Liberação de potássio e sódio a partir de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais

Eduardo Baudson DUARTE¹, Amanda Péres da Silva NASCIMENTO², Simony Marques da Silva GANDINE¹, José Romário de CARVALHO³, Diego Lang BURAK³ & Mirna Aparecida NEVES²

¹ Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário, s/n, CEP 29500-000, Alegre, ES, Brasil (eduardo_duarte_12@hotmail.com, marquesgandi@hotmail.com).

²Laboratório de Geologia Aplicada, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário, s/n, CEP 29500-000, Alegre, ES, Brasil (geoamandaperes@gmail.com, mirnaan@gmail.com).

³ Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal, Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário, s/n, CEP 29500-000, Alegre, ES, Brasil (jromario_carvalho@hotmail.com, dlburak@hotmail.com).

Resumo. A grande quantidade de resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais e sua composição, rica em macroelementos como o potássio, mostram potencial de uso para o enriquecimento mineral de solos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a liberação de potássio e sódio a partir de resíduos de diferentes tipos de rochas extraídos sucessivamente por dois meios ácidos (solução Mehlich-1 e ácido cítrico 2%). Os métodos envolveram análise granulométrica, análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e mineralógica por difração de raios-X (DRX). A solubilização de macroelementos foi avaliada por meio de extração química com solução Mehlich-1 e ácido cítrico 2%. Foram realizadas extrações sucessivas por 504 horas, durante 21 dias e determinada a concentração de potássio e sódio nos extratos. Os dados foram submetidos à análise estatística e o estudo da cinética de liberação química foi realizado por meio do ajuste no modelo cinético proposto pela Equação de Elovich. O resíduo Verde Bahia (VB), serrado em tear convencional, liberou maior guantidade de potássio quando comparado aos outros resíduos analisados, e com valores significativos em todas as análises, independentemente do meio extrator. Conclui-se, que os resíduos apresentam teores acumulados extraídos de potássio por vezes superiores a 1000 mg kg⁻¹, sendo o tipo de rocha beneficiada (quartzito, quartzo-dioritos e sienogranito) e o tipo de tear empregado no beneficiamento (convencional e diamantado) os principais fatores controladores. Contudo, os teores acumulados de sódio, podem gerar possível toxidez, a depender do tipo de solo. Palavras-chave. lama abrasiva, uso de resíduos, extratores ácidos, modelo cinético de Elovich.

Abstract. Release of potassium and sodium from the dimension stone processing WASTES. The large amount of residues generated in the processing of dimension stones and its composition, rich in macroelements as potassium, indicate that it can be used in agriculture, for mineral enrichment of soils. The objective of this work was to evaluate the release of potassium and sodium from wastes of different types of rocks extracted successively by two acid solutions (Mehlich-1 solution and 2% citric acid). The methods involved granulometric analysis, chemical and mineralogical analyzes, such as X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and X-ray diffraction (XRD) analysis, in addition to chemical extraction with Mehlich-1 solution and citric acid 2%. Successive extractions were carried out for 504 hours, for 21 days and the potassium and sodium concentration in the extracts was determined. The data were submitted to statistical analysis and the study of the kinetics of sodium and potassium release was performed through the adjustment in the kinetic model proposed by the Elovich Equation. The Verde Bahia (VB) residue, sawn on a conventional loom, released a greater amount of potassium when compared to the other analyzed residues, and with significant values in all analyzes, regardless of the extraction medium. It is concluded that the residues present accumulated contents extracted from potassium sometimes superior to 1000 mg kg⁻¹, being the type of processed rock (quartzite, quartz-diorites and syenogranite) and the type of loom (conventional and diamond wire) the main controlling factors. However, the accumulated levels of sodium can generate possible toxicity, depending on the type of soil.

Keywords. abrasive slurry, use of wastes, acidic extractors, Elovich kinetic model.

1 Introdução

A geração de resíduos está associada a qualquer processo de transformação ou produção de materiais, bem como a toda atividade minerária, seja na extração de blocos de rocha, corte ou beneficiamento dos mesmos, caracterizando assim uma atividade altamente impactante (Delgado et al., 2006; Aguiar et al., 2016; Careddu & Dino, 2016). No processamento desses materiais pétreos podem ocorrer perdas de até 80% do material extraído das pedreiras (Moreira et al., 2003; Santos et al., 2013). Diante dessa problemática, o setor de rochas tem o importante desafio de tornar possível a conciliação entre o desenvolvimento industrial e o desenvolvimento sustentável (Marchi, 2011; Theodoro et al., 2013; Jabbour et al., 2014).

Dentre os resíduos comumente gerados nos processos extrativos e de beneficiamento de rochas ornamentais, merecem destaque: o pó das rochas, os fragmentos das rochas e a lama abrasiva (Braga *et al.*, 2010; Freitas *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2013). A técnica conhecida como rochagem, ou seja, uso de pó de rocha para enriquecimento mineral do solo, pode ser uma boa alternativa, tendo em vista a alta demanda de potássio e de outros nutrientes minerais na agricultura (Resende *et al.*, 2006a).

O uso de resíduos de rocha moída na agricultura é uma tecnologia social de baixo impacto que se baseia no recondicionamento de solos empobrecidos quimicamente (Barrow, 1999), fornecendo nutrientes necessários para as plantas, como fósforo, potássio, cálcio, magnésio e micronutrientes (Leonardos *et al.*, 1976; Theodoro & Leonardos, 2006; Van Straaten, 2006; Piza *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2012; Ramos *et al.*, 2015; Brito *et al.*, 2019).

