30	00
					Fe <sup>3+</sup> (mg	J dm⁻³)				
	а	d	а	d	а	d	а	d	а	d
RP	207,6 A	173,7 A	129,4 A	174,9 A	171,3 A	170,3 A	159,8 A	151,3 A	192,4 A	210,2 A
RPA	223,6 A	183,3 A	226,3 A	132,8 A	158,9 A	120,8 A	170,6 A	148,1 A	142,7 A	145,3 A
RA	222,3 A	129,8 A	92,90 A	131,0 A	267,8 A	219,5 A	211,2 A	202,2 A	69,60 A	168,7 A
R	127,2 A	165,4 A	156,2 A	226,9 A	120,5 A	192,0 A	90,6 A	208,7 A	211,2 A	156,6 A
		· · ·	·		Cu <sup>+/2+</sup> (mg	g dm <sup>-3</sup> )		· · ·		
	а	d	а	d	а	d	а	d	а	d
RP	0,00 A	0,01 A	0,03 A	0,00 A	0,02 A	0,02 A	0,02 A	0,04 A	0,05 A	0,05 A
RPA	0,09 A	0,05 A	0,07 A	0,00 A	0,09 A	0,04 A	0,04 A	0,07 A	0,13 A	0,10 A
RA	0,04 A	0,09 A	0,19 A	0,00 A	0,04 A	0,07 A	0,03 A	0,07 A	0,15 A	0,03 A
R	0,14 A	0,09 A	0,15 A	0,00 A	0,13 A	0,11 A	0,13 A	0,12 A	0,13 A	0,00 B
				2	Zn <sup>2+</sup> (mg	J dm⁻³)				
	а	d	a	d	а	d	а	d	a	d
RP	0,05 A	0,11 A	0,08 A	0,08 A	0,08 A	0,10 A	0,09 A	0,13 A	0,08 A	0,11 A
RPA	0,10 A	0,10 A	0,07 A	0,10 A	0,07 A	0,12 A	0,06 A	0,12 A	0,10 A	0,14 A
RA	0,07 A	0,12 A	0,11 A	0,10 A	0,07 A	0,13 A	0,06 A	0,09 A	0,16 A	0,09 A
R	0,09 A	0,12 A	0,10 A	0,11 A	0,12 A	0,10 A	0,09 A	0,10 A	0,06 A	0,13 A
					Mn²+ (mg	g dm⁻³)				
	а	d	Α	d	а	d	а	d	a	d
RP	0,19 A	0,21 A	0,23 A	0,20 A	0,23 A	0,21 A	0,28 A	0,23 A	0,27 A	0,20 A
RPA	0,22 A	0,20 A	0,27 A	0,19 A	0,26 A	0,21 A	0,25 A	0,19 A	0,28 A	0,24 A
RA	0,20 A	0,24 A	0,22 A	0,20 A	0,28 A	0,25 A	0,27 A	0,25 A	0,29 A	0,22 A
R	0,22 A	0,25 A	0,32 A	0,23 A	0,28 A	0,23 A	0,31 A	0,24 A	0,27 A	0,29 A

**Tabela 8 –** Teores de Fe<sup>3+</sup>; Cu<sup>2+</sup>; Zn<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> dos tratamentos de dosagens diferentes do remineralizador, na ausência e presença de *Zea mays* L. e ácidos húmicos antes e depois do primeiro ciclo de cultivo do milho.

Letras maiúsculas e distintas na coluna diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.



**Figura 11 -** Teor K<sup>+</sup> no solo em função das doses de remineralizador após 105 dias de incorporação na presença de ácidos húmicos \*\*\*significativo pelo teste F. (p < 0,001).



**Figura 12 -** Teor K<sup>+</sup> no solo em função das doses de remineralizador após 105 dias de incorporação \*\*\*significativo pelo teste F. (p < 0,001).

O Zn<sup>2+</sup> está presente em várias rochas básicas e ácidas, devido à substituição isomórfica Mg<sup>2+</sup> por Zn<sup>2+</sup>, comum em alguns tipos de silicato (Shivay et al., 2010; Silva et al., 2012). O elemento também aparece em minerais primários, por exemplo, em olivina, augita, biotita e magnetita (Souza & Ferreira,

1991; Silva et al., 2012). A rocha não aumentou o pH do solo, o que ocasionaria a elevação na quantidade de cargas negativas na superfície dos colóides de origem variável, pela desprotonação dos grupos –OH da superfície dos minerais (Parks & Bruyn 1962; Fontes et al., 2001; Sposito, 2008), possibilitando assim a adsorção de nutrientes catiônicos como o Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, liberados pela solubilização do remineralizador (Abreu et al., 2007). Além disso, em valores de pH mais baixo (abaixo de 6), os micronutrientes estão mais disponíveis na solução do solo por dois motivos: pela formação de cargas positivas de origem variável dos minerais do solo, o que ocasiona dessorção de cátions adsorvidos; e a ressolubilização das espécies desses nutrientes precipitadas em forma de hidróxidos (Russel, 1994; Furtini Neto et al., 2001), porém estariam mais propícios a lixiviação. Entretanto, não foi observada alteração dos teores desses micronutrientes. Conclui-se então que os valores desses nutrientes não foram alterados por causa dos baixos teores liberados do remineralizador.

Apesar da considerável quantidade de óxidos de ferro presentes no remineralizador (70 mg g<sup>-1</sup>, Tabela 2), não foi observada diferença para o teor de  $Fe^{2+/3+}$  após incorporação do material ao solo nas duas avaliações realizadas (após 60 dias de incorporação e depois de 45 dias do primeiro ciclo de cultivo). A geoquímica do Fe é determinada pela mudança de valência (Fe<sup>2+</sup>e Fe<sup>3+</sup>) em resposta às alterações nas condições físico-químicas do solo, influenciadas pela drenagem, acidez, potencial redox e outros fatores (Souza, 2012). A solubilidade do Fe atinge um mínimo em valores de pH mais altos. Em solos bem aerados, a forma Fe<sup>2+</sup> contribui pouco para a disponibilidade de Fe, exceto em condições de pH baixo (Souza, 2012).

No presente trabalho, não houve variação de pH nas diferentes fases cultivo e a umidade do solo foi controlada para todos os tratamentos. O Fe oriundo do remineralizador faz parte da estrutura de minerais primários mais resistentes do feldspato. Assim, pode ser entendido como Fe não lábil, ou não disponível para as plantas (Lapido-Loureiro et al., 2009). A liberação desse Fe na estrutura mineral poderia ocorrer por dissolução mineral. Porém, as taxas de dissolução de Fe contendo minerais de óxido são mais lentas em ambientes oxidativos do que em condições redutoras (Casey & Cheney, 1993). A consistência desse fenômeno é observada em alguns trabalhos que mostraram que as velocidades de dissolução do piroxeno (presente no remineralizador), diminui na presença de oxigênio (Schott & Berner, 1983, 1985). A saturação de água nos poros do Latossolo diminui a difusão do oxigênio em meio aquoso. Em consequência disso, o potencial redox diminui, o que favorece a formação de um ambiente redutor (Lindsay, 1979). Porém, o acúmulo de água nos horizontes mais superficiais é desfavorável devido à boa drenagem característica dos Latossolos (Embrapa, 2013) não permitindo a formação de um ambiente predominantemente redutor. Outro processo que permitiria a liberação de Fe2+/3+ seria a dissolução ácida, porém esse fenômeno químico é intensificado apenas em valores de pH inferiores a 5,0 (Stilings & Brantley, 1995). Em outras palavras o pH do solo em nenhuma etapa desse experimento ocasionou dissolução ácida nos minerais do remineralizador. Esse valor de pH também está fora da faixa ideal para o desenvolvimento das plantas, entre 5,5 e 6,5 (Furtini Neto et al., 2001; Taiz & Zeiger 2013), no qual as raízes das plantas não sofrem ação de acidificação, e os macros e micronutrientes estão disponíveis em teores adequados para a nutrição vegetal.

## 4.4. Cargas elétricas variáveis e permanentes em solos sob adição de remineralizador

No tratamento sem adição do remineralizador houve predominância das cargas variáveis em relação às permanentes (79% variável e 21% permanente). Os valores de 5,6 e 5,2 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> determinados para as cargas permanentes nos tratamentos sem dosagem de rocha são próximos a outros trabalhos que utilizaram o mesmo método em solos tropicais. Por exemplo, Busato et al. (2012) reportaram 5,0 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de carga permanente na camada superficial (0-0,20 m) em um Latossolo Eutrófico típico, enquanto Weber et al. (2005) determinaram 5,8 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> em um Latossolo Amarelo Ácrico, à mesma profundidade. Os resultados são verificados na Tabela 9.

A adição do remineralizador não alterou o quantitativo de cargas variáveis no solo, tanto antes quanto após o plantio. Entretanto, para maior dose utilizada (300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> ou equivalente a 2,4 Mg de remineralizador ha<sup>-1</sup>) verificou-se aumento de 167% no quantitativo de cargas permanentes em relação ao tratamento sem adição do material. Esse aumento permaneceu após o primeiro ciclo de cultivo, porém em menor magnitude, sendo 90% superior ao tratamento sem adição do remineralizador. Apenas nesse tratamento não houve predominância de cargas variáveis em relação a carga total.

**Tabela 9 -** Cargas elétricas variáveis, permanentes e totais determinadas pelo método da adsorção de Cs<sup>+</sup> em amostras de solo submetidos a diferentes dosagens de remineralizador, antes e depois do 1 ° ciclo de cultivo de milho.

Dose	Doríodo*	<b>σ</b> H**		σ <sub>p**</sub>	στ**	
rocha	Fellodo	mmol₀ kg⁻¹ solo		₀ mmol₀ kg⁻¹ solo		mmolc kg <sup>-1</sup> solo
0	а	20,5 aA	79	5,6 cB	21	26,1a
0	d	21,6 aA	81	5,2 cB	19	26,8a
75	а	21,0 aA	79	5,5 cB	21	26,5a
	d	19,0 aA	76	6,1 cB	23	25,1a
150	а	15,5 aA	70	6,8 cB	30	22,3a
100	d	17,0 aA	73	7,2 cB	27	24,2a
005	а	16,9 aA	70	7,2 cB	30	24,1a
225	d	15,9 aA	69	7,0 cB	31	22,9a
200	а	16,1 aA	53	14,1 aA	47	30,2a
300	d	18,0aA	65	9,8 bB	35	27,8a
Rocha	-	17,5 aA	66	9,1 bB	34	26,6a

\* Médias obtidas antes (a) e depois (d) do primeiro ciclo de cultivo de milho. Letras minúsculas e distintas na coluna e letras maiúsculas desiguais na linha diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. \*\* = média de 12 repetições.

Uma possível explicação para o aumento na quantidade de cargas permanentes é que, devido à moagem da rocha os minerais presentes em sua estrutura, podem ter sofrido deformação física, aumentando a sua área superficial específica (Gatiboni, 2003). A ação bioquímica da rizosfera na solução do solo pode ter sido um dos motivos para o abaixamento das cargas permanentes após o cultivo, porém os mecanismos dessa ação ainda não foram bem esclarecidos.

O maior contato entre as superfícies minerais e a solução do solo provavelmente favoreceu as reações de dissolução e, concomitantemente, liberação de íons da estrutura mineral, caracterizando o intemperismo químico com a formação de minerais secundários que possuem cargas permanentes. Entretanto não foi observado aumento dos teores de Fe<sup>2+/3+</sup> no solo em função da dissolução do remineralizador (Tabela 8). Em outras palavras, a dissolução da rocha é lenta porque ocorre em minerais resistentes ao intemperismo em que o Fe permanece na estrutura química do mineral secundário após a reação de dissolução. Ou seja não ficando disponível na solução do solo. Isso foi observado também para o Alumínio. Um exemplo é a reação de transformação da biotita (presente na rocha sienito nefelínico desse estudo) em vermiculita não-expansiva, mineral 2:1 com elevada quantidade de carga permanente (Bollan et al., 1999):

$$\begin{array}{ccc} 2\mathsf{KMg}_3\mathsf{FeAlSi}_3\mathsf{O}_{10}(\mathsf{OH})_{2(s)} + 8\mathsf{H}_2\mathsf{O}_{(aq)} \rightarrow \mathsf{Mg}_3\mathsf{Fe}_2\mathsf{Al}_2\mathsf{Si}_2\mathsf{O}_{10}(\mathsf{OH})_{2(s)} + 2\mathsf{H}_2\mathsf{O}_{(aq)} + \\ & (\mathsf{biotita}) & (\mathsf{vermiculita}) \\ & 4\mathsf{H}_2\mathsf{Si}\mathsf{O}_{3(aq)} + 3\mathsf{Mg}(\mathsf{OH})_{2(aq)} + 2\mathsf{K}^+_{(aq)} & (5) \end{array}$$

Além de adicionar nutrientes ao solo, a dissolução dos minerais silicáticos contidos no remineralizador pode originar novos minerais, como argilominerais 2:1 e/ou 1:1, que possuem maior quantitativo de cargas permanentes negativas em superfície (Alleoni et al., 2009). Essa "neoformação" de minerais pode ser influenciada por diversas características físicas e químicas da rocha (granulometria, solubilidade, composição etc) e ambientais (tipo do solo, pluviosidade, cobertura vegetal) (Drever, 2014).
O predomínio de cargas positivas na superfície dos minerais existentes em solos tropicais diminui a eficiência do uso dos fertilizantes, pois grande parte dos sítios ativos de troca de cátions estão na matéria orgânica do solo, sendo que, em camadas superficiais do solo, a presença da matéria orgânica altera a dinâmica das cargas elétricas em solos tropicais comparado a horizontes mais profundos (Benites & Mendonça, 1998; Dobbss et al., 2008). Por outro lado, a neoformação de argilominerais pode contribuir para o aumento da superfície específica do solo e o quantitativo de cargas negativas, potencialmente diminuindo as perdas por lixiviação.

As dosagens utilizadas das rochas silicáticas, que normalmente são de poucos Mg ha<sup>-1</sup>, alcançam no máximo 0,5% da massa do solo, o que não permite o estudo direto da transformação dos minerais por técnicas instrumentais, como a difratometria de raios-X. A presença de minerais só pode ser detectada a partir de níveis superiores a 1% em massa (Scapin, 2003). Desta forma, é necessária a utilização de dosagens mais elevadas para detectar a formação de minerais secundários. Por outro lado, técnicas indiretas podem ser úteis para descrever as mudanças nas características físico-químicas do solo com a formação de minerais situação, além da determinação de cargas permanentes e variáveis, a superfície específica, a retenção de água e a capacidade de troca de cátions.

Verificou-se ainda que as cargas permanentes observadas na maior dose de remineralizador são possíveis por dois fatores: 1) a dissolução mineral parcial provocada pela própria solução do solo e pelos microrganismos localizados nesse meio, uma vez que os teores de ácidos orgânicos liberados e exsudatos por bactérias, protozoários e fungos possuem uma maior capacidade de solubilizar minerais potássicos por meio de acidólises e complexação por polissacarídeos (Welch et al., 1999, Lian, et al. 2002; Lian et al., 2008). Isso leva à consideração de que durante o período de incubação, a atividade biológica dos microrganismos dissolveu os minerais primários contidos na rocha e com a neoformação de minerais secundários o quantitativo de cargas permanentes foi incrementado na maior dose de rocha utilizada. 2) A própria quantidade de cargas permanentes existente nos minerais originários da rocha, e aquelas formadas pelas deformações físicas dos minerais ocasionadas pela moagem da rocha em frações diminutas de <0,100mm (Gatiboni, 2003). Minerais que possuem certa carga permanente foram adicionados ao solo com a incorporação do remineralizador. Isso pode ser reforçado pela presença de cargas permanentes verificadas na própria rocha de sienito nefelínico moída (Tabela 9). A quantidade de carga na rocha nesse estudo pode ter sido suficiente para alterar os teores desse tipo de carga no solo.

Como não foi observada alteração das análises químicas do solo dos teores que envolvem somatória de íons trocáveis, que nos mostram indiretamente a quantidade de cargas em um solo (CTC efetiva e potencial), sugere-se que os sítios de carga permanente provenientes do remineralizador não influenciam, ao menos num primeiro momento, a CTC avaliada em programas de fertilidade do solo. Um dos motivos é que esses sítios de cargas podem estar inacessíveis aos íons da solução do solo, ou seja, de força iônica que comumente é de 0,05 mol L<sup>-1</sup> em solos das regiões tropicais (Naidu et al., 1994; Alleoni et al., 2009). A quantidade de cargas formadas, portanto, não foi o efetiva para a melhoria das condições de CTC do solo.

### 4.5. Análises biométricas e químicas das plantas de milho.

A discussão apresentada neste tópico foi realizada apenas sobre os resultados que apresentaram significância nas análises de variância (p< 0,05). Porém, é possível encontrar para todas as variáveis os valores de significância e as equações dos modelos de regressão nos ANEXOS I e II.

Nas tabelas 10 e 11 são apresentadas as significâncias dos efeitos do AH, do Remineralizador (R) e da interação R x AH, do primeiro e do segundo ciclo de cultivo respectivamente. De maneira geral verificou-se que houve efeitos para R em quase todas variáveis nos dois ciclos de cultivo e para AH no segundo ciclo de cultivo. A significância para a interação R x AH foi só proeminentemente observada no segundo ciclo de cultivo.

**Tabela 10 –** Resumo da análise de variância para os efeitos de AH, R e da interação R x AH para as características biométricas das plantas de milho no primeiro ciclo de cultivo.

FV	gl	Altura	Diâmetro	MF.C***	MF.F	MF R.	MS.C	MS.F	MS R
AH	1	0,0ns	0,3ns	0,2ns	0,1ns	0,7ns	0,0ns	0,0ns	0,5ns
R	4	41,9**	13,5**	5,0**	7,2**	2,1ns	3,9*	4,3*	1,7ns
R x AH	4	1,6ns	0,5ns	0,8ns	0,6ns	3,7*	1,1ns	1,6ns	3,3*

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01; \*\*\*massa frescas de caule, folha e raiz, massa secas de caule, folha e raiz. gl = graus de liberdade

**Tabela 11 –** Resumo da análise de variância para os efeitos de AH, R e da interação R x AH para as características biométricas das plantas de milho no segundo ciclo de cultivo.

FV	gl	Altura	Diâmetro	MF.C.	MF.F.	MF R.	MS.C.	MS.F.	MS Raiz
AH	1	13,1**	7,9*	24,6**	39,7**	36,5**	2,5ns	0,1ns	4,5*
R	4	19,7**	15,9**	28,4**	55,7**	66,3**	0,3ns	16,5**	40,0**
R x A	4	4,5**	4,4*	6,5**	13,5**	12,7**	0,8ns	0,1ns	5,0**

ns: não significativo p<0.05; \*significativo a p<0.05; \*\*significativo a p<0.01; \*\*\*massa frescas de caule, folha e raiz; massa secas de caule, folha e raiz. gl = graus de liberdade

#### 4.5.1. Avaliações biométricas das plantas.

No primeiro ciclo de cultivo, observou-se um desenvolvimento visual destacado das plantas sob os tratamentos RP 225, RPA 225, RP 300 e RPA 300 em comparação aos demais tratamentos (Figura 13). O restante dos tratamentos apresentou necrose e leve amarelecimento nas folhas mais jovens.

No segundo cultivo, observou-se uma recuperação das plantas nos tratamentos RP e RPA 75 e RP e RPA 150 e redução do porte das plantas dos tratamentos RP 300 e RPA 300, comparando-as com as do primeiro ciclo de cultivo. Porém, observou-se arroxeamento, necrose e queda das folhas mais velhas, sintomas atribuídos à deficiência de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e Ca<sup>2+</sup> (Ferreira, 2011), em todos os tratamentos.

Foram determinadas as alturas das plantas (até a primeira folha sobre o cartucho), o diâmetro de caule e as massas frescas e seca das raízes, das folhas e do caule. Considerando os dois fatores de variação desse experimento (doses de remineralizador e presença ou ausência de AH), foram observados efeitos

significativos, no primeiro ciclo houve efeito simples de R para altura, diâmetro de caule, massas frescas e secas de caule e folha (Tabelas 10 e 11). Entretanto, no segundo ciclo de cultivo, ocorreram respostas significativas (*p*<0,05) pelos valores de F, da interação entre AH e a adição de remineralizador para quase todas variáveis analisadas, excluindo-se massas secas de folha e caule.

O uso do remineralizador foi associado ao aumento da altura das plantas e diâmetro de caule (Tabela 12, Figura 14). Além disso, possibilitou incremento nas massas frescas e secas nos dois ciclos de cultivo, com exceção da massa fresca e seca de raiz, no primeiro ciclo, e massa seca de caule no segundo ciclo (ANEXOS I e II). A influência da aplicação de soluções contendo AH nas características de crescimento das plantas apareceu apenas no segundo ciclo de cultivo. Na Figura 14 e 15, podemos observar que a presença de AH não alterou o desenvolvimento das plantas com as dosagens de remineralizador. Todas apresentaram comportamento quadrático, exceto para diâmetro de caule, onde o incremento foi linear. Entretanto os valores médios obtidos das plantas nos tratamentos em presença de AH, de maneira geral, foram menores comparados aos que tiveram apenas adição do remineralizador. Isso pode explicar porque apenas no segundo ciclo de cultivo, as variâncias para o AH foram significativos paras as diferenças encontradas nas avaliações biométricas das plantas (Tabela 11). **Figura 13 –** Plantas de milho (*Zea mays* L.) após desenvovimento de 45 dias em Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico sob adição de reminerailizador. (Na primeira fileira são plantas tratadas com ácidos húmicos 40 mg L<sup>-1</sup> mais doses de remineralizador, na segunda fileira encontram-se as plantas apenas com dosagens de remineralizador.





O solo após o primeiro ciclo de cultivo apresentou menores teores de K<sup>+</sup> disponível e um pH mais baixo. Isso devido a atividade biológica das plantas e acidificação do solo ocasionada por adubação nitrogenada usando (NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, resultados comentados no item 4.3. (Ferreira et al., 2001; Melém Júnior et al., 2001). O solo nessas novas condições atrapalhou o desenvolvimento biométrico das plantas do segundo ciclo de cultivo, sobretudo as que obtiveram tratamento com AH. Também o acúmulo de AH no solo promovido pelas sucessivas aplicações podem ter influenciado o desenvolvimento das plantas no segundo ciclo de cultivo. Embora as SH componham cerca de 90% da matéria orgânica do solo (Santos et al., 2008), o teor de SH em solução geralmente é muito baixo no solo (Stevenson, 1994). Um possível acúmulo dessas substâncias em solução pode alterar a microbiota do solo (Dick et al., 2009) e alterar propriedades físico-químicas do solo (Benites & Mendonça, 1998). A aplicação e o acúmulo de SH solúveis diretamente no solo oferecem pouca resposta no crescimento das plantas ou, até mesmo, podem apresentar um efeito negativo no desenvolvimento vegetal (Lee & Bartlett, 1976), o que foi verificado neste trabalho, sobretudo em solos com elevada acidez e baixo índice de nutrientes (Dobbss et al., 2010; Canellas et al., 2015).

De maneira geral os AH funcionam como fitohormônios no metabolismo da planta, geralmente concentrações baixas há estimulação do crescimento, principalmente das raízes, e em concentrações maiores há inibição, semelhante a curvas observadas em tratamentos hormonais de plantas (Vaughan & Malcom, 1985; Dobbss, 2006). Para os fitohormônios a concentração ideal para alongamento das células está na faixa de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (Taiz & Zeiger, 2013).

62

Porém em doses maiores ocorrem inibição atribuída a síntese de etileno induzido por auxina, substância que inibe o alongamento das células. Canellas et al., (2002) encontraram moléculas de auxina (fitohormônio) na estrutura supramolecular de AH de vermicomposto. Zandonadi et al., (2010) observaram que AH extraídos de diversas matrizes (solo, lodo de esgoto e vermicomposto) e auxina (ácido indol - 3 - acético – IAA) em diferentes concentrações provocaram o crescimento de raízes (20 mg C<sub>AH</sub> L<sup>-1</sup> e em auxina 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>) com redução do desenvolvimento em doses maiores. Em solos com baixos teores de nutrientes, por exemplo nos Latossolos, um cultivo com desenvolvimento ótimo do sistema radicular estimulado por SH, pode favorecer a nutrição de plantas (Canellas et al., 2008). Porém quando ocorre inibição, o desenvolvimento vegetal é extremamente prejudicado.

No presente trabalho, o acúmulo das doses de solução de AH, aplicados no solo tanto no primeiro e no segundo ciclo de cultivo, de certa forma inibiu o crescimento das plantas de milho do segundo ciclo. É bem elucidado que as SH influenciam na inibição ou ativação de diversas enzimas para aumento vegetal (Nannipieri et al., 1993; Nardi et al., 2000, 2007; Dobbss, et al., 2006; Canellas et al., 2015), entretanto os alvos moleculares que estão envolvidos nesses processos bioquímicos ainda não foram bem esclarecidos.

Podemos chegar à conclusão de que o remineralizador foi o principal responsável pelo desenvolvimento de características biométricas das plantas. E que a presença de AH pouco alterou o valor dessas médias, e que as plantas do segundo ciclo de cultivo, de maneira geral, tiveram seu desenvolvimento prejudicado devido as condições físico-químicas do solo não favoráveis (baixos índices de nutrientes e pH abaixo de 5).

**Tabela 12 –** Valores médios das alturas de plantas e diâmetro de caule das plantas dos tratamentos com diferentes doses de remineralizador, na presença e ausência de ácidos húmicos, do primeiro ciclo de cultivo.

	Do	se de remi	neralizador	<b>F</b>	<b>D</b> <sup>2</sup>		
АП	0	75	150	225	300	Equaçao	R <sup>2</sup>
Altura (cm)							
S	11,3aD	16,8aC	19,0aAB	17,5bB	23,0aA	12,73 + 0,032x**	0,72
С	11,0aD	15,7bC	18,3aAB	20,5aAB	22,5aA	13,44 + 0,038x**	0,73
			I	Diâmetro (n	nm)		
S	15,6aD	25,0aC	28,3aB	25,3bC	35,0aA	18,06 + 0,052x**	0,50
С	10,0aD	21,7aC	29,0aB	28,0aB	34,6aA	16,67 + 0,060x**	0,55

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01 \*S = plantas sem tratamento com AH; C = plantas tratadas com AH 40 mg L<sup>-1</sup>. Letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha desiguais indicam médias diferentes pelo teste Tukey (p <0,05).



Legenda: • Valores de cada unidade de plantas do tratamento sem ácidos húmicos o Valores de cada unidade de plantas do tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05\*significativo a p<0,05\*significativo a p<0,01

**Figura 14 –** Modelos de regressão para os valores de diâmtetro de caule (A), altura (B) e massa seca de raiz (C) das plantas de milho, com e sem presença de ácidos húmicos, nas diferentes doses de remineralizador.



Legenda: • Valores de cada unidade de plantas do tratamento sem ácidos húmicos o Valores de cada unidade de plantas do tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05\*significativo a p<0,05\*significativo a p<0,01

**Figura 15 –** Modelos de regressão para os valores de massa fresca de caule (A), folha (B) e raiz (C) das plantas de milho, com e sem presença de ácidos húmicos, nas diferentes doses de remineralizador.

#### 4.5.2. Teores de nutrientes nas plantas

#### 4.5.2.1. Macronutrientes

Diferentemente das avaliações biométricas, observou-se interação significativa da aplicação de soluções contendo AH com o remineralizador em relação ao teor de macronutrientes nas plantas já no primeiro ciclo de cultivo (Tabela 12, Figura 16). A interação entre AH e remineralizador resultou em plantas enriquecidas em P-PO4<sup>3-</sup> em comparação àquelas sem adição dos AH, porém que receberam as mesmas doses do material mineral.

Teores aumentados de P-PO4<sup>3-</sup> nas amostras de plantas tratadas com AH podem ser explicados devido à maior atividade das enzimas ATPases, já que a presença de AH potencializa os mecanismos de "bomba de prótons" e acidificação da parede celular. Maggioni et al. (1987) observaram acréscimo de 106% nos teores de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em tecido vegetal de raízes de aveia crescida sob adição de solução contendo AH (0,2 mg CAH L<sup>-1</sup>). Também, acréscimos na ordem de 116% nos teores de P-PO4<sup>3-</sup> foram verificados em folhas de abacaxizeiro "Vitória" tratados com solução de AH (50 mg L<sup>-1</sup>) derivado de vermicomposto (Baldotto et al., 2010). Considerando as equações de regressão para obter os maiores teores encontrados, os acréscimos verificados foram de 7,8% e 13,7% para folhas e raízes de milho, respectivamente para as plantas tratadas com AH comparadas as plantas controle. O acúmulo maior de P-PO4<sup>3-</sup> nas folhas pode ser explicado pela alta mobilidade desse nutriente pelos tecidos vegetais (xilema), o que ocasiona o seu acúmulo em tecidos mais jovens, principalmente nas folhas (Taiz & Zeiger, 2013). Com a melhor absorção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> das plantas de milho promovida pela ação do AH, houve consequentemente maior acúmulo desse nutriente nas respectivas plantas desses tratamentos.

67

Diferenças também foram observadas para os teores de Mg<sup>2+</sup> nas folhas e os teores de Ca<sup>2+</sup> em raízes, nos dois ciclos de cultivo em função da aplicação de AH e das doses crescentes do remineralizador. O resultado da análise de variância dos tratamentos pode ser encontrado nas Tabelas 12 e 13. As médias, equações e modelos de regressão podem ser encontrados nas Figuras 16 a 20.