Pesquisas têm sido realizadas para avaliar o potencial de liberação de nutrientes a partir de diferentes tipos de rochas (*e.g.* Resende *et al.*, 2006b; Silva *et al.*, 2008; Guarçoni & Fanton, 2011; Nunes *et al.*, 2014; Machado *et al.*, 2016; Reis *et al.*, 2016; Ramos *et al.*, 2017; Toscani & Campos, 2017). As rochas silicáticas possuem alto potencial remineralizador de solos, pois apresentam, em sua composição principal, feldspato potássico, plagioclásio e micas (Ribeiro

et al., 2010; Sardou Filho *et al.*, 2013), podendo assim conter teores relevantes de alguns elementos químicos como o potássio (Harley & Gilkes, 2000; Resende *et al.*, 2006b; Guarçoni & Fanton, 2011), nutriente importante nos processos metabólicos das plantas (Manning, 2010; Cola & Simão, 2012).

Por outro lado, outros constituintes presentes nas rochas podem ser prejudiciais, como é o caso do sódio. Certos minerais onde o sódio é o principal cátion de troca podem diminuir o crescimento e a produção de plantas (Barbarick & Pirela, 1984); além disso, altas taxas de liberação de sódio podem causar salinização das águas subterrâneas e potencialmente contribuir para uma perda na estabilidade estrutural dos solos (Wilpert & Lukes, 2003; Prezotti *et al.*, 2007).

São necessários, portanto, ensaios laboratoriais para o conhecimento da cinética de liberação desses elementos e os efeitos do tempo de contato das substâncias com os meios extratores (Castilhos & Meures, 2001; Machado et al., 2016; Reis et al., 2016). Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a cinética de liberação de potássio e sódio por diferentes vias extratoras (Mehlich-1 e ácido cítrico), a partir de resíduos do beneficiamento de diferentes tipos de rochas ornamentais, visto que estes elementos importantes químicos são componentes desses resíduos. O potássio destaca-se como importante enriquecedor mineral, enquanto o sódio, ao contrário, pode inviabilizar a maioria das culturas por meio da salinização do solo.

2 Materiais e métodos

A coleta dos resíduos foi realizada conforme a NBR 9898 (ABNT, 1987) em uma empresa de beneficiamento de rochas ornamentais localizada no município de Castelo, sul do Estado do Espírito Santo. Foram selecionados quatro tipos de rochas ornamentais (Fig. 1), em função de suas diferentes características mineralógicas: algumas ricas em minerais potencialmente fornecedores de potássio e sódio e outras mais pobres nesses elementos. Conforme o quadro 1, as amostras das rochas que deram origem aos resíduos estudados foram descritas e foi anotado o tipo do processo de serragem utilizado.



Figura 1. Imagens das rochas ornamentais cuja serragem deu origem aos resíduos estudados nesse trabalho. (A) WM: White Macaúbas, (B) PA: Patagônia, (C) DW: Dália White, (D) VB: Verde Bahia. Figure 1. Images of the ornamental rocks whose sawing gave rise to the residues studied in this work. (A) WM: White Macaúbas, (B) PA: Patagônia, (C) DW: Dália White, (D) VB: Verde Bahia).

Quadro 1. Codificação, nomenclatura e mineralogia das rochas ornamentais cujos resíduos foram coletados no momento da serragem, em teares de fios diamantados e convencional.

Chart 1. Codification, nomenclature and mineralogy of ornamental rocks whose residues were collected at the time of sawing, on diamond and conventional wire looms.

Código	Rocha (nome comercial)	Nome geológico	Mineralogia macroscópica	Tipo de tear
WM	White Macaúbas	Quartzito	Quartzo, plagioclásio e biotita	Diamantado
PA	Patagônia	Quartzo-diorito	Plagioclásio, quartzo e muscovita	Diamantado
DW	Dália White	Quartzo-diorito	Plagioclásio, muscovita, quartzo, biotita, turmalina, pirita e sericita	Diamantado
VB	Verde Bahia	Sienogranito	Feldspato potássico, plagioclásio, quartzo, biotita, anfibólio e piroxênio	Convencional

Foram coletados, diretamente da saída do tear, os resíduos produzidos durante a serragem das rochas ornamentais selecionadas. No momento da coleta, o pH da amostra foi medido por meio de medidor portátil com eletrodo resistente à corrosividade. Para a análise granulométrica, as amostras foram pesadas, destorroadas e submetidas a peneiramento em agitador elétrico, por 10 minutos na frequência de 10 Hz. Foi utilizado um conjunto de peneiras com as seguintes aberturas: 60 mesh (250 µm), 115 mesh (125 µm), 250 mesh (63 µm), 325 mesh (45 µm) e o caixilho ou fundo coletor (< 45 μm), que correspondem, respectivamente, as classes: areia média, areia fina, areia muito fina, silte grosso e silte fino/argila. As frações retidas foram pesadas em balança de precisão para o posterior processamento dos dados e análise no software Gradistat (Blott & Pye, 2001).

A caracterização química dos resíduos foi feita por fluorescência de raios-X (FRX), enquanto a análise mineralógica foi realizada por difratometria de raios-X (DRX) com tubo de Cobre e velocidade de leitura de 0,02° 2 theta/min, sendo o intervalo de leitura variante entre 10° a 70°. Os difratogramas gerados foram analisados e interpretados com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus 2.0.1 (Panalytical, 2004) e banco de dados acoplado.

As extrações químicas compreenderam ensaios em triplicata para cada amostra de resíduo, sendo utilizados 2 extratores diferentes (solução Mehlich-1 e ácido cítrico 2%), por um período de 21 dias ininterruptos, totalizando assim 504 horas de extração.

A solução Mehlich-1 foi formulada na proporção 1:6 (3,5 mL de ácido sulfúrico 0,0125 mol L^{-1} para 21 mL de ácido clorídrico 0,05 mol L^{-1}) e a de ácido cítrico com 20 g de ácido cítrico para 1 L de solução.

Utilizou-se 2 g de cada tipo de resíduo dispostos em tubos falcon de 50 mL, onde foram adicionados 20 mL de cada solução extratora, e submetidos à agitação horizontal por 2 horas a 170 rpm. Após o período de repouso vertical de 20 horas, os tubos foram centrifugados a 1.200 g por 5 minutos. O sobrenadante de cada amostra foi coletado em frascos devidamente identificados para então serem submetidos a leitura de sódio e potássio em fotômetro de chama. A metodologia no presente ensaio seguiu conforme descrito em Theodoro & Leonardos (2006), Theodoro *et al.* (2006), Silva *et al.* (2012) e Machado *et al.* (2016).

Os resultados obtidos pela extração química com os diferentes extratores foram submetidos à análise de variância e teste de médias. O estudo da cinética de liberação química de sódio e potássio foi realizado com ajuste no modelo cinético proposto pela Equação de Elovich (Eq. 1).

$$q = \left(\frac{1}{Y}\right) \ln \ln \left(XY\right) + \left(\frac{1}{Y}\right) \ln(t)$$
(Eq. 1)

onde q representa a quantidade total liberada de determinado elemento químico em um tempo t; $X \in Y$ representam o total sorvido no tempo tde equilíbrio inicial (etapa rápida da cinética de sorção) e a taxa de variação da sorção de acordo com o tempo t para a etapa lenta da cinética, respectivamente, em um gráfico q vs. In (t).

3 Resultados

As amostras aqui estudadas possuem de 90 a 100% dos grãos menores do gue 0,25 mm (Fig. 2), sendo que pelo menos 50% dos grãos possuem entre 0,125 mm e 0,044 mm. Dentre os materiais analisados, o DW (Dália White) deu origem ao resíduo mais grosso, provavelmente pela presença de minerais mais resistentes como a turmalina. O VB (Verde Bahia) inicia a distribuição granulométrica com guase 10% de grãos no intervalo mais grosso (0,25 mm), enquanto as demais amostras iniciam no zero. Isso decorre da presença da granalha de aço usada como abrasivo na serragem em tear convencional. Por sua dureza, os fragmentos da granalha permanecem no resíduo e compõem grãos mais grossos, enguanto o restante da amostra acompanha a tendência daguelas serradas no tear de fios diamantados.

Os resíduos PA, DW e VB possuem silício como componente majoritário, seguido pelo alumínio, potássio e sódio, enquanto o resíduo

WM apresenta baixo conteúdo de potássio, cálcio e alumínio (menores que 2%) e não apresenta sódio na sua composição total (Tab. 1). O maior teor de cálcio foi observado na amostra VB, visto que no processo de beneficiamento em tear convencional utiliza-se a cal. Com relação ao conteúdo total de ferro, apenas o resíduo VB apresenta teores significativos, que superam 8%, evidenciando a utilização de granalha de aço no processo de beneficiamento da rocha em tear convencional, fato este responsável também pelo valor de perda ao fogo (PF) negativo. Os demais elementos analisados somam menos de 1% em todas as amostras. Os valores de pH evidenciam o potencial alcalino desses materiais. Os resíduos WM, PA e DW apresentaram valores de pH entre 9,9 e 10,7, enquanto o resíduo VB chegou a 14,9. Esses valores foram confirmados por meio de repetições da medição, após recalibração do equipamento. O pH mais elevado do VB é decorrente do uso da cal no processo

de beneficiamento em tear convencional, enquanto os demais, provenientes do tear de fios diamantados, apresentaram valores menores.

O resíduo PA tem sua mineralogia composta por quartzo, albita, muscovita e calcopirita; o resíduo WM apresenta apenas quartzo e albita; o DW apresenta quartzo, albita, microclina e muscovita; e o VB apresenta quartzo, albita, microclina, ortoclásio, calcita e hematita (Fig. 3).

A tabela 2 exibe as concentrações totais acumuladas obtidas a partir das extrações químicas por 504 horas. Os resíduos VB e DW liberaram potássio e sódio de forma considerável para os extratos. A extração química por ácido cítrico foi mais eficiente para liberação do potássio na amostra VB, enquanto na DW, a extração efetuada por Mehlich-1 foi mais eficiente. Nota-se também teores mais baixos de liberação associados aos resíduos PA e WM, dada a mineralogia presente nestes materiais.



Figura 2. Distribuição granulométrica acumulada das amostras (WM: White Macaúbas; PA: Patagônia; DW: Dália White e VB: Verde Bahia).

Figure 2. Accumulated particle size distribution of the samples (WM: White Macaúbas; PA: Patagônia; DW: Dália White and VB: Verde Bahia).