**Tabela 13 -** Análise de variância para macronutrientes em tecidos vegetais dasplantas do primeiro ciclo de cultivo, em função da ausência e presença de ácidoshúmicos e dosagens do remineralizador

		Fatores de Variaçã	ăΟ
	AH	R	R x AH
Graus de Liberdade	1	4	4
K <sup>+</sup> Raiz	3,9 <sup>ns</sup>	11,2**	3,9*
K <sup>+</sup> Caule	0,4 <sup>ns</sup>	6,0**	1,4 <sup>ns</sup>
K⁺ Folha	77,2**	26,1**	37,1**
P-PO43- Raiz	3,0 <sup>ns</sup>	18,9**	7,5**
P-PO43- Caule	3,2 <sup>ns</sup>	12,2**	8,5**
P-PO43- Folha	22,0**	4,2*	2,2 <sup>ns</sup>
Mg <sup>2+</sup> Raiz	2,6 <sup>ns</sup>	16,0**	2,6 <sup>ns</sup>
Mg <sup>2+</sup> Caule	1,6 <sup>ns</sup>	28,8**	2,7 <sup>ns</sup>
Mg <sup>2+</sup> Folha	6,2*	38,8**	1,6 <sup>ns</sup>
Ca <sup>2+</sup> Raiz	39,3**	16,5**	15,9**
Ca <sup>2+</sup> Caule	0,1 <sup>ns</sup>	2,7 <sup>ns</sup>	5,5**
Ca <sup>2+</sup> Folha	0,5 <sup>ns</sup>	0,6 <sup>ns</sup>	2,2 <sup>ns</sup>

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01.

**Tabela 14 –** Análise de variância para macronutrientes em tecidos vegetais das plantas do segundo ciclo de cultivo, em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador.

		Fatores de Variaçã	io
	AH	R	R x AH
Graus de Liberdade	1	4	4
K <sup>+</sup> Raiz	0,2 <sup>ns</sup>	1,7 <sup>ns</sup>	2,2 <sup>ns</sup>
K <sup>+</sup> Caule	2,4 <sup>ns</sup>	14,2**	2,0 <sup>ns</sup>
K <sup>+</sup> Folha	26,7**	9,5**	20,8**
P-PO43- Raiz	6,7 *	12,7**	7,5**
P-PO43- Caule	0,2 <sup>ns</sup>	27,9**	12,2**
P-PO43- folha	14,8**	15,4**	4,3 *
Mg <sup>2+</sup> Raiz	2,5 <sup>ns</sup>	0,1 <sup>ns</sup>	0,4 <sup>ns</sup>
Mg <sup>2+</sup> Caule	0,1 <sup>ns</sup>	3,8 *	0,4 <sup>ns</sup>
Mg <sup>2+</sup> Folha	21,6**	32,0**	1,9 <sup>ns</sup>
Ca <sup>2+</sup> raiz	3,1 <sup>ns</sup>	4,8**	5,2**
Ca <sup>2+</sup> caule	0,0 <sup>ns</sup>	1,2 <sup>ns</sup>	0,6 <sup>ns</sup>
Ca <sup>2+</sup> folha	2,2 <sup>ns</sup>	0,7 <sup>ns</sup>	0,4 <sup>ns</sup>

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01



Legenda: • Valores de cada unidade de plantas do tratamento sem ácidos húmicos o Valores de cada unidade de plantas do tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05 \*significativo a p<0,05 \*\*significativo a p<0,01

**Figura 16 -** Teores de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em caule (A) e nas raízes (B) das plantas de milho (*Zea mays* L.) com e sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro ciclo de cultivo.



Legenda: • Valores de cada unidade de plantas de tratamento sem ácidos húmicos o Valores de cada unidade de plantas de tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05 \*significativo a p<0,05 \*\*significativo a p<0,01

**Figura 17 -** Teores de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>em folha (A), caule (B) e nas raízes (C) das plantas de milho (*Zea mays* L.) com e sem tratamento de ácidos húmicos do segundo ciclo de cultivo.

No caule, os teores de K<sup>+</sup> foram bastante semelhantes. Porém nas folhas houve acréscimo de 19,3% da melhor média obtida das plantas tratadas com AH comparado às plantas dos tratamentos controle.

Para Mg<sup>2+</sup> foram observadas reduções dos teores foliares das plantas de acordo com o aumento da dose do remineralizador. Resultado semelhante foi verificado em outros trabalhos que envolveram cultivos com adubação potássica, seja via fertilizantes solúveis convencionais ou alternativos (Rocha et al., 2007; Gott et al., 2014). Uma das explicações é que as plantas utilizam o mesmo mecanismo e sítios de absorção para K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> ou seja pelo fluxo de massa (Taiz & Zeiger, 2013). Isso causa antagonismo dessas espécies dentro da planta, em outras palavras, quando há uma maior oferta de um nutriente da solução do solo, a absorção do outro fica prejudicada. Com maior oferta de K<sup>+</sup> na solução do solo, a absorção de Mg<sup>2+</sup> pelas plantas de milho ficou prejudicada. Um fator importante é que os teores de Mg<sup>2+</sup> para as plantas tratadas com AH foram sempre maiores do que as não tratadas independentemente da dose de remineralizador empregada (Figura 18), a presença de AH pode ter favorecido a absorção de Ma<sup>2+</sup> pelas plantas (Baldotto et al., 2010). Isso evidencia que a presença do AH ameniza esse efeito antagônico da absorção de Mg2+ e adubação potássica, estabelecendo assim um equilíbrio maior desses nutrientes nos tecidos vegetais da planta. Uma outra explicação para essa observação foram os baixos teores de Mg<sup>2+</sup> encontrados no solo, lembrando que o teor médio desse nutriente não foi alterado com a presença do remineralizador, ou seja, não foi aplicado nas adubações.





Figura 18 - Teores de K<sup>+</sup> em folha (A) e raíz (B) das plantas de milho (Zea mays

L.), com e sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro ciclo de cultivo, e

teores de K<sup>+</sup> em folha das plantas de milho do segundo ciclo de cultivo (C).



Legenda: ● Valores de cada unidade de plantas do tratamento sem ácidos húmicos ▲ Valores de cada unidade de plantas do tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01

**Figura 19 -** Teores de Mg<sup>2+</sup> em folha das plantas de milho (*Zea mays* L.), com e sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro (A) e segundo ciclo de cultivo (B),

O Ca<sup>2+</sup> é bastante requerido na formação de paredes celulares, em especial na lamela média, que separa as células em divisão. Além disso, é requerido no fuso mitótico nos processos de divisão celular (Sanders et al., 1999). Embora apenas no primeiro ciclo de cultivo tenha ocorrido acúmulo de

Ca<sup>2+</sup> nas raízes das plantas tratadas com AH (Figura 19), isso veio acompanhado com um incremento de massa fresca das raízes de milho. Como a presença de AH, os processos de divisão e crescimento das raízes de milho são intensificados (Canellas et al., 2002; Busato et al., 2010; Zandonadi et al., 2010; Aguiar et al., 2013).



ns: não significativo p<0.05 \*significativo a p<0.05 \*\*significativo a p<0.01

**Figura 20 -** Teores de Ca<sup>2+</sup> nas folhas das plantas de milho (*Zea mays* L.), com e sem tratamento de ácidos húmicos do primeiro ciclo de cultivo.

De modo geral a presença de AH proporcionou uma melhor absorção e acúmulo de macronutrientes nos tecidos vegetais do milho, sobretudo para K<sup>+</sup> e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. O uso dessas substâncias pode de certo modo favorecer a nutrição vegetal.

#### 4.5.2.2. Micronutrientes

Modelos satisfatórios de regressão só foram observados no primeiro ciclo de cultivo. No segundo ciclo nenhuma equação foi significativa (Tabela 14). Foi observada influência positiva do AH na absorção de Cu<sup>2+</sup>, ocorrendo

aumento dos teores nas raízes e no caule nas plantas tratadas comparado aos tratamentos controle. Porém, a presença do remineralizador não intensificou a absorção, isso porque os teores encontrados se mantiveram constantes mesmo com as diferentes doses incorporadas ao solo (Tabela 15).

**Tabela 15 -** Análise de variância para micronutrientes em tecidos vegetais das plantas do primeiro ciclo de cultivo em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador.

		Fatores de Variaçã	0
	AH	R	R x AH
Graus de Liberdade	1	4	4
Cu <sup>2+</sup> Raiz	20,0**	4,3*	2,0 <sup>ns</sup>
Cu <sup>2+</sup> Caule	230,0**	11,0**	4,2*
Cu <sup>2+</sup> Folha	0,5 <sup>ns</sup>	5,0**	2,0 <sup>ns</sup>
Zn <sup>2+</sup> Raiz	5,1*	3,8*	2,4 <sup>ns</sup>
Zn <sup>2+</sup> Caule	39,0**	13,0**	4,6**
Zn <sup>2+</sup> folha	5,4**	20,0**	1,9 <sup>ns</sup>
Fe <sup>3+</sup> Raiz	7,0*	70,0**	11,0**
Fe <sup>3+</sup> Caule	22,0**	200,0**	18,0**
Fe <sup>3+</sup> Folha	2,8 <sup>ns</sup>	5,4**	4,8**
Mn <sup>2+</sup> raiz	3,4 <sup>ns</sup>	1,7 <sup>ns</sup>	1,5 <sup>ns</sup>
Mn <sup>2+</sup> caule	0,6 <sup>ns</sup>	24,0**	4,4*
Mn <sup>2+</sup> folha	5,4*	21,0**	1,9 <sup>ns</sup>

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01

O comportamento do Cu<sup>2+</sup> está envolvido em reações redox que envolvem enzimas como a plastocianina relacionada aos processos de fotossíntese (Haehnel, 1984). A adição de soluções contendo AH potencializou a absorção desse nutriente e o acúmulo no caule, onde podem ocorrer reações fotossintéticas. Celik et al. (2010), trabalhando com aplicação de AH, observaram um efeito positivo significativo no teor de Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> nas folhas de plantas de milho, ou seja, melhores absorções e acúmulo desses nutrientes no tecido vegetal de plantas foram verificados com a presença de AH.

**Tabela 16** - Teores de Cu<sup>2+</sup> em diferentes partes das plantas de milho e respectivas equações de regressão em função dos tratamentos sem e com ácidos húmicos nas diferentes doses de remineralizador.

	Dos	se de remin	eralizador	<b>–</b> ~	<b>D</b> <sup>2</sup>		
AH	0	75	150	225	300	Equaçao	R-
Cu <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (raiz)							
S	33,0aA	35,0aA	31,7aA	33,3bA	30,0aB	33,6+ 0,008x - 0,00006x <sup>2ns</sup>	0,53
С	37,5aAB	45,0aAB	35,0aA	50,0aA	35,0aA	37,64+ 0,08x -0,0003x <sup>2ns</sup>	0,30
			Cu	<sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup>	(caule)		
S	41,7bA	15,0bB	11,7bB	15,0bB	13,3bB	38,8 - 0,29x + 0,0007x <sup>2**</sup>	0,84
С	60,0aA	56,7aAB	48,3aAB	60,0aA	45,0aB	58,8 - 0,02x -0,00004x <sup>2ns</sup>	0,47

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01 \*S = plantas sem tratamento com AH; C = plantas tratadas com AH 40 mg L<sup>-1</sup>. Letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha desiguais indicam médias diferentes pelo teste Tukey (p <0,05).

Para Zn<sup>2+</sup>, nos tecidos da parte aérea (folhas e caule), houve redução dos teores com o aumento das dosagens do remineralizador. A presença de AH aumentou os teores nas folhas, porém com modelos de regressão não significativos. No caule, a presença de AH não teve efeito para o acúmulo de Zn<sup>2+</sup>. O mecanismo de absorção e translocação de Zn2+ nas plantas de milho ocorrem por difusão, da mesma forma que ocorre para o K+ (Faquim, 2005; Taiz & Zeiger, 2013), o que pode atrapalhar o deslocamento desse nutriente para as partes mais jovens da planta. Entretanto, nas raízes, o resultado observado foi o oposto, ocorrendo acúmulo desse micronutriente em relação às doses do remineralizador, mesmo sem a alteração do teor desse nutriente no solo. Esse

nutriente tem mobilização associada com a acidificação da rizosfera e complexação com ácidos orgânicos, principalmente citratos em exsudatos radiculares (Neumann & Romheld, 2001), onde acumulam-se nos tecidos vegetais das raízes.

**Tabela 17 -** Teores de Zn<sup>2+</sup> em diferentes partes das plantas de milho e respectivas equações de regressão em função dos tratamentos sem e com ácidos húmicos nas diferentes doses de remineralizador.

	D	ose de remi	neralizador	l <sup>-1</sup>	<b>–</b> ~	<b>D</b> <sup>2</sup>		
AH	0	75	150	225	300	Equaçao	R <sup>2</sup>	
Zn <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (folha)								
S	57,3aA	45,0aA	36,6bA	27,3aA	27,0bA	57,6- 0,192x + 0,003x <sup>2*</sup>	0,71	
С	62,5aBC	60,0aBC	104,0aA	28,0aC	65,0aB	63,4+ 0,12x - 0,0005x <sup>2 ns</sup>	0,23	
Zn <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (caule)								
S	28,3bA	20,0aA	21,7aA	20,0aA	20,0aA	$27,23-0,07x + 0,002x^{2ns}$	0,55	
С	57,5aA	30,0aB	30,0aB	30,0aB	25,0aB	42,57-6,476x*	0,38	
	Zn <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (raiz)							
S	355,0aA	340,0aA	340,0aA	448,0aA	584,6aA	300+ 0,76x*	0,30	
С	355,0aA	334,6aA	733,3aA	700,0aA	558,3aA	285 + 3,6x -0,0086x <sup>2*</sup>	0,63	

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*significativo a p<0,01 \*S = plantas sem tratamento com AH; C = plantas tratadas com AH 40 mg L<sup>-1</sup>. Letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha desiguais indicam médias diferentes pelo teste Tukey (p <0,05).

Em relação ao Fe<sup>3+</sup>, de maneira geral, houve diminuição dos teores com o aumento das dosagens do remineralizador. Esse nutriente está envolvido em reações redox, ou seja, está relacionado com a transferência de elétrons em componentes de enzimas, tais como os citocromos (Ferreira et al., 2001; Faquin, 2005; Taiz & Zeiger, 2013). O aumento no teor de Fe<sup>2+/3+</sup> observado na dose maior de remineralizador (300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>) pode ter relação com absorção do Fe proveniente do remineralizador, apenas efetivo nessa dosagem de rocha, a redução nas outras doses de rocha pode estar relacionada com a formação de hidróxidos de Fe<sup>3+</sup> na presença do remineralizador, que são insolúveis e não disponíveis para as plantas (Lima Filho, 2003).

**Tabela 18 -** Teores de Fe<sup>3+</sup> em diferentes partes das plantas de milho e respectivas equações de regressão em função dos tratamentos sem e com ácidos húmicos nas diferentes doses de remineralizador.