Tabela 1. Parâmetros químicos principais dos resíduos estudados expressos em óxidos obtidos a partir do FRX. Table 1. Main chemical parameters of the residues studied expressed in oxides obtained from FRX.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	P_2O_5	MnO	TiO ₂	PF*	pН
						• (%)						
WM	97,62	1,28	0,36	0,00	0,45	0,15	0,07	0,00	0,00	0,07	0,66	9,9
PA	78,09	11,20	5,24	2,47	1,82	0,76	0,25	0,10	0,03	0,04	1,32	10,6
DW	74,74	14,77	5,46	3,34	1,02	0,35	0,25	0,00	0,06	0,00	0,80	10,7
VB	63,45	13,08	6,78	2,45	4,80	8,47	0,23	0,17	0,11	0,47	-0,44	14,9
(*DE1,)												

(*PF = perda ao fogo)



Figura 3. Difratogramas representativos das amostras analisadas sem qualquer tratamento químico (ST). Legenda: A - Albita (Na(AlSi₃O₈)); Cc - Calcita (CaCO₃); C - Calcopirita (CuFeS₂); H - Hematita (Fe₂O₃); Mc - Microclina (KAlSi₃O₈); Mu - Muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁)(OH)₂); Or - Ortoclásio (KAlSi₃O₈); Q - Quartzo (SiO₂).

Figure 3. Diffractograms representative of the samples analyzed without any chemical treatment (WT). Legend: A - Albite (Na (AlSi₃O₂)); Cc - Calcite (CaCO₂); C - Chalcopyrite (CuFeS₂); H - Hematite (Fe₂O3); Mc - Microcline (KAlSi₃O₂); Mu - Muscovite (KAl₂ (AlSi₃O₁₀)(OH)₂); Or - Orthoclase (KAlSi₃O₂); Q - Quartz (SiO₂).

Tabela 2. Resultados acumulados de liberação de potássio e sódio após 504 horas de extração química pelos extratores Mehlich-1 (M) e ácido cítrico 2% (C).

Table 2. Accumulated results of potassium and sodium release after 504 hours of chemical extraction by Mehlich-1 (M) and 2% citric acid (C) extractors.

Amostra	Potássio (M)	Potássio (C)	Sódio (M)	Sódio (C)
Amostra		mg kg	-1	
WM	$221,66 \pm 43,67$ c	197,66 ± 56,67 d	$178,00 \pm 4,04$ c	$258,00 \pm 50,93$ d
PA	$1084,33 \pm 8,09$ b	$906,33 \pm 16,33$ c	$523,00 \pm 4,16$ b	$465,33 \pm 6,57$ c
DW	1669,33 ± 14,97 a	1244,00 ± 11,15 b	1145,00 ±8,02 a	$956,66 \pm 7,31b$
VB	1725,66 ± 36,29 a	$2753,00 \pm 1,53$ a	1128,00 ±22,11 a	1131,66 ± 8,76 a
F	555,83	1287,88	1538,79	242,135
Р	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
			1 1	

Médias seguidas por mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p < 0.05).

A cinética de liberação de potássio e sódio foi obtida por meio do ajuste dos gráficos ao modelo proposto pela Equação de Elovich (Tab. 3).

Na liberação de potássio (Fig. 4A e B), a extração por ácido cítrico 2% foi mais eficiente no resíduo VB, enquanto no tratamento por Mehlich-1, as extrações de potássio nos resíduos VB e DW apresentaram comportamento semelhante. A liberação de sódio é apresentada nas figuras 4C e 4D, onde nota-se que ambos extratores obtiveram desempenho semelhante, com destaque para os teores acumulados gerados pelos resíduos VB e DW. Em todos os

tratamentos, os resíduos PA e WM apresentaram o mesmo comportamento, com baixos teores extraídos de sódio e potássio.

A velocidade de liberação de potássio em função do tempo é muito alta desde as primeiras 24 horas e isso é notório para a amostra VB em todos os tipos de ácidos, seguido do resíduo DW. A amostra WM possui um mesmo acumulado em função do tempo, ou seja, não há liberação rápida do potássio para o ambiente, o que se justifica pela ausência de minerais que poderiam fornecer esse elemento como visto no padrão difratométrico. Tabela 3. Parâmetros da equação de Elovich para os diferentes resíduos e extratores Mehlich-1 (M) e ácido cítrico 2% (C). Table 3. Parameters of the Elovich equation for the different residues and Mehlich-1 (M) and citric acid 2% (C) extractors.

Amostra	Parâmetros	Potássio (M)	Potássio (C)	Sódio (M)	Sódio (C)
	а	-447,93	31,34	-470,53	-272,26
	b	334,37	192,22	240,82	183,6
WM	\mathbb{R}^2	0,9982	0,9859	0,77	0,7296
	$Y (mg kg^{-1})$	0,0022	0,0319	0,0021	0,0037
	$X (mg kg^{-1} h^{-1})$	215,4696	14451,0903	285,4344	137,6986
	а	-215,03	-187,7	-108,91	-65,84
	b	208,38	177,67	95,56	78,65
PA	\mathbb{R}^2	0,6795	0,9893	0,8951	0,8948
	$Y (mg kg^{-1})$	0,0047	0,0053	0,0092	0,0152
	$X (mg kg^{-1} h^{-1})$	80,7307	73,2212	45,2015	20,8523
	а	103,44	137,74	92,24	92,75
	b	20,61	10,24	12,84	23,75
DW	\mathbb{R}^2	0,9678	0,8628	0,8823	0,8994
	$Y (mg kg^{-1})$	0,0097	0,0073	0,0108	0,0108
	$X (mg kg^{-1} h^{-1})$	125,8229	147,5584	106,4219	119,6145
	а	33,96	-1089,05	32,6	24,44
	b	261,19	612,8	169,06	170,01
VB	\mathbb{R}^2	0,9781	0,9796	0,9465	0,9657
	Y (mg kg ⁻¹)	0,0294	0,0009	0,0307	0,0409
	$X (mg kg^{-1} h^{-1})$	74448,8647	632,9703	5821,9014	25664,0004

Significado dos parâmetros da Equação de Elovich: a (inclinação da reta em gráfico linear); b (intercepto da reta em gráfico linear); R² (coeficiente de determinação); Y (total sorvido no tempo t de equilíbrio inicial na etapa rápida da cinética de sorção); X (taxa de variação da sorção de acordo com o tempo t para a etapa lenta da cinética).



Figura 4. Cinética de liberação de potássio e sódio em diferentes vias de extração em função do tempo, ajustadas ao modelo proposto pela Equação de Elovich. (A) potássio extraído por ácido cítrico 2%; (B) potássio extraído por Mehlich-1; (C) sódio extraído por ácido cítrico 2% e (D) sódio extraído por Mehlich-1.

Figure 4. Kinetics of potassium and sodium release in different extraction pathways as a function of time, adjusted to the model proposed by the Elovich Equation. (A) potassium extracted by 2% citric acid; (B) potassium extracted by Mehlich-1; (C) sodium extracted by 2% citric acid and (D) sodium extracted by Mehlich-1.

Os padrões difratométricos gerados após as 504 horas de extração química pelos diferentes extratores foram semelhantes aos apresentados pelos resíduos PA (Fig. 5A), WM (Fig. 5B) e DW (Fig. 6A) sem nenhum tratamento químico associado. Já a amostra VB (Fig. 6B) apresentou padrões diferentes daquele observado no resíduo sem tratamento, destacando-se o padrão difratométrico gerado pelo tratamento com ácido cítrico 2% e Mehlich-1. Houve diminuição significativa da intensidade dos picos de praticamente toda a assembléia mineral, com destaque para os picos relacionados a albita, microclina, ortoclásio, calcita e hematita. Essa redução dos picos de intensidade dos difratogramas relacionados a amostras tratadas com os extratores ácidos observada decorre da liberação acumulada de potássio e sódio, que acarreta a diminuição da intensidade de picos difratométricos, em função de mudanças na estrutura cristalina dos minerais, principalmente microclina, ortoclásio e albita, fontes de potássio e sódio neste ensaio, respectivamente.

4 Discussão dos resultados

A quantidade de resíduos finos gerados pelo beneficiamento de rochas ornamentais é significativa. Embora a quantificação precisa dos volumes gerados seja um tanto divergente na literatura, González (2005) estima, em uma área produtiva da Espanha (O Porriño), a produção de mais de 300.000 m³ de resíduos por ano; enquanto, em Portugal, Oliveira (2005) relata que aproximadamente 3,5 milhões de m³ estão estocados em um único depósito da região (Aterro do Moinho). No Brasil, Buzzi (2008) calcula que a perda na serragem de um bloco de rocha é de guase 4 m³, ou seja, são produzidas cerca de 14,8 t de resíduo para cada bloco beneficiado. Esses números comprovam a necessidade de um sistema de gerenciamento eficaz desses resíduos, buscando transformá-los em insumos ou matérias-primas para aplicação em outros setores produtivos, como por exemplo na agricultura (Costa et al., 2010; Bertossi et al., 2012; Raymundo et al., 2013; Sivrikaya et al., 2013).

(e.g. Alexandre et al., 2010; Braga et al., 2010; Bertossi et al., 2012; Santos et al., 2013), os resíduos aqui estudados sofreram intensa cominuição durante o processo de serragem dos blocos rochosos, contribuindo para a geração de um resíduo com granulação muito fina. Esse fato é importante para a diminuição da área superficial das partículas, o que ajuda a liberação de elementos que anteriormente estavam fixos na estrutura cristalina dos minerais. De acordo com alguns autores (Theodoro et al., 2006; Cola & Simão, 2012; Brito et al., 2019), isso permite a disponibilidade de nutrientes para o solo de forma rápida, sem afetar o equilíbrio do meio ambiente.

Os resultados das extrações químicas realizadas nas amostras VB e DW evidenciaram que esses materiais são capazes de liberar potássio para o solo, em concentrações que chegam próximas às observadas por Neves et al. (2009), em testes que avaliam o gradiente de concentração de potássio em uma região fertilizada. Nessas amostras, estão presentes minerais que são fontes desse elemento, como também abordado por Manning (2010). Esses minerais são a microclina e o ortoclásio, que são feldspatos potássicos, além da muscovita, uma mica bastante comum em rochas ígneas silicáticas. Ao contrário, um material pobre nesses minerais, não permitirá a obtenção de teores consideráveis de potássio, conforme evidenciado nos resultados obtidos a partir do resíduo WM, gerado pela serragem de um quartzito.

Os teores de potássio liberados pela amostra VB atingiram concentrações cerca de 10 vezes maior do que o WM, o que pode ser atribuído ao maior teor de potássio total no primeiro tipo de resíduo (conforme análise por FRX – tabela 2). A extração com ácido cítrico 2% foi mais eficiente, já que esse extrator promove a formação de complexos orgânico-metálicos favorecendo a solubilização e, consequentemente, a liberação do potássio dos minerais fontes (Castilhos & Meurer, 2001; Machado et al., 2016). Importante observar que o VB apresentou também o maior valor de pH, o que permite supor que o meio corrosivo pode ter causado destruição de grãos, facilitando a liberação dos elementos de forma mais intensa. O pH elevado desse tipo de resíduo Assim como relatado em outros trabalhos é uma característica já descrita em vários



Figura 5. Comparativo entre padrões difratométricos exibidos pelos resíduos em diferentes condições experimentais. (A) Patagônia, (B) White Macaúbas; A - Albita (Na(AlSi₃O₂)); C - Calcopirita (CuFeS₂); Mu - Muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂); Q - Quartzo (SiO₂).