		Dose de rer	mineralizado	r kg K₂O ha⁻́	1	<b>–</b> ~	<b>D</b> <sup>2</sup>			
AH	0	75	150	225	300	Equaçao	R²			
	Fe <sup>3+</sup> mg kg⁻¹ (folha)									
S	559,0aA	522,2aAB	450,0aB	358,0bC	426,6aBC	576 -1,2x + 0,002x <sup>2**</sup>	0,73			
С	540,0aA	332,3bC	381,3aB	467,6aAB	412,3aB	500 -1,5x + 0,004x <sup>2ns</sup>	0,52			
Fe <sup>3+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (caule)										
S	1988bA	914,3aAB	723,3aAB	860,0aAB	420,0aB	1847- 10x + 0,02x <sup>2**</sup>	0,90			
С	3055aA	818,3aB	760,7aB	796,7aB	684,7aB	2796 -23x + 0,05x <sup>2**</sup>	0,91			
	Fe <sup>3+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (raiz)									
S	11825bA	9906aAB	8953aAB	6316aC	11080aA	12301-51,2x+0,14x <sup>2**</sup>	0,78			
С	14712aA	7966aC	9967aB	7946aC	10767aB	14013 -68,1 + 0,19x <sup>2*</sup>	0,83			

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*significativo a p<0,01 \*S = plantas sem tratamento com AH; C = plantas tratadas com AH 40 mg L<sup>-1</sup>. Letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha desiguais indicam médias diferentes pelo teste Tukey (p <0,05).

Os íons de Mn<sup>2+</sup> estão relacionados à ativação de várias enzimas nas células vegetais, entre elas a descarboxilases e desidrogenases, envolvidas no ciclo de Krebs e nas reações fotossintéticas com a formação de oxigênio a partir da água (Marschner, 1995; Taiz & Zeiger, 2013). As médias encontradas para os teores de Mn<sup>2+</sup> obtiveram bons modelos de regressão apenas no caule das plantas de milho do primeiro ciclo de cultivo, áreas da planta onde ocorrem reações fotossintéticas na fase luminosa. Observou-se um aumento do teor desse nutriente com os acréscimos da dose de rocha, o mesmo foi observado

no solo (Tabela 18). A maior oferta de Mn<sup>2+</sup> na solução do solo permitiu que a planta absorvesse mais esse nutriente acumulando-se principalmente no caule das plantas de milho.

**Tabela 19** - Teores de Mn<sup>2+</sup> em diferentes partes das plantas de milho e respectivas equações de regressão em função dos tratamentos sem e com ácidos húmicos nas diferentes doses de remineralizador.

	[	Dose de remine		<b>–</b> ~	<b>D</b> <sup>2</sup>			
AH	0	75	150	225	300	Equaçao	R⁴	
Mn <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (folha)								
S	59,3aB	81,7aAB	141,3aA	64,3aB	57,6aB	$57 + 0,71x + -0,0025x^{2*}$	0,63	
С	56,0aB	95,0aB	206,3aA	62,6aB	92,7aB	55 + 1,09x -0,0035x <sup>2ns</sup>	0,56	
			Mn <sup>2+</sup>	mg kg⁻¹ (ca	ule)			
S	22,33aB	33,33aAB	36,00aA	45,00aA	35,00aAB	22+ 0,18x -5 .10 <sup>-4</sup> x <sup>2**</sup>	0,86	
С	22,50aB	35,00aAB	23,30bB	43,33aA	41,66aA	24 + 0,05x + 4.10 <sup>-5</sup> x <sup>2</sup> *	0,68	

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01 \*S = plantas sem tratamento com AH; C = plantas tratadas com AH 40 mg L<sup>-1</sup>. Letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha desiguais indicam médias diferentes pelo teste Tukey (p <0,05).

De modo geral a presença de remineralizador não promoveu interferência na absorção de micronutrientes, exceto na redução da absorção de Fe<sup>3+</sup> pelas raízes do milho. A presença de AH interferiu diretamente para o acúmulo de Cu<sup>2+</sup> nos caules das plantas. Entretanto a interação do remineralizador e AH não foi relevante para melhorar a nutrição de micronutrientes para os dois ciclos de cultivo.

4.5.2.3. Teores de Alumínio e Sódio nos tecidos vegetais de milho.

A toxicidade do Al pode ter efeitos indesejados para o desenvolvimento das plantas, tais como o engrossamento e paralisação do crescimento celular, a inibição da divisão celular e síntese de DNA (Foy, 1974). Além disso, a presença de Al<sup>3+</sup> pode interferir na absorção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e outros nutrientes pelas raízes das plantas e no transporte e utilização da água e dos elementos nutricionais nos tecidos vegetais (Tisdale et al., 1985; Taiz & Zeiger 2013).

Uma das preocupações no uso de rochas como fontes de nutrientes é a alta concentrações de Al presentes na sua estrutura química (Lapido-Loureiro et al., 2009). Seu uso no solo poderia aumentar os teores de Al e, consequentemente, aumentar a absorção pelas plantas. Entretanto, o aumento das doses do remineralizador resultou em redução na absorção e acúmulo de Al<sup>3+</sup> pelas plantas de milho nos dois ciclos de cultivo avaliados. Isso pode ser devido à formação de hidroxialuminossilicatos por causa da presença de minerais silicaticos procedentes da rocha, inertes na solução do solo, ficando o Al<sup>3+</sup> indisponível para as plantas (Lima Filho, 2003). A presença de SH em solução também pode inibir o efeito negativo de Al<sup>3+</sup>, Tan & Binger (1986), estudando plantas de milho tratadas com dose de 50 mg AH L<sup>-1</sup> contaminado por Al, verificaram que a presença de AH pode ter quelatado a maior parte do Al, tornando-o inativo para a reação com P-PO43- e mais indisponíveis para as plantas. Os resultados das médias dos tratamentos e os respectivos modelos de regressão para os teores de Al<sup>3+</sup> em tecido vegetal das plantas de milho podem ser encontrados na Figura 21. O efeito positivo do remineralizador pode ser explorado em outros trabalhos para a diminuição da bioatividade e contaminação de Al<sup>3+</sup> nos cultivos em solos tropicais. Solos que tem como característica elevada acidez potencial (Embrapa, 2013).

**Tabela 20 –** Resumo da análise de variância para alumínio e sódio em tecidos vegetais das plantas do primeiro ciclo de cultivo em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador

	Fatores de Variação					
	AH	R	R x AH			
Graus de Liberdade	1	4	4			
Al <sup>3+</sup> Raiz	5,7*	119,0**	37,9**			
Al <sup>3+</sup> Caule	224,0**	1677,0**	233,0**			
Al <sup>3+</sup> Folha	44,5**	129,0**	14,9**			
Na⁺ Raiz	0,0 <sup>ns</sup>	49,9**	32,4**			
Na⁺ Caule	4,2 <sup>ns</sup>	92,1**	22,2**			
Na <sup>+</sup> folha	7,8*	7,7*	2,0 <sup>ns</sup>			

ns: não significativo p<0,05 \*significativo a p<0,05 \*\*significativo a p<0,01

**Tabela 21 –** Análise de variância para alumínio e sódio em tecidos vegetais das plantas do segundo ciclo de cultivo em função da ausência e presença de ácidos húmicos e dosagens do remineralizador

	Fatores de Variação					
	AH	R	R x AH			
Graus de Liberdade	1	4	4			
Al <sup>3+</sup> Raiz	1,4 <sup>ns</sup>	2,8*	1,6 <sup>ns</sup>			
Al <sup>3+</sup> Caule	3,7 <sup>ns</sup>	15,0**	5,9**			
Al <sup>3+</sup> Folha	0,4 <sup>ns</sup>	18,0**	8,3**			
Na <sup>+</sup> Raiz	0,0 <sup>ns</sup>	1,9 <sup>ns</sup>	0,4 <sup>ns</sup>			
Na⁺ Caule	23,0**	5,7**	1,3 <sup>ns</sup>			
Na⁺ folha	5,1*	8,3**	0,4 <sup>ns</sup>			

ns: não significativo p<0,05; \*significativo a p<0,05; \*\*significativo a p<0,01

com incremento 0 mesmo comportamento reducão de de remineralizador foi observado para Na<sup>+</sup>. O excesso de Na<sup>+</sup> no solo pode levar a planta à morte por seca fisiológica, prejudicar a germinação de sementes (Ribeiro et al., 2010), inibição do crescimento e na absorção e utilização de nutrientes (Oliveira, 2001). O mecanismo para absorção de Na+ é o mesmo para K<sup>+</sup>, por difusão, além disso pode substituir parcialmente o K<sup>+</sup> como soluto osmoticamente ativo (Taiz & Zeiger, 2013). A presença maior de K<sup>+</sup> no solo com a presença do remineralizador contribuiu de forma significativa para a redução e acúmulo de Na<sup>+</sup> pelas plantas de milho. De modo geral, não se observou influência dos AH na absorção de Na<sup>+</sup> pelas plantas. Os resultados dos teores de Na<sup>+</sup> nos tecidos vegetais de milho podem ser encontrados na figura 22.

A presença de remineralizador permitiu a redução de Al<sup>3+</sup> e Na<sup>+</sup> dos tecidos vegetais de milho, os resultados melhores, de maneira geral, foram para as maiores doses de remineralizador (300 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>). A adição de AH pouco promoveu para a alteração na absorção desses elementos do solo. A nutrição mais equilibrada promovida pela ação do remineralizador, sobretudo, podem ter garantido que os efeitos de acidez do solo, a absorção e os efeitos negativos de Al<sup>3+</sup> e Na<sup>+</sup> fossem menores do que observados nos tratamentos sem adição de rocha.



Legenda: • Valores de cada unidade de plantas do tratamento sem ácidos húmicos o Valores de cada unidade de plantas do tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05 \*significativo a p<0,05 \*\*significativo a p<0,01

**Figura 21 -** Modelos de regressão para teores de Al<sup>3+</sup> em caule (A, B) e nas folhas (C, D) das plantas de milho no primeiro e segundo ciclo de cultivo respectivamente, com e sem tratamento de ácidos húmicos.



Legenda: • Valores de cada unidade de plantas sem tratamento sem ácidos húmicos o Valores de cada unidade de plantas sem tratamento com ácidos húmicos ns: não significativo p<0,05 \*significativo a p<0,05 \*\*significativo a p<0,01

**Figura 22 -** Modelos de regressão para teores de Na<sup>+</sup> em caule (A, B) plantas de milho no primeiro e segundo ciclo de cultivo respectivamente, e nas folhas (C) no segundo ciclo de cultivo, com e sem tratamento de ácidos húmicos.

## 5. CONCLUSÕES

 A aplicação do remineralizador aumentou os teores de K<sup>+</sup> no solo num período de tempo curto (60 dias), com manutenção deste aumento mesmo após 105 dias incorporado ao solo.

 O remineralizador aumentou os teores de P-PO4<sup>3-</sup> no solo após 60 dias de incubação, porém sem manutenção deste incremento após 105 dias.

 Não foram observadas alterações nos teores de micronutrientes nas plantas de milho com e sem a adição do remineralizador.

 O uso do remineralizador não alterou a CTC e os indicadores de acidez do solo.

 O quantitativo de cargas elétricas variáveis no solo não foi alterado com o uso do remineralizador, mas observou-se maior quantidade de cargas permanentes (167%).

6) Plantas tratadas com ácidos húmicos de maneira geral apresentaram teores maiores de macronutrientes nos tecidos vegetais.

A presença do remineralizador no solo reduziu a absorção de Al<sup>3+</sup>
e Na<sup>+</sup> dos tecidos vegetais das plantas.

 De maneira geral a relação remineralizador x AH foi benéfica para as plantas no primeiro ciclo de cultivo de milho.

#### 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

 Realizar experimentos investigando as reações químicas envolvidas na rizosfera em sistemas ágar-ágar ou com hidroponia na presença de ácidos húmicos e remineralizadores. 2) Averiguar as reações químicas predominantes, o pH e o potencial

redox predominantes nesses mesmos experimentos.

 Acoplar o desenho experimental dessa tese com outros métodos que permitem solubilização de remineralizadores na presença de matéria orgânica, como o uso de fungos e bactérias que exsudam ácidos orgânicos em grande guantidade.

# 7. REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L., eds. Fertilidade do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa-MG, 2007. p.645-736.

AGUIAR, N.O.; CANELLAS, L.P.; DOBBSS, L.B.; ZANDONADI, D.B.; OLIVARES, F.L.; FAÇANHA, A.R. Distribuição de massa molecular de ácidos húmicos e promoção do crescimento radicular. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.33, p. 1613-1623, 2009.

AGUIAR, N.O.; OLIVARES, F.L.; NOVOTNY, E.H.; DOBBSS, L.B.; BALMORI, D.M.; SANTOS-JÚNIOR, L.G.; CHAGAS, J.G.; FAÇANHA, A.R.; CANELLAS, L.P. Bioactivity of humic acids isolated from vermicomposts at different maturation stages. Plant and Soil, v. 362 p. 161–174, 2013.

ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V.; ROCHA, W.S.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F., eds. Química e Mineralogia do Solo – parte II. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa-MG, 2009. p.69-130.

ANDA. Principais indicadores do Setor de Fertilizantes. Disponível em: <a href="http://www.anda.org.br/estatistica/Principais\_Indicadores\_2014.pdf">http://www.anda.org.br/estatistica/Principais\_Indicadores\_2014.pdf</a>>. 2014. Acesso em 03 de Abril de 2015.

ANDERSON, S.J.; SPOSITO, G. Cesium adsorption methods for measuring accessible structural surface charge. Soil Science Society of American Journal, v. 55 p.1569-1576, 1991.

ANDRADE, E.M.; AQUINO, D.N.; CRISÓSTOMO, E.A.; RODRIGUES, J.O; LOPES, F.B. Impacto da lixiviação de nitrato e cloreto no lençol freático sob condições de cultivo irrigado. Ciência Rural, v.39, p.88-95, jan-fev, 2009.

BADRI, D.; VIVANCO, J.M. Regulation and function of root exudates. Plant, Cell and Environment, v. 32, p. 666-681, 2009.

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, p.53–57, 2000.

BALDOTTO. L.E.B.; BALDOTTO, M.A.; GIRO, V.B.; CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; BRESSAN-SMITH, B. Performance of 'vitória' pineapple in response to humic acid application during acclimatization. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p. 979–990, 2010.

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 22, p. 215-221, 1998.

BLOOM P.R.; LEENHEER J.A.; Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M.H.B.; McCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. eds. Humic substances: in search of structure. Wiley, Nova Jersey, 1989. p. 410–446

BOLLAN, N.S.; NAIDU R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R. Surfacec hargean d solute interaction in soils. In: Advances in Agronomy, v. 67. 1999. p. 87-140

BRANTLEY, S.L. Kinetics of mineral dissolution. In: BRANTLEY, S.L.; KUBICKI, J.; WHITE, A. eds. Kinetics of Water-Rock interaction. Springer, Nova Iorque, 2010. p. 151-210.

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

BRASIL. Instrução Normativa SARC, Ministério da Agricultura, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2 de agosto de 2004. Seção n°4. p.94

BUFFLE, J. Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach; Ellis Horwood, 2010. 216p.