Figure 5. Comparison between diffractometric patterns exhibited by residues in different experimental conditions. (A) Patagônia, (B) White Macaúbas; A - Albite (Na(AlSi₃O₉)); C - Chalcopyrite (CuFeS₂); Mu - Muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂); Q - Quartz (SiO₂).

trabalhos que descrevem os efluentes de teares convencionais, onde ocorre adição de grandes volumes de cal durante a serragem dos blocos rochosos (Freitas *et al.*, 2009), junto à granalha de aço. A cal hidratada eleva os níveis de pH para valores que podem ser considerados perigosos, por sua corrosividade (Freitas *et al.*, 2012), mas esses valores sofrem rápido decaimento com o passar do tempo (Neves *et al.*, 2013).

Cabe ressaltar que nessas amostras também foi obtido um expressivo teor de sódio

associado, o que pode dificultar o emprego desses materiais de forma direta no solo, devido à possibilidade de possível salinização do solo, a depender das características do solo e demais íons no complexo sortivo.

Também é relevante a alta concentração de ferro na amostra VB, o que se deve à granalha de aço usada na serragem em tear convencional, cuja composição é de 97% em ferro (Alexandre *et al.*, 2010; Guarçoni & Fanton, 2011). O ferro em excesso pode provocar a formação de crostas



Figura 6. Comparativo entre padrões difratométricos exibidos pelos resíduos em diferentes condições experimentais. Legenda: (A) Dália White, (B) Verde Bahia; A - Albita (Na(AlSi₃O₃)); Cc - Calcita (CaCO₃); H - Hematita (Fe₂O₃); Mc -Microclina (KAlSi₃O₃); Mu - Muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂); Or - Ortoclásio (KAlSi₃O₈); Q - Quartzo (SiO₂). Figure 6. Comparison between diffractometric patterns exhibited by residues in different experimental conditions. Legend: (A) Dália White, (B) Verde Bahia; A - Albite (Na (AlSi₃O₈)); Cc - Calcite (CaCO₃); H - Hematite (Fe₂O₃); Mc - Microcline (KAlSi₃O₈); Mu - Muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂); Or - Orthoclase (KAlSi₃O₈); Q - Quartz (SiO₂).

lateríticas e, junto a esse elemento, pode haver também concentração de elementos como o Mn e outros metais potencialmente tóxicos.

Embora não tenha sido objeto de estudo nessa pesquisa, sempre será necessário avaliar a presença de metais pesados em resíduos, principalmente quando se pretende a aplicação no solo ou mesmo seu armazenamento para uso posterior. Alguns trabalhos já realizaram estudos nesse sentido, indicando resultados promissores pois, em condições de pH próximo à neutralidade, há imobilização desses elementos e não disponibilização para as plantas (Souza et al., 2019). Estudos realizados em áreas de mineração mostraram que houve imobilização de metais tóxicos com aplicação de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais, o que acontece em decorrência da neutralização do pH (Pérez-Sirvent et al., 2007).

5 Conclusões

Apenas os resíduos Verde Bahia (VB) e Dália White (DW) apresentam feldspatos potássicos em sua composição mineralógica, o que reflete nos altos valores de potássio liberado pelos extratores Mehlich-1 e ácido cítrico. A ausência de minerais potássicos no resíduo PA explica os baixos valores de potássio extraídos sob atuação dos extratores supracitados.

O meio extrator mais eficiente foi o ácido cítrico, sobretudo para as amostras VB e DW, em queforamobtidasaltasconcentraçõesdepotássio com alta taxa de liberação, comparativamente à solução Mehlich-1. Para as demais amostras, os resultados indicam que a liberação de potássio foi semelhante, independentemente do tratamento ácido empregado.

Os resultados mostram também que, provavelmente, cada rocha reage de forma diferenciada em função dos extratores, como também da composição mineralógica associada. Isto é, o rendimento da abertura da amostra varia em função não somente dos extratores utilizados, mas também das associações mineralógicas presentes em cada rocha. A velocidade de liberação de potássio e sódio está intrinsicamente associada à composição química total e mineralogia principal, bem como ao pH dos resíduos, que pode favorecer o ataque às estruturas cristalinas de minerais fontes.

A liberação expressiva de potássio a partir das amostras acima evidencia o potencial de seu uso na técnica de rochagem. Contudo, atenção deve ser dada à liberação de sódio, que ocorreu proporcionalmente ao potássio, e que poderia prejudicar as plantas cultivadas, a depender das caracteristica do solo e ambiente. Recomendase também o estudo da liberação de alumínio e metais-traços, que não foram enfocados nesse trabalho.

Agradecimentos. Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo - FAPES (processo nº 84322853) pelo financiamento dos trabalhos desenvolvidos por este grupo de pesquisa. Agradecem também a Bramagran Mármores e Granitos, que cedeu os materiais para estudo.