BUSATO, J.G.; CANELLAS, L. P ; VELLOSO, A.C.X. Fósforo num Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo: I - fracionamento seqüencial. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 29, p. 935-944, 2005.

BUSATO, J.G.; LEÃO, T.P.; BALDOTTO, M.A.; CANELLAS, L.P. Organic matter quality and dynamics in tropical soils amended with sugar industry residue. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.36, p.1179-1188, 2012 b)

BUSATO, J.G.; LIMA, L.S.; AGUIAR, N.O.; CANELLAS L.P; OLIVARES, F.L. Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicompost enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria. Bioresource Technology, v.110, p. 390–395, 2012 a)

BUSATO, J.G.; ZANDONADI, D.B.; DOBBSS, L.B.; FAÇANHA, A.R.; CANELLAS, L.P. Humic substances isolated from residues of sugar cane industry as root growth promoter. Scientia Agricola, v.67, n.2, p.206-212, 2010.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI. L.R.F. Alguns métodos e terminologia em eletroquímica dos solos. 2006. Disponível em: <a href="http://www.infobibos.com/artigos/solos/eletroquimica/eletroquimica.htm">http://www.infobibos.com/artigos/solos/eletroquimica/eletroquimica.htm</a>. Acesso em 12 de maio de 2015.

CAMPITELLI, P.A.; VELASCO, M.I.; CEPPI, S.B. Chemical and physicochemical characteristics of humic acids extracted from compost, soil and amended soil. Talanta, v. 69, p.1234-1239, 2006.

CANELLAS, L.P.; DOBBSS, L.B.; OLIVEIRA, A.L.; CHAGAS, J.G.; AGUIAR, N.O.; RUMJANEK, V.M.; NOVOTNY, E.H.; OLIVARES, F.L.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Chemical properties of humic matter as related to induction of plant lateral roots. Europe Journal Soil Science, v. 63, p. 315–324. 2012.

CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. Chemistry Biology Technology Agriculture v.1, p1–11. 2014.

CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; AGUIAR, N.O.; JONES, D.L.; NEBBIOSO, A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. Scientia Horticulturae, v. 196, p. 15 – 27, 2015.

CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; OKOROKOVA-FAÇANHA, A.L.; FAÇANHA A.R. Humic Acids Isolated from Earthworm Compost Enhance Root Elongation, Lateral Root Emergence, and Plasma Membrane H+-ATPase Activity in Maize Roots. Plant Physiology, v.130 p.1951-1957, 2002.

CANELLAS, L.P.; PICCOLO, A.; DOBBSS, L.B.; SPACCINI, R.; OLIVARES, F.L.; ZANDONADI, D.B.; FAÇANHA, A.R. Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid. Chemosphere v. 78, p. 457–466, 2010.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. Pesquisa Agropecuária Brasileira v. 36, p.1529-1538, 2001.

CANELLAS, L.P.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; DOBBSS, L.B.; OKOROKOVA-FACANHA, A.; SANTOS, G.A.; OLIVARES, F.L.; FACANHA, A.R. Relationships between chemical characteristics and root growth promotion of humic acids isolated from Brazilian Oxisols. Soil Science, v. 174, p. 611-620, 2009.

CANELLAS, L.P.; TEIXEIRA JUNIOR L.R.L.; DOBBSS L.B.; SILVA C.A.; MEDICI L.O.; ZANDONADI D.B.; FAÇANHA A.R. Humic acids crossinteractions with root and organic acids. Annals of Applied Biology, v. 153, p.157-16, 2008.

CASEY, W. H.; CHENEY M.A. Bronsted reactions on oxide mineral surfaces and the temperature dependence of their dissolution rates. Aquatic Sciences v. 55, p. 304–313, 1993.

CELIK, H.; VAHAP, K.A.; BULENT, A.B.; TURAN, M.A. Effect of foliar-applied humic acid to dry weight and mineral nutrient uptake of maize under calcareous soil conditions. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 42, p. 29-38, 2011.

CHAGAS, A.P. A síntese de amônia: Alguns aspectos históricos. Química Nova, v. 30, n.1, p. 240-247, 2007.

CHILLRUD, S.N.; PEDROZO, F.L.; TEMPORETTI, P.F.; PLANAS, H.F.; FROELICH, P.N. Chemical weathering of phosphate and germanium in glacial meltwater streams: Effects of subglacial pyrite oxidation. Limnology and Oceanography, v. 39, n. 5, p. 1130-1140, 1994.

CICERI, D.; MANNING, D.A.C.; ALLANORE, A. Historical and technical developments of potassium resources. Science of Total Environment, v. 502, p. 590-601, 2015.

COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Academic Press Elsevier, Filadélfia, 1964. 464p.

CUNHA, J.C.; RUIZ, H.A.; FREIRE, M.B.G.; ALVAREZ, V.H.; FERNANDEZ, R.B. Quantification of permanent and variable charges in reference soils of the state of Pernambuco, Brazil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.38, p-1162-1169, 2014.

DENRE, M.; GHANTI, G.; SARKAR, K. Effect of humic acids application on accumulation of mineral nutrition and pungency in garlic (*Allium sativum* L.). International Journal Biotechnology Molecular Biology Research. v.5, p.7–12. 2014.

DIAS, V.P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES, Setorial, v.24, p.97-138, 2006.

DICK, D.P.; NOVTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. eds. Química e mineralogia do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa-MG, 2009. p. 2-69.

DOBBSS, L.B. Eletroquímica do horizonte superficial de Latossolos e caracterização de suas substâncias húmicas. Originalmente apresentada como Tese de mestrado, Universidade Estadual Norte Fluminense, 2006.

DOBBSS, L.B.; CANELLAS L.P.; ALLEONI L.R.F. REZENDE, C.E.; FONTES, M.P.F.; VELLOSO, A.C.X. Eletroquímica de Latossolos brasileiros após a remoção da matéria orgânica humificada solúvel. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.32, p.985-996, 2008.

DOBBSS, L.B.; CANELLAS L.P; OLIVARES, F.L.; AGUIAR, N.O.; PERES, L.E.P.; AZEVEDO, M.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; FAÇANHA, A.R. Bioactivity of Chemically Transformed Humic Matter from Vermicompost on Plant Root Growth. Journal Agriculture Food Chemistry, v. 58, p.3681–3688, 2010.

DREVER, J.I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.58, p.2325-2332, 1994.

DUARTE, W.M.; MAFRA, A.L.; FORESTI, M.M.; PICCOLA, C.D.; ALMEIDA, J.A.; Potencial de olivina melilitito, granito e sienito nefelínico na disponibilização de potássio em solos. Revista de Ciências Agroveterinárias, v.12, p. 68-77, 2013.

ELENA, A.; DIANE, L.; EVA. B.; MARTA, F.; ROBERTO, B.; ZAMARREÑO, A.M.; GARCIA-MINA, J.M. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. Plant Physiology and Biochemistry, v.47, p.215–223, 2009.

ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLAMT, E. Basalto moído como fonte de nutrientes. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.22, p.11-20, 1998.

EL-SEOUD, A.; MEGEED, A.A. Impact of rock materials and biofertilizations on P and K availability for maize (*Zea maiz*) under calcareous soil conditions. Saudi Journal of Biological Sciences, v.19, p. 55–63, 2012.

EMPRESA BRASILERA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises químicas de solo, plantas e fertilizantes. 2ed. EMBRAPA Informação Tecnológica, Brasília, 2009. 627p.

EMPRESA BRASILERA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3ªed. Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Brasília, 2013. 353p.

FAN, H.M.; WANGA, X.W.; SUN, X.; LI, Y.Y.; SUN, X.Z.; ZHENG, C.S. Effects of humic acid derived from sediments on growth, photosynthesis and chloroplast ultrastructure in chrysanthemum. Scientia Horticulture, v. 177, p. 118–123, 2014.

FAQUIN, V. Nutrição Mineral de Plantas. Centro de editoração da FAEPE, Universidade Federal de Lavras, 2005. 186 p.

FERREIRA, M.M.M. Sintomas de deficiência de macro e micronutrientes de plantas de milho híbrido BRS 1010. Revista AgroAmbiente, v. 6, n. 1, p. 74-83, 2012.

FERREIRA, A.C.B.; ARAÚJO, G.A.A.; PEREIRA, P.R.G.; CARDOSO, A.A. Características agronômicas e nutricionais de milho adubado com nitrogênio, molibdênio e zinco. Scientia Agricola, v.58, p. 131-138, 2001.

FERRO, N.; GALLEGOS, A.; BULTINCK, P.; JACOBSEN, H.J.; CARBO-DORCA, R.; REINARD, T. Coulomb and overlap self-similarities: a comparative selectivity analysis of structure–function relationships for auxin-like molecules. Journal of Chemical Information and Modeling, v. 46, p. 1751–1762, 2006.

FOLEY, S. F.; VENTURELLI, G.; GREEN, D. H.; TOSCANI, L. The ultrapotassic rocks: characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. Earth Science Reviews, v. 24, p.81-134, 1987.
FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Scientia Agricola, v.58, p. 627-646, 2001.

FOY, C.D. Effects of aluminum on plant growth. In: CARSON, E.W. eds. The plant root and its environment. University Press, Virgínia, 1974. p. 601-642.

FURTINI NETO, A.E.F.; VALE, F.R.; RESENDE, A.V.; GUILHERME, L.R.G.; GUEDES, G.A.A. Fertilidade do Solo. Universidade Federal de Lavras/FAEPE, 2001. 261p.

FU, Z.; WU, F.; SONG, K.; LIN, Y.; BAI, Y.; ZHU, Y.; GIESY, J.P. Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite. Applied Geochemistry, v. 36, p.125–131, 2013.

GATIBONI, L.C. Propriedades químicas do solo. Departamento de solos, Universidade Federal de Santa Maria, 2009. 29p.

GOTT, R.M.; AQUINO, L.A.; CARVALHO, A.M.X.; SANTOS, L.P.D.; NUNES, P.H.; COELHO, B.S. Índices diagnósticos para interpretação de análise foliar de milho. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.18, p. 1110-1115, 2014.

HAEHNEL, W. Photosynthetic electron transport in higher plants. Annual Revision Plant Physiologic, v. 35, p. 659 – 663, 1984.

HAGER, A. Role of the plasma membrane H+-ATPase in auxin-induced melongation growth: historical and new aspects. Journal Plant Research, v. 116, p. 483–505, 2003.

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. Chemosphere v.37, p.255–259. 2003.

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, p.11-36. 2000.

HATCHER, P.G. Chemical structure studies of natural lignin by dipolar dephasing solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. Organic Geochemisty, v. 11, p. 31-39, 1987.

HEFFER, P.; PRUD'HOMME, M. Fertilizer Outlook 2013-2017. International Fertilizer Industry Association (IFA) 2013. Disponível em: <a href="http://www.fertilizer.org">http://www.fertilizer.org</a>> Acessado em 03 de abril de 2015.

HILDEBRAND, E.E.; SHACK-KICHNER, H. Initial effects of lime and rock powder application on soil solution chemistry in a dystric cambisol – results of model experiments. Nutrient Cycling in Agroecosystems v. 56, p. 69–78, 2000.

HINSINGER, P.; BOLLAND, M.D.A.; GILKES, R.J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of arrange of a soilfrom Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. Fertilizer Research, v.45, p. 69-79, 2001.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA. Preços Médios Mensais Pagos pela Agricultura Disponível em: <http://ciagri.iea.sp.gov.br/nia1/Precos\_Medios.aspx?cod\_sis=5> Acessado em: 15 novembro de 2015

INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. Disponível em: <a href="http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html">http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html</a>. Acessado em: 10 de outubro de 2015.

JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.H.G.; A correção do *drift* instrumental em ICP-AES com espectrofotômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rocha. Departamento de mineralogia e petrologia, IG-USP, Sér-Ciente, v. 26, p. 45-48, 1995.

JONES, D.L. Organics acids in the rhizosphere – A critical review. Plant Soil, v. 205, p.25-44, 1998.

KEELER, C. Chemical-structural information from solid-state <sup>13</sup>C NMR studies of a suite of humic materials from a lower mountain forest soil. Geoderma, v.130, p.124-140, 2006.

KIELY, P.V.; JACKSON, M.L. Selective dissolution of micas from potassium feldspars by sodium pyrosulfate fusion of soils and sediments. The American Mineralogist, v. 49, p. 1648-1659, 1964.

LABIB, B. F.; GHABOUR, T.H.K.; RAHIM, I.S.; WAHB, M.M. Effect of Potassium Bearing Rock on the Growth and Quality of Potato Crop (*Solanum tuberosum*). International Journal of Research in Management, v.2, p.108-119, 2012.

LANDGRAF, M.D.; ALVES, M.B.; SILVA, S.C.; REZENDE, M.O.O. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. Química Nova, v.22, 4p. 1998.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. de. Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. CETEM, 2009. 655 p.

LEE, Y. S.; BARTLETT, R. J. Stimulation of plant growth by humic substances. Soil Science. Society American Journal, v. 40, p. 876–879, 1976.

LIAN, B.; FU, P.Q.; MO, D.M.; LIU, C.Q. A comprehensive review of the mechanism of potassium releasing by silicate bacteria. Acta Mineral. v, 22, p. 179–183. 2002

LIAN, B.; WANG, B; PAN, U.; LIU, C.; TENG, H.H. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 72 p. 87–98, 2008.

LIMA, V.C.F. Fundamentos de Pedologia. Universidade Federal do Paraná/ Ciências Agrárias, Curitiba. 2003. 233p.

LIMA FILHO, O.F. O silício combate estresses nutricionais. EMBRAPA, 2003. disponível em:

<a href="http://terere.cpao.embrapa.br/portal/artigos/artigos/artigo1.html">http://terere.cpao.embrapa.br/portal/artigos/artigos/artigo1.html</a> Acessado em 10 de agosto de 2015.

LINDSAY, W.L. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley & Sons, Nova Jersey, 1979. 763p.

LOPES, O.M.M.; CARRILHO, E.N.V.M.; LOPES-ASSAD, M.L.R.C. Effect of rock powder and vinasse on two types of soils. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 38 p. 1547-1557, 2014.

MAGGIONI, A.; VARANINI, Z.; NARDI S.; PINTON, R. Action of soil humic matter on plants roots: Stimulation of ion uptake and effects on (Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup>) ATPase activity. Science of the Total Environment, v. 62, p. 355-363, 1987.

MANNING, D.A.C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. Agronomy Sustainable Develop, v.30 p. 281–294, 2010.

MANNING D.A.C. Plant nutrients. In: HESTER R.E; HARRISON R.M. eds. Soils and food security. Royal Chemical Society, Londres, 2012. 323p.

MARINHO, E.B.; OLIVEIRA, A.L.; ZANDONADI, D.B.; BENEDITO, L.E.C.; SOUZA, R.B.; FIGUEIREDO, C.C.; BUSATO, J.G. Organic matter pools and nutrient cycling in different coffee production systems in the Brazilian Cerrado. Agroforest System, v. 88, p. 767-778, 2014.

MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of higher plants, 3ed. Academic Press, Nova lorque, 1995. 489p.

MAZZEI P.; OSCHKINAT, H.; PICCOLO A. Reduced activity of alkaline phosphatase due to host–guest interactions with humic superstructures. Chemosphere, v. 93; p. 1972-1979. 2013.

McBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.) Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, Madison, 1989. p.35-88.

McBRIDGE, M.B. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, Oxford, 1994. 411p.

M<sub>c</sub>CARTHY P.; MALCOLM R.L.; SWIFT R.S. eds. Humic substances: in search of structure. Wiley, Nova Jersey, 1989, p. 410–446.

MÉLEM JÚNIOR, N.J.; MAZZA, J.A.; DIAS, C.T.S.; BRISKE, E.G. Efeito de fertilizantes nitrogenados na acidificação de um argissolo vermelho amarelo latossólico distrofico cultivado com milho. Amapá ciência e tecnologia, v. 2; p. 75-89, 2001.

MOREIRA, A.; CASTRO, C.; OLIVEIRA, F.A.; SALINET, L.H. & SFREDO, G.J. Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos da acidez do solo. Espaço e Geografia, v. 9, p. 163-177, 2006.

MORITSUKA, N.; YANAI,J.; KOSAKI,T. Possible processes releasing nonexchangeable potassium from the rhizosphere of maize. Plant Soil, v.258, p. 261-268, 2004.

MUSCOLO, A.; CUTRUPI, S.; NARDI, S. IAA detection in humic substances. Soil Biology Biochemistry, v. 30, p. 1199–1201. 1998.

NAIDU, R.; BOLIAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. lonic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. Europe Journal Soil Science, v. 45, p. 419-429, 1994.

NANNIPIERI, P.; GREGO, S.; DELL'AGNOLA, G.; NARDI, S. Proprietà biochimiche e fisiologiche della sostanza organica. In: NANNIPIERI, P. ed. Ciclo dela sostanza organica nel suolo: aspetti agronomici, chimici, ecologici, ecologici y selvicolturali. Bologna Patron, Bolonha, p. 67-78, 1993.

NARDI, S.; MUSCOLO, A. VACARO, S.; BAIANO, S.; SPACCINI, R.; PICOLLO, A. Relationship between molecular characteristics of soil humic fractions and glycolytic pathway and krebs cycle in maize seedlings. Soil Biology & Biochemistry, v.39 p.3138–3146, 2007.

NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; GESSA, C.; FERRARESE, L.; TRAINOTTI, L.; CASADORO, G. A low molecular weight humic fraction on nitrate uptake and protein synthesis in maize seedlings. Soil Biology Biochemistry. v.32, p.415–419. 2000.

NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A.; VIANELLO, A. Physiological effects of humic substances on higher plants. Soil Biology and Biochemistry, v. 34, p.1527-1536, 2002.

NARDI, S.; CONCHERI, G.; DELLAGNOLA, G.; SCRIMIN, P. Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of 2 humic fractions. Soil Biology Biochemistry. v. 23, p. 833–836. 1991.

NERI, D.; LODOLINI, E.M.; SAVINI, G.; SABBATINI, P.; BONANOMI, G.; ZUCCONI, F. Foliar application of humic acids on strawberry (cv Onda). Acta Horticulture. v. 594, p. 297–302. 2002.

NEUMANN, G.; ROMHELD, V. The release of root exudates as affected by the plants physiological status. In: PINTON, R.; VARANINI, Z.; NANNIPIERI, P., eds. The rhizosphere: Biochemistry and organic substances at the soil-plant interface. Dekker, Nova lorque, 2001. p. 41-93.

OLIVEIRA, J.B. Pedologia Aplicada. FUNEP, Lavras-MG, 2001. 414p.

PARKS, G.A.; BRUYN, P.L. The zero point of charge of oxides. Journal of Physical Science, v.66, p.967-973, 1962.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ G.S.; VYVYAN, J.R. Introdução à espectroscopia. Tradução 4 ed. Cengage Learning, São Paulo, 2010. 706p.

PICCOLO, A. Humus and soil conservation. In: PICCOLO, A., ed. Humic substances in terrestrial ecosystems. Elsevier, Filadelfia, 1996. p. 225-264.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. Advance Agronomy v.75, p.57–134. 2002.

PRATES, F.B.S.; VELOSO, H.S.; SAMPAIO, R.A.; ZUBA JÚNIOR, G.R.; LOPES, P.S.N.; FERNANDES, L.A.; MAIO, M.M. Crescimento de mudas de maracujazeiro-amarelo em resposta à adubação com superfosfato simples e pó de rocha. Revista Ceres, Viçosa-MG, v. 57, p. 239-246, 2010.

PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. Soil Science v.161, p. 44–166, 1996.

QUAGGIOTTI, S.; RUPERT, B.; PIZZEGHELLO, D.; FRANCIOSO, O.; TUGNOLI, V.; NARDI, S. Effect of low molecular size humic substances on nitrate uptake and expression of genes involved in nitrate transport in maize (*Zea mays* L.). Journal of Experimental Botany, v. 55 p. 803-813, 2004.

RAIJ, B.V. Fertilidade do solo e manejo de nutriente. International Plant Nutrition Institute, Piracicaba-SP, 2011. 420p.

RAMOS, C.G.; QUEROL, X.; OLIVEIRA, L.M.S.; PIRES, K.; KAUTZMANN, R.M.; OLIVEIRA, L.F.S. A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer. Science of the Total Environment, v. 512, p. 371–380. 2015.

RAPHAEL, K.; VELMOUROUGANE, K. Chemical and microbiological changes during vermicomposting of coffee pulp using exotic (*Eudrilus eugeniae*) and native earthworm (*Perionyx ceylanesis*) species. Biodegradation, v. 22, p. 497–507, 2011.

RESENDE, A.V. Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por Nitrato. Embrapa Cerrados, Planaltina – DF, 2002. 29p. (Documentos).

RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L.F.S.; SOUZA, J.S. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.34, p-891-897, 2010.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Organic Geochemistry, v.17, p.635-648. 1991.

ROCHA, A. C.; LEANDRO, W. M.; ROCHA, A. O.; SANTANA, J. G.; ANDRADE, J. W. S. Normas DRIS para cultura do milho semeado em espaçamento reduzido na região de Hidrolândia, GO, Brasil. Bioscience Journal, v.23, p.50-60, 2007.

RODDA, M.R.C.; CANELLAS, L.P.; FAÇANHA, A.R.; ZANDONADI, D.B.; GUERRA, J.G.M.; ALMEIDA, D.L.; SANTOS, G.A. Estímulo no crescimento e na hidrólise de atp em raízes de alface tratadas com humatos de vermicomposto. I - efeito da concentração. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 30 p.649-656, 2006.

ROSA, M.L.S. 1999. Geologia, Geocronologia, Mineralogia e Litogeoquímica do Batólito Monzo-sienítico Guanambi-Urandi (SW-Bahia). PhD Thesis. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 186 p.

ROSE, M.T.; PATTI, A.F.; LITTLE, K.R.; BROWN, A.L.; A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. Advance Agronomy, v.124, p.37–89, 2014.

RUCK, A.; PALME, K.; VENIS, M.A.; NAPIER, R.M.; FELLE, R.H. Patch-clamp analysis establishes a role for an auxin-binding protein in the auxin stimulation of plasma-membrane current in *Zea mays* protoplasts. Plant Journal, v.4, p. 41–46, 1993.

RUSSEL, J.B. Química Geral. Makron Books, São Paulo, 2ed.1994. 491p.

SANDERS, D.; BROWNLEE, C.; HARPER, J.F. Communicating with calcium. Plant Cell, v. 11, p. 691-706, 1999.

SANNINO, F.; SPACCINI, R.; SAVY, D.; PICCOLO, A. Remediation of highly contaminated soils from an industrial site by employing a combined treatment with exogeneous humic substances and oxidative biomimetic catalysis. Journal of Hazardous Materials, v. 261, p. 55–62, 2013.

SANTOS, G.A.; DA SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. Fundamentos da matéria orgânica do solo - ecossistemas tropicais e subtropicais. 2.ed., Metrópole, Porto Alegre, 636p. 2008.

SCAPIN, M.A. Aplicação da difração e fluorescência de raios-X: Ensaios em argilominerais. IPEN. Originalmente apresentada como dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2003.

SCHNITZER, M.; GUPTA, U.C. Determination of acidity in soil organic matter. Soil Science Society America Proceeding, v.27, p.274-277, 1965.

SCHNITZER, M.; POASP, P.A. Effects of a soil humic compound on root initiation. Nature v. 213, p. 598, 1967.

SCHOTT J.; BERNER R. A. X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 47, p. 2233–2240, 1983.

SCHOTT J.; BERNER R. A. Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering. In: DREVER, J. I. eds. The Chemistry of Weathering, v. 149, D. Reidel, Nova Iorque, 1985. 189p.

SHIVAY, Y.S.; KROGSTAD, T.; SINGH, B.R. Mineralization of copper, manganese and zinc from rock mineral flour and city waste compost for efficient use in organic farming. Plant Soil, v.326, p.425–435, 2010.

SILVA, D.R.G; MARCHI, G.; SPEHAR, C.R.; GUILHERME, L.R.G.; REIN, T.A.; SOARES, D.A.; ÁVILA, F.W. Characterization and nutrient release from silicate rocks and influence on chemical changes in soil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 36, p. 951-962, 2012.

SOUZA, D.M.G.; VILEL, L.; LOBATO, E.; SOARES, W.V. Uso de gesso, calcário e adubos para pastagens no Cerrado. Circular Técnico - Embrapa Cerrados, 2001.

SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. Micronutrientes no solo: Zinco. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P., eds. Micronutrientes na agricultura. POTAFOS/ CNPq, Brasília, 1991. p.219-242.

SOUZA, M.E.P.; CARVALHO, A.M.X.; DELIBERALI, D.C.; JUCKSH, I.; BROWN, G.G.; MENDONÇA, E.S.; CARDOSO I.M. Vermicomposting with rock powder increases plant growth. Applied Soil Ecology n. 69 p. 56 – 60, 2013.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Carbon sequestration in soils by hydrophobic protection and in situ catalyzed photo-polymerization of soil organic matter (SOM): Chemical an physical-chemical aspects of SOM in field plots. In: PICCOLO, A. Carbon sequestration in agricultural soils. Heidelberg; Springer Verlag, Nova Iorque, 2012. p 61-105.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; CONTE, P.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H. Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. Soil Biology Biochemistry, v. 34, p. 1839-1851, 2002.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. Oxford University Press, Oxford, 2008. 277p. 2 ed.

STEVENSON, F.J. Humus Chemistry. Wiley, Nova Jersey, p. 496.1994.

STILLINGS L. L.; BRANTLEY S. L. Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, n. 8, p. 1483–1496, 1995.

SUTTON, R.; SPOSITO, G.; Molecular structure in soil humic substances: the new view. Environmental Science & Technology, v .39, n. 23, 2005.

SYSTAT. Software SigmaPlot Version 13.0. Systat Software Inc. Disponível em: <www.sigmaplot.com>, acessado em 15 de novembro de 2015.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia Vegetal. Artmed, Porto Alegre, 5ed. 2013 721p.

TAN, K.H.; BINGER, A. Effect of Humic Acid on Aluminum toxicity in corn plants. Soil Science, v. 141, p. 54-67, 1985.

UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. Charge Characteristics of Soils with Variable and Permanent Charge Minerals: II. Experimental 1. Soil Science Society. America Journal, v. 44, 4p. 1980

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. e HAVLIN, JL. Soil fertility and fertilizers. 5.ed. Macmillan, Londres, 1985. 634p.

VAN STRAATEN, P. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. Anais da Academia Brasileira de Ciências. v.4, p.731-747, Rio de Janeiro. 2006.

VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. Influence of humic substances on growth and physiological processes. In: VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. eds. Soil organic matter and biological activity. Dordrecht: Martins Nijihoff Dr W. Junk Publisher, Nova lorque, 1985. p.37-75.

VINOD, P.N.; CHANDRAMOULI, P.; KOCH, M. Estimation of nitrate leaching in Groundwater in agriculturally used area in the State Karnataka, India, Using existing Model and GIS. Aquatic Procedia, v. 4, p. 1047-1053, 2015.

WANG, J.G.; UHDE-STONE, C.; ALLAN, D.L. Release of potassium from Kbearing minerals: Effect of plant roots under P deficiency. Nutrient Cycling Agroecosystems, v. 25, p. 371-376, 2000.

WEBER, O.L.S.; CHITOLINA, J.C.; CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de Solos tropicais altamente intemperizados. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 29 p.867-873, 2005.

WELCH, S. A.; BARKER, W. W.; BARFIELD J. F. Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution. Geochemistry Cosmochimical Acta v. 63, p. 405–419, 1999.

WELTER, M.K.; MELO, V.F.; BRUCKNER, C.H.; GOES, H.T.P.; CHAGAS, E.A. & UCHÔA, S.C.P. Efeito da aplicação de pó de basalto no desenvolvimento inicial de mudas de camu-camu (Myrciaria dubia). Revista Brasileira de Fruticultura, v.33 p.922-931, 2011.

WILSON, M.A. NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry. Pergamon Press, Oxford, 1987. 589p.

ZANDONADI, D.B.; CANELLAS, L.P.; FACANHA, A.R. Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasma lemma and tonoplast H<sup>+</sup>-pumps activation. Planta, v.225, p.1583-1595, 2007.

ZANDONADI, D.B.; SANTOS, M.P.; DOBBSS, L.B.; OLIVARES, F.L.; CANELLAS, L.P.; BINZEL, M.L.; OKOROKOVA-FAÇANHA, A.L.; FAÇANHA,

A.R. Nitric oxide mediates humic acids-induced root development and plasma membrane H+-ATPase activation. Planta, v.231, p.1025–1036.2010.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. Geoderma, v. 79, p.117-161. 1997.

## 8. ANEXOS

Anexo I – Valores médios das análises biométricas e dos teores de nutrientes dos tecidos vegetais de milho e suas respectivas equações de regressão do primeiro ciclo de cultivo. (Letra minúscula distintas na coluna, Letras maiúsculas desiguais na linha são diferentes pelo teste Tukey p < 0,05).