Referências

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. NBR ABNT 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 22p.
- Aguiar, L.L., Tonon, C.B., Nunes, E.K., Braga, A.C.A., Neves, M.A. & David, J.A.O. 2016. Mutagenetic potential of fine waste from dimension stone industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 125: 116-120.
- Alexandre, S.V.C., Adolf, H.H., Guilherme, K.D. & Marcelo, B.S. 2010. Uso do resíduo de granito oriundo da serraria e polimento como corretivo e fertilizante de solos agrícolas. *Geonomos*, 18(1): 23-27.
- Barbarick, K.A., Lai, T.M. & Eberl, D.D. 1990. Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium-zeolite) effects on sorghumsudangrass. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 911-916.
- Barrow, N.J. 1999. The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. *Australian Journal of Soil Research*, 37: 787-829.
- Bertossi, A.P.A., Neves, M.A., Cardoso, M.D.S.N., Almeida Prado, A.C. de, Damasceno, C.A. & Polidoro, J.C. 2012. Influência da utilização do resíduo fino de beneficiamento de rochas ornamentais silicáticas na qualidade do solo e da água. *Geociências*, 31(2): 185-195.
- Blott, S.J. & Pye, K. 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26: 1237-1248.
- Braga, F.S., Buzzi, D.C., Couto, M.C.L. & Lange, L.C. 2010. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 5(3): 237-244.
- Brito, R.S., Ferreira, J.B., Moreira, J.G.V.M., Morais, K.N.O. & Oliveira, S.S. 2019. Rochagem na Agricultura: Importância e Vantagens para adubação suplementar. South American Journal of Basic Education, Technical and Technological, 6(1): 528-540-540.
- Buzzi, D.C. 2008. Estudo de classificação e quantificação das lamas geradas no processo de beneficiamento de rochas ornamentais. Vitória, 365p. Dissertação de Mestrado,

Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo.

- Careddu, N. & Dino, G.A. 2016. Reuse of residual sludge from stone processing: differences and similarities between sludge coming from carbonate and silicate stones - Italian experiences. *Environmental Earth Sciences*, 75(1075): 1-9.
- Castilhos, R.M.V. & Meurer, E.J. 2001. Cinética de liberação de potássio em planossolo do Estado do Rio Grande Do Sul. *Ciência Rural*, 31(6): 979-983.
- Cola, G.P.A. & Simão, J.B.P. 2012. Rochagem como forma alternativa de suplementação de potássio na agricultura agroecológica. *Revista Verde*, 7(4): 15-27.
- Costa, A.S.V., Horn, A.H., Donagemma, G.K. & Silva, M.B. 2010. Uso do Resíduo de Granito Oriundo da Serraria e Polimento como Corretivo e Fertilizante de Solos Agrícolas. *Geonomos*, 18: 23-27.
- Delgado, J., Vázquez, A., Juncosa, R. & Barrientos, V. 2006. Geochemical assessment of the contaminant potential of granite fines produced during sawing and related processes associated to the dimension stone industry. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 24-27.
- Freitas, J.J.G., Raymundo, V. & Jesus, H.C. 2012. Características químicas dos resíduos de serragem segregados de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Geociências*, 42: 615-624.
- Freitas, J.J.G., Raymundo, V. & Jesus, H.C. 2009. A importância do monitoramento do pH em resíduos industriais de beneficiamento de minerais não-metálicos. *Cerâmica Industrial*, 14(2): 1-6.
- Gonzáles, A.M.V. 2005. *Modelización Geoquímica de los Serrines de Granito*. Coruña, 295 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña, Espanha.
- Guarçoni M.A. & Fanton, C.J. 2011. Resíduo de beneficiamento do granito como fertilizante alternativo na cultura do café. *Revista Ciência Agronômica*, 42(1): 16-26.

Harley, A.D. & Gilkes, R.J. 2000. Factors influencing

the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56(1): 11-36.

- Jabbour, A.B.L.S., Jabbour, C.J.C., Sarkis, J. & Govindan, K. 2014. Brazil's new national policy on solid waste: challenges and opportunities. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16: 7-9.
- Leonardos, O.H., Kronberg, B.I. & Fyfe, W.S. 1976. Rochagem: método de aumento de fertilidade em solos lixiviados e arenosos. *In:* CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 19., 1976, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto, SBG, v. 1, p. 137-145.
- Machado, R.V., Andrade, F.V., Passos, R.R., Ribeiro, R.C.C. & Mesquita, L.F. 2016. Characterization of Ornamental Rock Residue and Potassium Liberation Via Organic Acid Application. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 40: 1-13.
- Manning, D.A.C. 2010. Mineral sources of potassium for plant nutrition: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30(2): 81-294.
- Marchi, C.M.D.F. 2011. Cenário mundial dos resíduos sólidos e o comportamento corporativo brasileiro frente à logística reversa. *PG&C- Perspectivas em gestão & conhecimento*, 1(2): 118-135.
- Moreira, J.M.S., Freire, M.N. & Holanda, J.N.F. 2003. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 49: 262-267.
- Neves, L.S., Ernani, P.R. & Simonete, M.A. 2009. Mobilidade de potássio em solos decorrente da adição de doses de cloreto de potássio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33: 25-32.
- Neves, M.A., Nadai, C.P.D., Fonseca, A.B., Prado, A.C.A., Giannotti, J.G. & Raymundo, V. 2013. pH e umidade dos resíduos finos de beneficiamento de rochas ornamentais. *Revista Escola de Minas*, 66: 239-244.
- Nunes, J.M.G., Kautzmann, R.M. & Oliveira, C. 2014. Evaluation of the natural fertilizing potential of basalt dust wastes from the mining district of Nova Prata (Brazil). *Journal of Cleaner Production*, 84: 649-656.