				Dose	e de rocha		
AH	0	75	150	225	300	Equação	R <sup>2</sup>
				Altu	ıra (cm)		
S	11,3aD	16,8bC	19,0aAB	17,5bB	23,0aA	0,032x + 12,73**	0,72
С	11,0aD	15,7aC	18,3aAB	20,5aAB	22,5aA	0,038x + 13,44**	0,73
				Diâm	netro (mm)		
S	15,6aD	25,0aC	28,3aB	25,3bC	35,0aA	0,052x + 18,06**	0,50
С	10,0aD	21,7aC	29,0aB	28,0aB	34,6aA	0,060x + 16,67**	0,55
				Massa Fr	esca (Caule) g		
S	1,00aB	1,58aB	2,00aB	1,51aB	2,59aA	0,00414x + 1,114*	0,36
С	0,58bB	1,64aA	1,72aA	2,09aA	2,10bA	0,0037x + 1,149*	0,31

				Massa Fre	esca (Folha) g				
S	1,22aB	1,85aB	2,32aAB	1,86aB	2,85aA	0,00436x + 1,366**	0,44		
С	0,83bC	1,60aBC	2,20aB	2,46aB	2,70aA	0,0057x + 1,278**	0,44		
				Massa F	resca (Raiz) g				
S	0,89aA	1,40aA	1,31aA	0,81aA	0,89bA	$0,000003x^2 + 0,0009x + 0,18^{ns}$	0,41		
С	0,56bC	0,87aB	1,25aB	1,44aB	1,84aA	0,0036x + 0,689**	0,46		
	Massa seca (caule) g								
S	0,11aA	0,16aA	0,20aA	0,14aA	0,25aA	0,00034x + 0,121*	0,31		
С	0,11aA	0,16aA	0,20aA	0,20aA	0,19aA	-0,000006x <sup>2</sup> + 0,0009x + 0,11*	0,63		
				Massa	seca (folha) g				
S	0,26aA	0,35aA	0,38aA	0,32aA	0,50aA	0,0006x + 0,27*	0,33		
С	0,29aA	0,28aA	0,48aA	0,39aA	0,39aA	-0,0000036x <sup>2</sup> + 0,0015x + 0,26 <sup>ns</sup>	0,57		
	Massa seca (raiz) g								
S	0,15aA	0,28aA	0,28aA	0,11aA	0,18aA	-0,0000036x <sup>2</sup> + 0,0009x + 0,18 <sup>ns</sup>	0,31		
С	0,14aA	0,12aA	0,19aA	0,20aA	0,25aA	0,0000001x <sup>2</sup> + 0,00006x + 0,14 <sup>ns</sup>	0,56		

				K⁺ g kợ	g⁻¹ (Folha)		
S	30,45aB	30,71aB	29,14bC	29,33aC	32,45aA	0,09x <sup>2</sup> -25,0x + 30963**	0,76
С	29,67aD	32,60aBC	38,74aA	30,89aC	33,22aB	-0,193x <sup>2</sup> + 65,04x + 29782,4*	0,61
				K⁺ g k	g⁻¹ (Raiz)		
S	14,48aB	10,86aB	16,91aB	23,52aA	17,76aB	25,65x + 12682,1 <sup>*</sup>	0,29
С	6,76bB	15,77aA	15,75aA	18,95aA	15,71aA	-0,27x <sup>2</sup> + 109,2x + 7334,6**	0,87
				K+ g kợ	g <sup>-1</sup> (Caule)		
S	22,65bC	29,30aB	27,54aB	29,45aB	31,27aA	-0,07x <sup>2</sup> + 46,1x + 23706,6*	0,71
С	26,53aB	26,90aB	29,29aB	28,53aB	31,94aA	-0,27x <sup>2</sup> + 109,2x + 7334,6**	0,87
				P-PO4 <sup>3-</sup> g	j kg⁻¹ (Folha)		
S	3,74aA	3,82aA	3,81aA	4,02aA	3,99bA	-0,0002x <sup>2</sup> + 1,00x + 3732,7 <sup>ns</sup>	0,47
С	3,93aB	4,30aAB	4,27aAB	4,07aB	4,78aA	0,0066x <sup>2</sup> - 0,02x + 4055 <sup>ns</sup>	0,61
				P-PO4 <sup>3-</sup>	g kg⁻¹ (Raiz)		
S	1,31aB	1,32aB	1,61aA	1,56aA	1,54aA	- 0,0005x <sup>2</sup> + 2,40x + 1274,9**	0,81

С	0,75bB	1,57aAB	1,91aA	1,90aA	1,73aAB	-0,029x <sup>2</sup> + 11,84x + 787,8**	0,91
				P-PO4 <sup>3-</sup> (	n ka <sup>-1</sup> (Caule)		
				1104			
S	2,30aAB	2,17bB	2,19aB	2,35aAB	2,57aA	0,011x <sup>2</sup> -2,21x + 2294*	0,67
С	1,74bB	2,44aAB	2,63aAB	2,56aAB	2,74aA	-0,017x <sup>2</sup> + 7,8x + 1811,9**	0,91
				Ca²+ g k	⟨g⁻¹ (Folha)		
S	9,52aA	9,89aA	7,50bA	9,34aA	10,13aA	0,06x <sup>2</sup> -18,42x + 9868,2 <sup>ns</sup>	0,37
С	10,70aA	9,47aAB	10,32aAB	10,25aA B	7,74aB	-0,044x <sup>2</sup> + 6,42x + 10226 <sup>ns</sup>	0,49
				Ca <sup>2+</sup> g	kg⁻¹ (raiz)		
S	6,61aA	5,98aA	6,50bA	6,02bA	5,56aA	-0,0083x <sup>2</sup> -0,266x + 6458,8 <sup>ns</sup>	0,28
С	5,27aB	6,38aB	16,85aA	19,85aA	6,28aB	-0,46x <sup>2</sup> + 160,9x + 2573**	0,75
				Ca <sup>2+</sup> g	kg⁻¹(caule)		
S	6,29aA	5,81aA	6,07aA	5,96aA	5,99aA	0,0084x <sup>2</sup> - 3,11x + 6208,7 <sup>ns</sup>	0,29
С	4,70bC	6,60aAB	6,06aAB	5,70aB	6,75aA	-0,00004x <sup>2</sup> + 1,56x + 2424,6 <sup>ns</sup>	0,57
				Mg <sup>2+</sup> g	⟨g⁻¹ (Folha)		
S	4,98aA	4,01aB	3,32aB	3,30aB	3,32aB	0,039x <sup>2</sup> - 15,52x + 4973,8**	0,94
С	4,98aA	4,52aAB	3,77aB	3,70aB	3,22aB	0,0079x <sup>2</sup> -8,14x + 4994**	0,92

				Mg <sup>2+</sup> g	kg⁻¹ (raiz)		
S	1,21aAB	1,06aB	1,45aA	1,07aB	0,98aB	$-0,0086x^2 + 1,98x + 1148,4^{ns}$	0,48
С	1,05aC	1,10aBC	1,62aA	1,36aAB	1,02aC	$-0,02x^2 + 6,22x + 966,7^{**}$	0,79
				Mg <sup>2+</sup> g ł	⟨g⁻¹(caule)		
S	2,56aC	3,72aB	3,59aB	4,21aA	3,84aAB	-0,02x <sup>2</sup> + 11,75 + 2735,9**	0,84
С	2,66aD	3,35aC	3,41aBC	3,82aB	4,27aA	-0,0039x <sup>2</sup> + 6,38x + 2657**	0,91
				Cu <sup>+/2+</sup> mg	kg <sup>-1</sup> (Folha)		
S	32,3aA	18,3aA	30,6aA	20,0aA	13,3aA	$-0,0001x^2 + 0,017x + 29,00^{ns}$	0,52
С	20,0aA	28,0aA	28,3aA	15,0aA	14,3aA	-0,0004x <sup>2</sup> + 0,08x + 21,57*	0,67
				Cu <sup>+/2+</sup> mg	kg <sup>-1</sup> (Raiz)		
S	33,0aA	35,0aA	31,7aA	33,3bA	30,0aB	-0,000063x <sup>2</sup> + 0,0079x + 33,62 <sup>ns</sup>	0,53
С	37,5aAB	45,0aAB	35,0aA	50,0aA	35,0aA	-0,0003x <sup>2</sup> + 0,08x + 37,64 <sup>ns</sup>	0,30
				Cu <sup>+/2+</sup> mg	kg⁻¹ (Caule)		
S	41,7bA	15,0bB	11,7bB	15,0bB	13,3bB	$0,0007x^2 - 0,29x + 38,76^{**}$	0,84
С	60,0aA	56,7aAB	48,3aAB	60,0aA	45,0aB	-0,00004x <sup>2</sup> - 0,023x + 58,85 <sup>ns</sup>	0,47
				Zn <sup>2+</sup> mg k	kg⁻¹ (Folha)	_	

S	57,3aA	45,0aA	36,6bA	27,3aA	27,0bA	0,003x <sup>2</sup> - 0,192x + 57,62*	0,71
С	62,5aBC	60,0aBC	104,0aA	28,0aC	65,0aB	-0,0005x2 + 0,12x + 63,44 <sup>ns</sup>	0,23
				Zn <sup>2+</sup> mg kg	<sup>-1</sup> (Raiz)		
S	355,0aA	340,0aA	340,0aA	448,0aA	584,6aA	0,76x +300*	0,30
С	355,0aA	334,6aA	733,3aA	700,0aA	558,3aA	-0,0086x <sup>2</sup> + 3,6x + 285,5*	0,63
				Zn <sup>2+</sup> mg kg	<sup>1</sup> (Caule)		
S	28,3bA	20,0aA	21,7aA	20,0aA	20,0aA	0,002x2 -0,07x + 27,23 <sup>ns</sup>	0,55
С	57,5aA	30,0aB	30,0aB	30,0aB	25,0aB	-6,476x + 42,57*	0,38
				Mn <sup>2+</sup> mg kự	g <sup>-1</sup> (folha)		
S	59,3aB	81,7aAB	141,3aA	64,3aB	57,6aB	-0,0025x <sup>2</sup> + 0,714x + 57,19*	0,63
С	56,0aB	95,0aB	206,3aA	62,6aB	92,7aB	-0,0035x <sup>2</sup> + 1,09x + 55,33 <sup>ns</sup>	0,56
				Mn <sup>2+</sup> mg k	g <sup>-1</sup> (raiz)		
S	270,0aA	243,3aA	266,3aA	278,3aA	248,3aA	$-0,0003x^2 + 0,08x + 259,7^{ns}$	0,06
С	155,0aA	211,6aA	240,0aA	278,3aA	260,0aA	-0,0018x <sup>2</sup> + 0,90x + 153,7*	0,71
				Mn <sup>2+</sup> mg kg	<sup>-1</sup> (caule)		
S	22,33aB	33,33aAB	36,00aA	45,00aA	35,00aAB	-0,0005x <sup>2</sup> + 0,185x + 21,83**	0,86

С	22,50aB	35,00aAB	23,30bB	43,33aA	41,66aA	0,00004x <sup>2</sup> + 0,05x + 24,31*	0,68
				Fe <sup>3+</sup> mg kg <sup>-1</sup>	(Folha)		
S	559,0aA	522,2aAB	450,0aB	358,0bC	426,6aBC	0,0024x <sup>2</sup> -1,23x + 576,2**	0,73
С	540,0aA	332,3bC	381,3aB	467,6aAB	412,3aB	0,0043x <sup>2</sup> -1,46x + 499,6 <sup>ns</sup>	0,52
				Fe³+ mg kg⁻	<sup>1</sup> (Raiz)		
S	11825bA	9906aAB	8953aAB	6316aC	11080aA	0,14x <sup>2</sup> -51,27x + 12301**	0,78
С	14712aA	7966aC	9967aB	7946aC	10767aB	0,192x <sup>2</sup> -68,11 + 14013*	0,83
				Fe <sup>3+</sup> mg kg <sup>-</sup>	(Caule)		
S	1988bA	914,3aAB	723,3aAB	860,0aAB	420,0aB	0,02x <sup>2</sup> - 10,33x + 1847,3**	0,90
С	3055aA	818,3aB	760,7aB	796,7aB	684,7aB	0,055x <sup>2</sup> -22,89x + 2796 **	0,91
				Al <sup>3+</sup> mg kg⁻	<sup>1</sup> (Folha)		
S	1552aA	1352aA	807aB	565aC	797aB	-3,06x + 1474,4**	0,74
С	1388aA	843bB	608aC	736aBC	564bC	-1,806x + 1058,6**	0,53
				Al <sup>3+</sup> mg kg	<sup>-1</sup> (Raiz)		
S	4451bA	4015aA	3121aB	2149bC	4277aA	0,14x <sup>2</sup> -51,27x + 12301**	0,78
С	5046aA	3009bC	3496aB	3337aC	3915aB	0,058x <sup>2</sup> - 20,04x + 4802**	0,84

				Al <sup>3+</sup> mg kg	<sup>-1</sup> (Caule)		
S	6618bA	2330aC	2137aC	2897aB	1125bD	-13,89x + 5105**	0,60
С	11762aA	1982bC	2328aB	2213bBC	2017aBC	0,238x <sup>2</sup> -96,94 + 10585**	0,91
				Na⁺ mg kg	<sup>-1</sup> (Folha)		
S	456aA	343aAB	195aB	269aAB	310aAB	0,0067x <sup>2</sup> - 2,551x + 463,8**	0,80
С	468aA	469aA	379aA	307aA	308a	$0,0002x^2 - 0,71x + 485,2^{**}$	0,72
				Na⁺ mg k	g⁻¹ (Raiz)		
S	4911aA	2018aB	1335bB	1972aB	2313aB	0,099x <sup>2</sup> - 36,67 + 4671,5**	0,94
С	3430bAB	2743aB	3841aA	1297aC	1278bC	-0,029x <sup>2</sup> + 1,12x + 3338,5**	0,77
				Na⁺ mg kg	<sup>-1</sup> (Caule)		
S	620bA	333aB	334aB	530aA	322aB	0,004x <sup>2</sup> -1,87x + 558 <sup>ns</sup>	0,54
С	958aA	295aC	452aB	356bBC	272aC	0,0115x <sup>2</sup> -5,20x + 857,6**	0,83

Anexo II – Valores médios das análises biométricas e dos teores de nutrientes dos tecidos vegetais de milho e suas respectivas equações de regressão do segundo ciclo de cultivo. (Letra minúscula distintas na coluna, Letras maiúsculas desiguais na linha são diferentes pelo teste Tukey p < 0.05).

		D	ose de rocha						
AH	0	75	150	225	300	Equação	R <sup>2</sup>		
				Altura	a (cm)				
S	13,2aB	30,3aA	34,0aA	28,8aA	26,3aA	-0,0006x <sup>2</sup> + 0,217x + 14,69**	0,87		
С	15,0aB	18,0bAB	25,8aA	25,7aA	26,0aA	$-0,0002x^{2} + 0,09x + 14,26^{**}$	0,86		
		Diâmetro (mm)							
S	20.7aB	35.0aA	37.3aA	30.0aAB	30.6aAB	$-0.0005x^{2} + 0.161x + 22.45^{**}$	0.80		
-						-,,	-,		
С	17.3aB	25.0aAB	28.3aA	30.0aA	35.0aA	0.0537x + 19.06**	0.70		
	,	-,	-,			-,	-, -		
				Massa Fres	ca (Caule) g				
S	0.89aC	3.36aA	3.11aA	2.18aAB	2.04aB	$-0.000074x^{2} + 0.024x + 1.25^{**}$	0.76		
-	-,	-,	-,	_,	_,	-,,,	-,		
C	0.665B	1 9264	1 0264	2 1 9 2 1	1 0/24	$0.000027v^2 + 0.014v + 0.74**$	0.02		
C	0,00ab	1,020A	1,930A	2,10aA	1,94aA	-0,000037x + 0,014x + 0,74	0,93		
				Massa Fres	sca (folha) g				
				_	. , , <b>x</b>	2			
S	1,07aC	3,74aA	3,77aA	2,38aB	2,40aB	-0,000085x <sup>2</sup> + 0,027x + 1,45**	0,81		
С	0 78aB	1 86bA	2 61bA	2 42aA	2 44aA	$-0.000038x^{2} + 0.017x + 0.81**$	0.90		
Ŭ	0,.042	1,000,1	2,0107	_,	2,1100.		0,00		
				Massa Fres	sca (Raiz) <u>g</u>				
0	0.00-0	0.40-45	0.55-1	0.00-10	4.07-D	0.00000.2 . 0.000	0.05		
S	0,60aC	2,16aAB	2,55aA	2,38aAB	1,87aB	$-0,00006x^{2} + 0,022x + 0,687^{**}$	0,95		

С	0,89aB	2,18aA	1,68bA	1,82bA	0,91bB	$-0,000048x^{2} + 0,014x + 1,02^{**}$	0,86
				Massa seca	(Caule) g		
S	0,41aA	0,21aA	0,24aA	0,19aA	0,17aA	$0,000003x^2 - 0,0018 + 0,39^{ns}$	0,37
С	0,10aA	0,12aA	0,18aA	0,19aA	0,14aA	-0,000002x <sup>2</sup> + 0,0009x + 0,093**	0,81
				Massa seca	a (folha) g		
S	0,25aB	0,45aA	0,51aA	0,40aAB	0,33aAB	-0,000009x <sup>2</sup> + 0,0028x + 0,267**	0,81
С	0,22aB	0,45aA	0,51aA	0,40aAB	0,33aAB	-0,000009x <sup>2</sup> + 0,0032x + 0,237**	0,85
				Massa sec	a (raiz) g		
S	0,10aB	0,21aA	0,24aA	0,26aA	0,20aA	-0,0000046x <sup>2</sup> + 0,0017x + 0,098**	0,93
С	0,12aB	0,21aA	0,20aA	0,27aA	0,12bB	-0,000005x <sup>2</sup> + 0,0017x + 0,113**	0,83
				K⁺ g kg⁻¹ (	Folha)		
S	32,25aA	29,67aA	29,55bA	30,89aA	32,73A	0,013x <sup>2</sup> - 36,07x + 32504,5**	0,82
С	29,96aC	33,03aBC	39,08aA	30,73aBC	33,77B	-0,184x <sup>2</sup> + 62,30x + 30181 <sup>ns</sup>	0,55
				K⁺ g kg⁻¹	(Raiz)		
S	33,48aA	32,36aA	31,70aA	35,41aA	30,83aA	-0,032x <sup>2</sup> + 6,70 + 32840 <sup>ns</sup>	0,11
С	38,87aA	30,47aA	34,77aA	29,75aA	32,47aA	0,164x <sup>2</sup> -67,28x + 37812*	0,63
				K⁺ g kg⁻¹ (	Caule)		

S	26,80aB	45,87aA	36,92aB	55,08aA	40,82aAB	-0,50x <sup>2</sup> + 200,3x + 27994*	0,70
С	30,94aB	40,11aAB	32,37aB	44,22aA	43,02aA	-0,01x <sup>2</sup> + 42,12x + 32309,3 <sup>ns</sup>	0,56
				P-PO4 <sup>3-</sup> g kg <sup>-1</sup>	(Folha)		
S	3,85aB	4,02aB	4,51aAB	4,03bB	4,86aA	2,71x + 3842,7**	0,45
С	4,00aB	4,16aB	4,59aAB	5,25aA	5,24aA	4,76x + 3934**	0,87
				P-PO4 <sup>3-</sup> g kg <sup>-1</sup>	(Raiz)		
S	1,36bB	1,86aA	2,05aA	2,03aA	1,91aA	-0,018x <sup>2</sup> + 7,19x + 1380**	0,94
С	1,87aB	1,73aB	1,81aB	2,17aAB	2,33aA	1,80x + 1712,4**	0,50
				P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> g kg <sup>-1</sup>	(Caule)		
S	3,10aB	3,52aAB	4,12aA	3,44bAB	3,98aA	$-0,013x^2 + 6,14x + 3150^{ns}$	0,59
С	2,46aB	3,06aB	3,75aAB	4,70aA	4,45aA	-0,018x <sup>2</sup> + 13,09x + 2350,8**	0,95
				Ca <sup>2+</sup> g kg <sup>-1</sup> (F	<sup>-</sup> olha)		
S	8,48aA	9,29aA	7,67aA	10,5aA	9,63aA	0,014x <sup>2</sup> + 0,49x + 8565 <sup>ns</sup>	0,28
С	10,1aA	9,72aA	10,0aA	10,4aA	10,3aA	0,0085x <sup>2</sup> -1,15x + 9985 <sup>ns</sup>	0,12
				Ca²+g kg⁻¹ (	(raiz)		
S	6,16aAB	7,92aAB	5,75aA	4,95aB	5,20aAB	-0,02x <sup>2</sup> -0,23x + 6734 <sup>ns</sup>	0,53
С	8,63aA	6,00aAB	5,33aB	6,03aAB	7,04aAB	0,11x <sup>2</sup> -37,15x + 8472,2**	0,83

				Ca <sup>2+</sup> g	kg⁻¹(caule)		_				
S	6,54aA	7,29aA	5,15aA	6,82aA	6,33aA	0,017x <sup>2</sup> - 6,31x + 6798 <sup>ns</sup>	0,18				
С	6,64aA	6,69aA	6,25aA	6,32aA	6,35aA	0,0061x <sup>2</sup> - 3,08x + 6706 <sup>ns</sup>	0,19				
				Mg <sup>2+</sup> g k	g <sup>-1</sup> (Folha)						
S	4,60bA	3,97aAB	3,71aB	3,69aB	3,29aB	0,0089x <sup>2</sup> -6,54x + 4533,4**	0,91				
С	5,30aA	3,98aB	4,21aB	4,22aB	3,57aB	0,014x <sup>2</sup> -8,48x + 5058,5**	0,76				
		Mg <sup>2+</sup> g kg <sup>-1</sup> (raiz)									
S	1,84aA	1,82aA	1,82aA	2,10aA	1,82aA	-0,0032x <sup>2</sup> + 1,29x + 1794 <sup>ns</sup>	0,10				
С	1,64aA	1,74aA	1,73aA	1,44aA	1,41aA	-00,68x <sup>2</sup> + 1,04x + 1664,3 <sup>ns</sup>	0,38				
				Mg²+ g k	g⁻¹(caule)						
S	4,55aA	6,09aA	5,04aA	5,91aA	5,60aA	-0,02x2 + 9,40x + 4797 <sup>ns</sup>	0,41				
С	4,33aA	6,32aA	4,29aA	6,66aA	6,07aA	-0,0095x <sup>2</sup> + 7,95x + 4662 <sup>ns</sup>	0,37				
				Cu <sup>+/2+</sup> mg	kg <sup>-1</sup> (Folha)						
S	34,8aA	25,0aAB	35,8aA	18,3aB	30,0aAB	$0,0002x^2 - 0,077x + 34,16^{ns}$	),37				
С	30,8aA	22,2aA	25,8aA	19,2aA	23,3aA	0,002x <sup>2</sup> -0,082x + 30,05 <sup>ns</sup> 0	,591				
				Cu <sup>+/2+</sup> mg	⊧kg⁻¹ (Raiz)						

S	50,0aA	43,3aA	40,0aA	50,0aA	46,7aA	0,0003x <sup>2</sup> -0,076x + 48,86 <sup>ns</sup>	0,204			
С	40,0aA	43,3aA	60,0aA	50,0aA	43,3aA	-0,0006x <sup>2</sup> + 0,195x + 38 <sup>ns</sup>	0,42			
	Cu <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (Caule)									
S	10,0aA	15,0aA	6,67aA	15,0aA	21,7aA	0,003x <sup>2</sup> - 0,053x + 12 <sup>ns</sup>	0,46			
С	6,67aA	8,33aA	8,33aA	23,3aA	23,3aA	0,0001x <sup>2</sup> + 0,029x + 5,85 <sup>ns</sup>	0,50			
				Zn <sup>2+</sup> mg	ı kg⁻¹ (Folha)					
S	37,5aB	64,8aAB	75,8aAB	81,7aAB	90,8aA	0,16x + 45,43**	0,63			
С	61,7aA	54,2aA	58,3aA	57,8aA	71,5aA	0,0005x <sup>2</sup> - 0,11x + 61,41 <sup>ns</sup>	0,30			
				Zn <sup>2+</sup> mg	g kg <sup>-1</sup> (Raiz)					
S	341,7aA	381,7aA	255,0aA	443,3aA	331,7aA	0,0001x <sup>2</sup> + 0,11x + 344 <sup>ns</sup>	0,05			
С	325,0aA	438,3aA	365,0aA	311,7aA	383,3aA	-0,0008x2 + 0,228x + 1,04 <sup>ns</sup>	0,07			
	Zn <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (Caule)									
S	45,0aA	102,7aA	110,0aA	70,0aA	90,0aA	-0,0016x <sup>2</sup> +0,543x + 54,54 <sup>ns</sup>	0,58			
С	73,3aA	93,3aA	71,7aA	118,3aA	88,4aA	-0,0004x <sup>2</sup> + 0,194x + 73,5 <sup>ns</sup>	0,321			
	Mn <sup>2+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (folha)									
S	173,0aA	164,7aA	161,7aA	165,2aA	163,8aA	0,0003x2 -0,019x + 172,2 <sup>ns</sup>	0,19			
С	191,2aA	181,5aA	150,0aA	167,5aA	184,7aA	0,0013x <sup>2</sup> - 0,42x + 195 <sup>ns</sup>	0,58			

				Mn <sup>2+</sup> m	g kg <sup>-1</sup> (raiz)		
S	311,7aAB	451,3aA	255,0aB	310,0aAB	310,0aA	-0,0004x <sup>2</sup> - 0,86x + 352,3 <sup>ns</sup>	0,26
С	325,0aA	356,3aA	383,3aA	400,0aA	343,3aA	-0,0024x <sup>2</sup> + 0,817x + 318,9 <sup>ns</sup>	0,43
				Mn²+ mថ	g kg <sup>-1</sup> (caule)		
S	63,3aA	105,0aA	63,3aA	108,3aA	94,7aA	-0,0003x <sup>2</sup> + 0,179x + 70,3 <sup>ns</sup>	0,34
С	48,3aA	56,7aA	65,0aA	108,3aA	78,3aA	-0,0005x <sup>2</sup> + 0,30x + 43,05 <sup>ns</sup>	0,66
				Fe <sup>3+</sup> mg	ı kg⁻¹ (Folha)		
S	413,3aA	455,8aA	338,3aA	332,2aA	380,8aA	0,0016x <sup>2</sup> - 0,723x + 439,5 <sup>ns</sup>	0,42
С	270,0aA	360,0aA	317,5aA	473,3aA	277,2aA	-00,47x2 + 1,60x + 260,6 <sup>ns</sup>	0,50
				Fe <sup>3+</sup> m	g kg <sup>-1</sup> (Raiz)		
S	3925aA	3525aA	3502bA	3645aA	4275aA	0,028x <sup>2</sup> - 7,39x + 3928,5 <sup>ns</sup>	0,35
С	2912aB	2706aB	6761aA	3545aB	4173aA	-0,07x <sup>2</sup> + 25,8x + 2547,2 <sup>ns</sup>	0,50
				Fe <sup>3+</sup> mg	∣ kg⁻¹ (Caule)		
S	1673,3aA	826,7aB	740,0aB	740,0aB	775,0aB	0,02x <sup>2</sup> - 9,55x + 1591,6**	0,915
С	930,0bA	901,3aA	831,7aA	533,3aB	775,0aA	-0,90x + 929,9*	0,30
				Ni ma	kɑ <sup>-1</sup> (Folha)		

S	7,50aA	7,50aA	8,33aA	6,00aA	12,7aA	0,0001x <sup>2</sup> - 0,027x + 8,09 <sup>ns</sup>	0,54			
С	9,17aA	4,20aA	7,50aA	6,70aA	7,50aA	0,000095x <sup>2</sup> - 0,03x + 8,24 <sup>ns</sup>	0,25			
				Al <sup>3+</sup> mg l	⟨g⁻¹ (Folha)					
S	773,3aA	733,3aA	632,5aAB	363,3bB	450,5aB	-1,35x + 793,7**	0,76			
С	708,3aA	560,0aAB	758,2aA	648,3aA	365,8aB	-0,0073x <sup>2</sup> + 1,4x + 645,1*	0,68			
	Al <sup>3+</sup> mg kg <sup>-1</sup> (Raiz)									
S	1805aA	1742aA	1390aA	1656aA	1190aA	-0,0024x <sup>2</sup> - 1,039x + 1792,8 <sup>ns</sup>	0,44			
С	2138aA	1164aA	1282aA	930,3aA	1318aA	0,02x <sup>2</sup> - 11,08x + 2063*	0,71			
				Al <sup>3+</sup> mg k	g⁻¹ (Caule)					
S	5149aA	2130aB	2020aB	2078aB	2316aB	0,08x <sup>2</sup> - 33,08x + 4837**	0,86			
С	3013bA	2900aA	2152aA	1502aA	2190aA	0,02x <sup>2</sup> - 10,54x + 3203,8*	0,71			
	Na⁺ mg kg⁻¹ (Folha)									
S	586,0aA	527,0aAB	483,2aAB	552,5aAB	354,0aB	-0,58x + 588,6*	0,41			
С	475,0aA	517,0aA	422,9aAB	483,3aA	311,3aB	-0,0035x <sup>2</sup> + 0,56x + 475*	0,64			
				Na⁺ mg I	kg <sup>-1</sup> (Raiz)					
S	7171aA	5215aA	4123aA	7086aA	4275aA	0,03x <sup>2</sup> - 14,16x + 6694 <sup>ns</sup>	0,31			

С	5716aA	5655aA	3793aA	7086aA	5663aA	$0,03x^2 - 7,49x + 5665^{ns}$	0,15
				Na⁺ mg kg⁻́	(Caule)		
S	641,7aA	522,3aA	326,0bA	378,3aA	473,3aA	0,0086x <sup>2</sup> - 3,22x + 661,2**	0,72
С	837,0aA	573aA	668,3aA	550,0aA	675,3aA	0,0072x <sup>2</sup> - 2,61x + 810,7 <sup>ns</sup>	0,60

Anexo III – Plantas de milho (*Zea mays* L.) após desenvovimento de 45 dias em Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico sob adição de reminerailizador. (Na primeira fileira são plantas tratadas com ácidos húmicos 40 mg L<sup>-1</sup> mais doses de remineralizador, na segunda fileira encontram-se as plantas apenas com dosagens de remineralizador.