- Oliveira, I.C.A. As Lamas Resultantes da Indústria Transformadora das Rochas Ornamentais – Recuperação Paisagística de um Aterro Superficial de Lamas em Pêro Pinheiro (Sintra). Lisboa, 60p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Arquitetura Paisagista, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Panalytical, B.V. 2004. X'Pert High Score Plus version 2.0.1. Netherlands, Almelo, 1 CD-ROM.
- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Marimón, J.
 & Bech, J. 2007. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: toxicological evaluation. *Environment International*, 33: 502–504.
- Piza, P.A.T., França, S.C.A., Bertolino, L.C., Silva, A.D.A.S. & Sampaio, J.A. 2011. Verdete da região de Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. *Geociências*, 30(3): 345-356.
- Prezotti, L.C., Gomes, J.A., Dadalto, G.G. & Oliveira, J.A. 2007. *Manual de Recomendação de Calagem e Adubação para o Estado do Espírito Santo – 5ª aproximação*. Vitória, SEEA/INCAPER/CEDAGRO, 289 p.
- Ramos, C.G., Querol, X., Oliveira, L.M.S., Pires, K., Kautzmann, R.M. & Oliveira, L.F.S. 2015. A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer. *Science of the Total Environment*, 512: 371–380.
- Ramos, C.G., Querol, X., Dalmora, A.C., Pires, K.C.J., Schneider, I.A.H., Oliveira, L.F.S. & Kautzmann, R.M. 2017. Evaluation of the potential of volcanic rock waste from southern Brazil as a natural soil fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 142(4): 2700-2706.
- Raymundo, V., Neves, M.A., Cardoso, M.S.N., Bregonci, I.S., Lima, J.S.S. & Fonseca, A.B. 2013. Resíduos de serragem de mármores como corretivo de acidez de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 17(1): 47-53.
- Reis, D.N. dos, Van Straaten, P., Furtini Neto, A.E., Bittar, S.M.B. & Curi, N. 2016. Extractant efficiency in the solubilization of alternative sources of potassium. Acta Scientiarum. *Agronomy*, 38(3): 397-406.

- Resende, A.V., Machado, C.T., Martins, E. de S., Sena, M.C. de, Nascimento, M.T. do, Silva, L. de C.R. & Linhares, N.W. 2006a. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. *Espaço & Geografia*, 9(1): 135-161.
- Resende. A.V., Martins, E.S., Sena, M.C., Machado, C.T.T., Kinpara, D.I. & Oliveira Filho, E.C. 2006b. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas "in natura" na agricultura brasileira. *Espaço & Geografia*, 9(1): 17-40.
- Ribeiro, L.S., Santos, A.R. dos, Souza, L.F. da S. & Souza, J.S. 2010. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34(3): 891-897.
- Santos, M.M.A., Destefani, A.Z. & Holanda, J.N.F. 2013. Caracterização de resíduos de rochas ornamentais provenientes de diferentes processos de corte e beneficiamento. *Revista Matéria*, 18(4): 1442-1450.
- Sardou Filho, R., Matos, G.M.M., Mendes, V.A. & Iza, E.R.H.F. 2013. Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo: Projeto geologia e recursos naturais do Espírito Santo. Brasília, CPRM, 358 p.
- Sivrikaya, O., Kyildi, K.R. & Karaca, Z. 2014. Recycling waste from natural stone processing plants to stabilise clayey soil. *Environmental Earth Sciences*, 71: 4397-4407.
- Silva, E.A., Cassiolato, A.M.R., Maltoni, K.L. & Scabora, M.H. 2008. Efeitos da rochagem e de resíduos orgânicos sobre aspectos químicos e microbiológicos de um subsolo exposto e sobre o crescimento de Astronium fraxinifolium Schott. *Revista Árvore*, 32(2): 323-333.
- Silva, D.R.G., Marchi, G., Spehar, C.R., Guilherme, L.R.G., Rein, T.A., Soares, D.A. & Ávila, F.W. 2012. Characterization and nutrient release from silicate rocks and influence on chemical changes in soil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 36: 951-962.
- Souza, M.E.P.; Cardoso, I.M.; Caralho, A.M.X.; Lopes, A.P. & Jucksch, I. 2019. Gneiss and steatite vermicomposted with organic residues: release of nutrients and heavy metals. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8: 233–240.

- Theodoro, S.H. & Leonardos, O.H. 2006. The use of rocks to improve family agriculture in Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(4): 721-730.
- Theodoro, S.H., Leonardos, O., Rocha, E.L. & Rego, K.G. 2006. Experiências de uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. *Espaço & Geografia*, 9(2): 263-292.
- Theodoro, S.H., Tchouankoue, J.P., Gonçalves, A.O., Leonardos, O. & Harper, J. 2013. A Importância de uma Rede Tecnológica de Rochagem para a Sustentabilidade em Países Tropicais. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 5(6): 1390-1407.
- Toscani, R.D.S. & Campos, J.E.G. 2017. Uso de pó de basalto e rocha fosfatada como remineralizadores em solos intensamente intemperizados. *Revista Geociências*, 36(2): 259-274.
- Van Straaten, P. 2006. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(40): 731-747.
- Von Wilpert, K. & Lukes, M. 2003. Ecochemical effects of phonolite rock powder, dolomite and potassium sulphate in a spruce stand on an acidified glacial loam. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 65: 115–127.